Vorlesungsskript

## Einführung in die Plasmaphysik II: Niedertemperaturplasmen

Wintersemester 2022/23

Ruhr-Universität Bochum

A. von Keudell V. Schulz-von der Gathen

3. Februar 2023

### Vorwort

Diese Notizen sind aus der Vorlesung 'Einführung in Plasmaphysik II: Niedertemperaturplasmen' in dem Wintersemester 2010/11 und nachfolgenden Semestern entstanden. Als wesentliche Quellen wurden die Bücher von Liebermann und Lichtenberg (*Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*), Reece Roth (*Plasma Processing*), Y. Raizer (*Gas Discharge Physics* und *RF Plasmas*), A. Fridman (*Plasma Physics and Engineering, Plasma Chemistry*), K. Wiesemann (*Gaselektronik*), A. Piel (*Plasma physics*) verwendet. Zudem wurde auch einiges aus Veröffentlichungen zusammengetragen, was dann jeweils als Fußnote zitiert wurde. Diese Notizen sollen und können natürlich diese Bücher und Quellen nicht ersetzen und verstehen sich als Ergänzung.

Mein Dank gilt Tim Baloniak für das Korrekturlesen.

Achim von Keudell, 2011

Die hier vorliegende Version enthält Modifikationen und Korrekturen aus dem Wintersemester 2020/21, sowie einen Fragenkatalog als Anhang. Weiterhin wurde nun ein Kapitel zur Plasmachemie hinzugefügt. Insbesondere danke ich Herrn Maik Budde für ein sorgfältiges Korrekturlesen.

V. Schulz-von der Gathen, 2020

Im Wintersemester 2022/23 wurden zu den unterschiedlichen Plasmaphänomenen Animationen/Visualisierungen ergänzt, die als Link zu Youtube im Skript eingebettet sind (ansonsten direkt unter https://www.youtube.com/@AchimvonKeudell). Der zugrunde liegende Python-Code befindet sich bei https://github.com/AchimVonKeudell/ PhysicsVisualisations.

A. von Keudell, 2023

# Inhaltsverzeichnis

1	$\mathbf{Ein}$	leitung		7		
	1.1	Defini	tionen	7		
	1.2	Metho	ethoden der Energieeinkopplung			
	1.3	Übersicht über die Entladungstypen				
		1.3.1	Hochdruck	3		
		1.3.2	Atmosphärendruck	3		
		1.3.3	Niederdruck	)		
2	Zün	dung	22	2		
	2.1	Anreg	ung und Transport	2		
		2.1.1	Stoßprozesse	5		
		2.1.2	Transport im Fluidbild	3		
		2.1.3	Transport im kinetischen Bild	7		
	2.2	Zündu	ng eines Plasmas bei Niederdruck	1		
		2.2.1	Die Townsendentladung 31	1		
			2.2.1.1 Externe Ionisationsquellen	1		
			2.2.1.2 Stromverstärkung	3		
			2.2.1.3 Sekundäreffekte	7		
		2.2.2	Zündung einer DC-Entladung 42	2		
		2.2.3	Zündung einer RF-Entladung 47	7		
			2.2.3.1 Mittlere Energie eines Elektrons im RF-Feld . 47	7		
			2.2.3.2 Diffusionsbestimmte Zündung	)		
			2.2.3.3 Driftbestimmte Zündung	3		
	2.3	Zündu	ıng bei höheren Drücken	3		
		2.3.1	Streamer-Mechanismus	3		
		2.3.2	Modell eines Streamers	)		
	2.4	Beispi	el - Zündphänomene in der Atmosphäre 65	5		
3	Plas	smagle	ichgewicht 67	7		
	3.1	Plasm	$arandschicht \dots \dots$	7		
		3.1.1	Raumladungszone	7		

		3.1.1.1	Raumladungszone einer Ionenrandschicht	69
		3.1.1.2	Raumladungszone mit mehreren Ionensorten .	76
		3.1.1.3	Raumladungszone für Ionen mit einer Vertei-	
			lungsfunktion $f(v)$	78
		3.1.1.4	Raumladungszone eines elektronegativen	
			Plasmas	78
		3.1.1.5	Doppelschichten	82
		3.1.1.6	Einflüsse der Geometrie	85
	3.1.2	Randsch	ichten mit angelegter Spannung	87
		3.1.2.1	Matrix-Schicht	87
		3.1.2.2	Child-Langmuir-Schicht	89
		3.1.2.3	Stoßbestimmte Randschicht	91
		3.1.2.4	Energieverteilung der auftreffenden Ionen	94
		3.1.2.5	Randschichten in Hochfrequenzplasmen	95
3.2	Heizun	ig eines P	'lasmas	102
	3.2.1	Allgemei	ines	102
	3.2.2	Ohmsche	e Heizung	103
	3.2.3	Stochast	ische Heizung	105
		3.2.3.1	Experimentelle Evidenz	105
		3.2.3.2	Reflektion der Elektronen an oszillierenden	
			Randschichten	107
		3.2.3.3	Randschicht mit homogenem Ionendichteprofil	109
		3.2.3.4	Randschicht mit inhomogenem Ionendichte-	
			profil	111
		3.2.3.5	Heizung per Plasmaserienresonanz bzw.	
			höheren Harmonischen der Anregungsfrequenz	: 117
	3.2.4	Wellenhe	eizungen	125
		3.2.4.1	Allgemeines	125
		3.2.4.2	Wellen in magnetisierten Plasmen	126
		3.2.4.3	Absorbierte Leistung über die Wellenheizung	129
3.3	Globale Modelle			
	3.3.1	Elektrop	ositives Plasma	135
		3.3.1.1	Homogenes Dichteprofil	135
		3.3.1.2	Inhomogenes Dichteprofil	136
		3.3.1.3	Dissoziation	138
	3.3.2	Elektron	egatives Plasma	139
		3.3.2.1	Bilanzgleichungen	139
		3.3.2.2	Teilchendichten	141
		3.3.2.3	Modell eines elektronegativen Plasmas $\ . \ . \ .$	146
		3.3.2.4	Randbereich eines elektronegativen Plasmas .	148
	3.3.3	Gepulste	e Plasmen	149

INHALTSVERZEICHNIS

4	Plas	smache	emie	153
	4.1	Reakti	ionsgleichgewicht	153
		4.1.1	Thermodynamik chemischer Reaktionen	153
		4.1.2	Thermodynamik am Beispiel eines idealen Gases	155
		4.1.3	Reaktionsgleichgewichte	159
			4.1.3.1 Energiebilanz	159
			4.1.3.2 Richtung der chemischen Reaktion	161
		4.1.4	Das chemische Gleichgewicht in einem System mit	
			mehreren Phasen	161
	4.2	Reakti	ionskinetik	163
		4.2.1	Ratenkonstanten	163
		4.2.2	Wirkungsquerschnitte, freie Weglänge, Stoßfrequenz	167
		4.2.3	Der Stoßprozeß	168
		4.2.4	Stoßprozesse von Molekülen	179
			4.2.4.1 Die Molekülbindung	179
			4.2.4.2 Elektronen Stoßprozesse mit Molekülen	184
			4.2.4.3 Stoßprozesse von Molekülen untereinander	190
-	<b>N</b> .T.•			100
9			lickplasmen	100
	0.1	DC-PI		198
		5.1.1 5.1.9	Zonen einer DC-Entladung	198
		5.1.2 5.1.2	Kennlinie einer DC-Entladung	200
		5.1.3	Instabilitaten einer Entladung	207
		5.1.4	Hohlkathodenplasma	210
		5.1.5	Magnetronplasmen	213
			5.1.5.1 Elektronen-Einschluss	213
			5.1.5.2 Hysteres beim Magnetron Sputtering	217
			5.1.5.3 Deposition von isolierenden Schichten	
			Bipolar-Sputtering, Dual Magnetron Sputte-	
			ring, Dual Anode Sputtering	222
			5.1.5.4 High Power Pulsed Magnetron Sputtering	
	-	<b>T</b> 7	$(\text{HPPMS}) \dots \dots$	225
	5.2	Kapaz	itiv gekoppelte Plasmen (CCP)	229
		5.2.1	Strom-Spannungs-Charakteristik	229
		5.2.2	Absorbierte Leistung einer RF-Entladung	235
			5.2.2.1 Leistungsskalierung	235
			5.2.2.2 $\alpha$ -, $\gamma$ und $\Omega$ -Modus eines RF-Plasmas	237
		5.2.3	Geometrie einer RF-Entladung	239
		5.2.4	Impedanz-Anpassung	243
		5.2.5	Multifrequenz-Entladungen	245
			5.2.5.1 Plasmaheizung	245

			5.2.5.2 Stehende Wellen, Skineffekt	,
			5.2.5.3 Elektrische Asymmetrie	-
	5.3	Induk	tiv gekoppelte RF-Entladungen	j
		5.3.1	Plasmaquellen	j
		5.3.2	Plasmaheizung	)
			5.3.2.1 E- und H-Modus	)
			5.3.2.2 Stochastische Heizung in ICP	)
		5.3.3	EH-Hysterese und	
			Instabilitäten in ICP	Ł
			5.3.3.1 Nichtlinearität der absorbierten Leistung 266	j
			5.3.3.2 Nichtlinearität der Verlustleistung 267	7
	5.4	Mikro	wellenplasmen $\ldots \ldots 270$	)
		5.4.1	Erzeugung von Mikrowellenstrahlung	)
		5.4.2	Mikrowellen-Reaktoren	2
		5.4.3	Oberflächenwellenplasmen	Ł
			5.4.3.1 Wellenausbreitung $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 274$	F
			$5.4.3.2$ Plasmagleichgewicht $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 276$	j
	5.5	Magne	etisierte Plasmen	)
		5.5.1	Allgemeines	)
		5.5.2	Elektron-Zyklotron-Resonanz-Plasmen (ECR) 282	)
			$5.5.2.1  \text{Heizung}  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  282$	2
			5.5.2.2 Technische Realisierung von ECR-Plasmen 284	Ł
		5.5.3	Helikon-Plasmen	,
6	Nic	ht the	rmische	
	Atn	nosphä	irendruckplasmen 289	)
	6.1	Stream	ner-zu-Bogen Übergang	)
	6.2	Koron	aentladungen $\ldots \ldots 291$	
		6.2.1	Positive und negative Korona	
		6.2.2	Strom-Spannungs-Charakteristik	
			einer Koronaentladung	j
		6.2.3	Gepulste Koronaentladung	;
		6.2.4	Instabilitäten einer Koronaentladung	)
	6.3	Dielek	trisch behinderte Entladung	
		6.3.1	Filamentierte Entladung	
		6.3.2	Anwendungen von Barrierenentladungen	;
		6.3.3	Homogene Barrierenentladung	t
			$6.3.3.1  \text{Memory-Effekt}  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  $	,
	0.4	ъ	$0.3.3.2$ Pendelettekt $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 315$	,
	6.4	Beispi	ele von Mikroplasmen	,
		6.4.1	Atmospharendruck-Plasmajets	

		6.4.1.1 Parallel-field Plasmajets	19	
		6.4.1.2 Crossed-field Plasmajets	21	
		6.4.2 Mikrokavitäten-Plasmaarrays	22	
7	Plas	smen in Kontakt mit Flüssigkeiten 32	27	
	7.1	Einleitung	27	
	7.2	Klassifikation und Konfiguration	29	
	7.3	Direkte Flüssigkeitsentladungen		
	7.4	Gasphasen-Plasmen in Kontakt mit Flüssigkeiten	31	
	7.5	Multiphasen Plasmen	32	
		7.5.1 Entladungen mit dispergierter Flüssigkeit - Aerosol		
		Plasmen	32	
		7.5.2 Entladungen in Bläschen und Schäumen	33	
	7.6	Transport der Spezies am Gas-Flüssigkeitsübergang 35	33	
	7.7	Plasmen in Flüssigkeiten	35	
8 Thermische Plasmen			37	
	8.1	Plasmagleichgewicht	37	
	8.2	Anwendungen von thermischen Plasmen	41	
$\mathbf{Li}$	terat	ur 34	13	
$\mathbf{A}$	A Fragenkatalog			

# Kapitel 1

# Einleitung

### 1.1 Definitionen

Plasmen lassen sich generell in **Niedertemperaturplasmen** und **Hochtemperaturplasmen** einteilen. Hochtemperaturplasmen, bei denen Ionen und Elektronen sehr hohe Temperaturen erreichen sind vollionisiert und werden in der Fusionsfoschung untersucht. Im Gegensatz dazu sind Niedertemperaturplasmen oft nur teilweise ionisiert. Die Schwerteilchen wie Ionen und Neutrale haben bei niedrigen Drücken Temperaturen nahe der Raumtemperatur, während nur die Elektronen hohe Energien besitzen wie sie zur Ionisation und Dissoziation notwendig sind. Bei niedrigen Drücken sowie der Schwerteilchen untereinander. Erst bei hohen Drücken gleichen sich die Temperaturen der Teilchen an und es bildet sich ein globales thermisches Gleichgewicht aus.

Die Angabe einer Temperatur ist gleich bedeutend mit dem Vorliegen einer **Maxwellverteilung** der Teilchen, wie sie in Abb. 1.1 gezeigt ist. Die Maxwellverteilung stellt sich für ein System erst dann ein, wenn die Stöße effizient für eine Gleichverteilung der Energie sorgen können. Abweichungen von dieser Maxwellverteilung beobachtet man insbesondere bei hohen Elektronenenergien, bei denen entweder Ionisationsprozesse oder Dissoziationsprozesse für eine Verarmung an energetischen Elektronen sorgen oder Heizprozesse explizit Elektronen höherer Energie erzeugen. Generell kann man sagen, dass eine Maxwellverteilung in Niederdruckplasmen selten vorliegt und man den Temperaturbegriff nur für eine enges Energiefenster (z.B. Maxwellverteilung mit zwei Anregungstemperaturen) oder nur für bestimmte Anregungen verwendet (Rotationstemperaturen, Vibrationstemperaturen).

Wie eingangs erwähnt ändert sich das lokale zum globalen thermischen



Abbildung 1.1: Verteilungsfunktion der Elektronen in Niedertemperaturplasmen.

Gleichgewicht, wenn man den Druck erhöht. Betrachtet man ein Plasma bei konstanter Leistungseinkopplung pro Teilchen, so beobachtet man mit steigendem Druck, dass sich die Temperatur der Elektronen erniedrigt, während die Temperatur der Ionen sich erhöht. D.h die Temperaturen gleichen sich an. Bei Atmosphärendruck erreicht man schließlich globales thermisches Gleichgewicht. Erhöht man weiter den Druck so steigt die Temperatur leicht an, da jetzt die Verluste durch Diffusion in dem definierten Plasmavolumen geringer werden. Dies ist in Abb. 1.2 veranschaulicht.



Abbildung 1.2: Abhängigkeit der Temperatur der Teilchen vom Druck in der Entladung.

Niedertemperaturplasmen können in unterschiedlichen Arten vorliegen,

die sich hinsichtlich der Ladungsträgerdichten, der Strom-Spannungs-Charakteristik und der Temperaturen deutlich unterscheiden. Dies lässt sich am besten an Hand der Kennlinie eines Gleichstromplasmas illustrieren, wie sie in Abb. 1.3 gezeigt ist. Bei eingestelltem Strom stellt sich die Spannung, die an einen Gasspalt angelegt wird, wie folgt ein:



Abbildung 1.3: Kennlinie einer Gleichspannungsentladung.

- (Bereich 1 in Abb. 1.3, **Townsendentladung**) Durch eine externe Quelle werden Ladungsträger erzeugt. Mit zunehmender Spannung können alle aufgesammelt werden und der Strom steigt.
- (Bereich 2 in Abb. 1.3, **Townsendentladung**) Alle durch eine externe Quelle erzeugten Ladungsträger werden aufgesammelt und ein weiteres Erhöhen der Spannung bewirkt keine Stromänderung.
- (Bereich 3 in Abb. 1.3, **Townsendentladung**) Die Beschleunigung der Ladungsträger zwischen zwei Stößen wird so groß, dass Ionisation stattfinden kann und sich eine Lawine ausbildet. Es kommt zu einer Vervielfältigung der Elektronen und der Strom kann weiter steigen.
- (Punkt 4 in Abb. 1.3, **Zündung**) Ab einem bestimmten Punkt steigt die Erzeugung von Sekundärelektronen an der Kathode so stark an, dass keine äußere Quelle mehr notwendig ist um die ersten Elektronen der Lawine zu erzeugen. Ab diesem Punkt zündet die Entladung und sie wird eine selbstständige Entladung.
- (Bereich 5 in Abb. 1.3, **normale Glimmentladung**) Eine normale Glimmentladung brennt zwischen den Elektroden bei der die Spannung

konstant bleibt bei einer Variation des Stromes. Mit der Stromzunahme vergrößert sich der mit Plasma gefüllte Bereich zwischen den Elektroden bei konstanter Stromdichte.

- (Bereich 6 in Abb. 1.3, **anomale Glimmentladung**) Ab einem bestimmten Punkt ist die Elektrode ganz ausgefüllt und ein weiterer Stromanstieg kann nur durch eine Vergrößerung der Spannung erfolgen. Nachdem Randschichtspannung und Strom wie  $j \propto V^{3/2}$  skaliert, muss die Spannung ansteigen, damit ein größerer Strom fließen kann. Man spricht von einer anomalen Glimmentladung.
- Punkt 7 in Abb. 1.3, Übergang zum Bogen) Ab einem bestimmten Punkt wird der Strom so groß, dass ein makroskopisches Aufheizen der Elektrode stattfindet und die Elektronen über thermische Emission erzeugt werden. Der Übergang zu einem Bogen findet statt.
- (Bereich 8 in Abb. 1.3, **Bogen**) Die Spannung sinkt mit zunehmendem Strom, da die Leitfähigkeit des Plasmas sich erhöht.

## 1.2 Methoden der Energieeinkopplung

Niedertemperaturplasmen besitzen vielfältige Anwendungen bei denen eine Entladung bei unterschiedlichen Drücken und Geometrien für die Lichterzeugung, Beschichtung, Ätzen oder Funktionalisierung genutzt wird. Zur Erzeugung dieser Plasmen existieren sehr unterschiedliche Methoden, die sich hinsichtlich der Art der Energieeinkopplung deutlich unterscheiden, wie im folgenden diskutiert wird.

Energie wird durch die Einstrahlung elektrischer Felder in ein Plasma eingekoppelt. In diesen Feldern werden die Elektronen beschleunigt:

$$E = E_0 e^{i\omega_{\rm rf}t} \tag{1.1}$$

Die Effizienz der Energieeinkopplung lässt sich anhand dreier wesentlicher Kriterien beurteilen:

• Einschluss:

Der Einschluss bestimmt wesentlich die Effizienz der Energieeinkopplung, da zum Beispiel eine Vermeidung von Verlusten bzw. eine Isolierung der Umgebung von dem Plasma höhere Plasmadichten und Temperaturen erlaubt. Wichtige Parameter sind hier der Druck und ein eventuelles zusätzliches Magnetfeld: bei höheren Drücken erleiden die Teilchen Stöße und ihr Transport zu den Rändern des Plasmas ist behindert; bei der Überlagerung mit einem Magnetfeld sind die Teilchen an ihre Gyrationsbahnen gebunden. Nur durch Stoßprozesse kann Transport senkrecht zum Magnetfeld stattfinden. Überlagert man zum Beispiel ein Magnetfeld einer Entladung parallel zu einer Oberfläche so wird der Transport zu dieser Oberfläche stark unterbunden.

• Resonantes Heizen:

Die Effizienz kann noch weiter erhöht werden, wenn resonant geheizt wird. Beim resonanten Heizen macht man sich am einfachsten die Zyklotronbewegung zunutze. Ein Elektron durchläuft eine Kreisbahn mit dem **Gyrationsradius**  $r_{\rm L}$ :

$$r_{\rm L} = \frac{m_{\rm e} v_{\perp}}{eB} \tag{1.2}$$

mit einer Umlauffrequenz, der so genannten Zyklotronfrequenz:

$$\omega_{\rm c} = \frac{eB}{m_{\rm e}} \tag{1.3}$$

bzw.

$$f_{\rm c} = 2.8B[\times 10^{-4} {\rm T}][{\rm MHz}]$$
 (1.4)

Damit resonant geheizt werden kann, muss allerdings die Bahnbewegung gegeben durch  $r_{\rm L}$  bzw. den Umfang  $2\pi r_{\rm L}$  kleiner als die freie Weglänge  $\lambda_{\rm m}$  sein:

$$\lambda_{\rm m} = \frac{1}{n_{\rm g}\sigma_{\rm m}} \tag{1.5}$$

mit  $n_{\rm g}$  der Neutralgasdichte und  $\sigma_{\rm m}$  dem Wirkungsquerschnitt für Stöße. Man erkennt, dass insbesondere bei hohen Drücken der Gyrationsradius sehr klein werden muss, was sehr hohe Magnetfelder zur Folge hätte. Diese hohen Magnetfelder bedingen eine hohe Frequenz des elektrischen Wechselfeldes, um die Resonanz zu treffen. Diese Verhältnisse sind aus ökonomischen Gründen sehr ungünstig zu realisieren. Bei Niederdruckplasmen mit Drücken von wenigen Pa sind Magnetfelder von ca. 100 mT notwendig, um bei Frequenzen im Bereich von GHz resonant heizen zu können. Diese Methoden sind sowohl was das Magnetfeld betrifft als auch die GHz-Strahlung sehr aufwändig. Resonantes Heizen bei niedrigeren Magnetfeldern bzw. anregenden Frequenzen kann auch durch makroskopische Plasmaschwingungen realisiert werden, wie zum Beispiel bei **Helikonplasmen**. Diese Plasmen sind aber sehr empfindlich hinsichtlich der Abstimmung dieser Resonanz.

• Heizvolumen:

Die Einkopplung in den Rezipienten kann allerdings auch bedingen, dass nur in einem kleinen Bereich des Volumens Leistung absorbiert wird, da das Plasma als Dielektrikum die eingekoppelte Leistung zu stark absorbiert und zum Beispiel nur in einem Randbereich geheizt wird.



Abbildung 1.4: Eine elektromagnetische Welle dringt in der Größenordnung der Wellenlänge in eine Plasma ein.

Die Eindringtiefe eines elektrischen Wechselfeldes ist typischerweise von der Größenordnung der Wellenlänge (siehe Abb. 1.4). Bei gegebener Frequenz ergibt dies:

$$\lambda_{\text{Vakuum}} = \frac{c}{f} \tag{1.6}$$

mit c der Lichtgeschwindigkeit und f der Frequenz  $(2\pi f = \omega)$ . Bei einer Frequenz von MHz ergäbe dies eine Wellenlänge von 300 Metern bzw. bei einer Frequenz im Bereich von GHz eine Wellenlänge von 30 cm. Allerdings gilt es zu berücksichtigen, dass die Wellenlänge im Plasma sehr viel kleiner sein kann, wenn man den Brechungsindex betrachtet:

$$\tilde{n} = \sqrt{1 - \frac{\omega_{\rm p}^2}{\omega_{\rm rf}^2}} \tag{1.7}$$

Man erkennt, dass gerade wenn die Frequenz  $\omega_{\rm rf}$  sehr viel kleiner als die Plasmafrequenz  $\omega_{\rm p}$  ist, der Brechungsindex wird rein imaginär und die

Eindringtiefe der Welle in das Plasma sehr klein. In allgemeinen Fall muss man in Gl. ?? noch die Stoßfrequenz berücksichtigen wodurch der Brechungsindex auch einen Realteil besitzt. Auch dies führt zu einer Verkürzung der Wellenlänge im Plasma. Für den Fall der MHz getriebenen Entladungen liegt diese Wellenlänge bzw. Eindringtiefe im Bereich von mehreren Zentimetern.

Die Plasmafrequenz der Elektronen und der Ionen ist:

$$\omega_{\rm pe} = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_{\rm e}}} \qquad \omega_{\rm pi} = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 M}}$$
(1.8)

bzw.

$$f_{\rm pe} = 9000 \sqrt{n_{\rm e} [{\rm cm}^{-3}]} [{\rm Hz}]$$
 (1.9)

Die Möglichkeiten der Energieeinkopplung und deren Effizienz lässt sich jetzt für Plasmen diskutieren, die mit unterschiedlicher Anregungsfrequenz des elektrischen Feldes erzeugt werden.

• DC-...kHz- $Entladungen (\omega_{rf} < \omega_{pi} < \omega_{pe})$ 

Entladungen, die mit Gleichstrom bzw. mit Wechselspannungen bis zu kHz betrieben werden, verhalten sich gleichartig, da die Anregungsfrequenzen geringer als die Plasmafrequenz der Ionen und der Elektronen ist. D.h. Elektronen sowie Ionen können dem elektrischen Feld folgen. In diesen Entladungen erfolgt ein DC-Stromfluss durch die Elektroden hindurch, was bedeutet, dass für die Ladungsträgererhaltung auch Elektronen über Sekundäreffekte erzeugt werden müssen.

Dieser Stromfluss ist aber gleichzeitig eine Begrenzung der Einsetzbarkeit dieser Plasmen, da bei isolierenden Oberflächen es zu Aufladungen kommt, die zu Bögen (bzw. Arcing) führen. Dies lässt sich nur vermeiden indem man die Polung der Entladung zeitweise verändert und so die aufgebrachte Ladung wieder kompensiert. Bei sehr hohen Strömen durch die Elektroden kann auch thermische Emission auftreten und man bekommt ein Bogenplasma.

Resonantes Heizen ist bei diese Frequenzen in der Regel nicht möglich, da die Gyrationsradien viel größer als die freie Weglängen werden. Allerdings können zusätzliche Magnetfelder den Einschluss verbessern und so die Effizienz des Heizens erhöhen.



Abbildung 1.5: Gleichstromentladung mit und ohne isolierende Elektrode.

DC-, bzw. kHz-Plasmen haben ein großes Anwendungsfeld, da die elektrische Leistungsversorgung bei sehr großen technischen Plasmen auf diese Art und Weise kostengünstig zur Verfügung gestellt werden kann. Die Spannungen liegen typischerweise im Bereich von kV.

• MHz-Entladungen ( $\omega_{\rm pi} < \omega_{\rm rf} < \omega_{\rm pe}$ )

Bei Entladungen, die im Bereich MHz betrieben werden, ist die Anregungsfrequenz größer als die Plasmafrequenz der Ionen aber kleiner als die Plasmafrequenz der Elektronen. D.h die Ionen können den Feldoszillationen in erster Näherung nicht mehr folgen. Die Wellenlänge der Strahlung liegt im Bereich von Zentimeter bis Metern im Plasma, da insbesondere der Brechungsindex sehr groß ist.

Diese Plasmen werden in der Regel durch den Verschiebungsstrom geheizt, bzw. durch die so genannte stochastische Heizung bei der Elektronen in periodisch sich ändernden räumlich veränderlichen elektrischen Feldern geheizt werden.

Durch das Heizen per Verschiebungsstrom kann man auch Leistung über isolierende Flächen einkoppeln. Nachdem so der Nettostrom zur Oberfläche verschwindet, vermeidet man Aufladungseffekte. Die Spannungen liegen im Bereich von mehreren 100 V bis kV. Ein resonantes Heizen ist in der Regel auch hier noch nicht möglich. Ausnahme bilden kollektive Anregungen des ganzen Plasmas, wie zum Beispiel bei Helikonplasmen. Dies sind allerdings Spezialfälle.

• GHz-Entladungen ( $\omega_{\rm pi} < \omega_{\rm rf} \approx \omega_{\rm pe}$ )



Abbildung 1.6: MHz-Entladung.

Wie schon bei den MHz-Entladung können Ionen nicht mehr dem Feld folgen. Nachdem die Plasmafrequenz für typische Elektronendichten auch im Bereich GHz liegt, wird der Brechungsindex 1.7 ungefähr 1. Zum Teil können die Elektronen auch dem Feld nicht mehr folgen, d.h. das Plasma wird transparent für die Strahlung.

In der GHz-Entladung erfolgt die Heizung über den Verschiebungsstrom. Die stochastische Heizung ist allerdings nicht so effizient, da die absoluten Feldstärken kleiner sind im Vergleich zu der MHz-Entladung. Resonantes Heizen ist möglich, da bei einem Magnetfeld von ca. 100 mT, das Hochfrequenzfeld synchron zur Zyklotronfrequenz wird.



Abbildung 1.7: GHz-Entladung mit und ohne Magnetfeldunterstützung.

Große Schwierigkeit dieser Plasmen ist allerdings der Umstand, dass die Leistung lokal absorbiert wird und ein großes Plasmavolumen nur schwer mit den GHz-Feldern ausgefüllt werden kann (siehe Abb. 1.7). Die Amplitude der Felder ist im Bereich von unter 100 V und die Wellenlänge liegt im Bereich von cm.

## 1.3 Übersicht über die Entladungstypen

### 1.3.1 Hochdruck

Prominentester Vertreter der Hochdruckplasmen sind Kurzbogenlampen, wie sie in Beamern und Scheinwerfern zum Einsatz kommen. Zwischen zwei Elektroden wird ein Bogenplasma in einem Edelgas gezündet (siehe Abb. 1.8). Zusätzlich zu dem Edelgas befindet sich immer noch ein Halogenid in der Lampe. Dieses verdampft nach dem Zünden der Lampe. Durch Stoßprozesse mit den Halogenidatomen erhöht sich der elektrische Widerstand der Lampe und die Effizienz der Leistungsumsetzung steigt. Dies erklärt das typische Anlaufverhalten dieser Lampen, die ihre maximale Lichtintensität erst nach ein paar Sekunden erreichen. Kurzbogenlampen sind die energieeffizienteste Methode der Erzeugung von großen Lichtmengen.



Abbildung 1.8: Prinzip einer Kurzbogenlampe.

### 1.3.2 Atmosphärendruck

Bei Atmosphärendruck sind die häufigsten Plasmaanwendungen die thermischen Plasmabögen, wie sie zum **Plasmatrennen** und **Plasmaschweißen** zum Einsatz kommen. Ein Bogen wird hierbei zwischen zwei koaxialen Elektroden gezündet und das hindurchströmende Gas trägt die Flamme auf das Werkstück, das je nach Leistung entweder getrennt oder verschweißt wird (siehe Abb. 1.9). Diese thermischen Plasmen neigen sehr stark zu Fluktuationen und Instabilitäten, die durch eine Verwirbelung des Gases oder durch eine magnetische Stabilisierung unterdrückt werden müssen. Zudem leiden die Elektroden unter der starken Erosion am Fußpunkt des Bogens. Auch dies versucht man zu unterdrücken, indem man den Fußpunkt des Bogens durch elektrische Kräfte auf der Elektrode bewegt.



Abbildung 1.9: Bogenplasmen zum Plasmaschweißen und Plasmatrennen sowie zum Plasmaspritzen.

Thermische Plasmen werden zudem für den Stoffumsatz verwendet. Ein Bereich ist das **Plasmaspritzen** bei dem ein Pulver in den Bogen eingeblasen wird (siehe Abb. 1.9). Das Material schmilzt während des Fluges von dem Ort der Einspritzung bis zum Auftreffen auf der Oberfläche in dem Bogen auf und erstarrt dann schlagartig auf dem Werkstück. Diese Verfahren werden z.B. zur Erzeugung von keramischen Überzügen von Turbinenschaufeln angewendet.

Eine weitere Möglichkeit des Stoffumsatzes ist die thermische Zersetzung von Abfall bei dem der Stoff durch den Bogen hindurchläuft bzw. der Abfall in einem Tiegel durch den Bogen vernichtet wird. Dies ist insbesondere bei hochgefährlichen Stoffen von Vorteil, die eine hohe Temperatur für die Zersetzung benötigen (Beispiel Dioxine).

Schließlich finden thermische Bögen noch ihren Einsatz bei der Synthese von neuen Substanzen, da der Bogen den Vorteil besitzt als sehr homogen heißer Kurzzeitreaktor genutzt werden zu können. Viele Nichtgleichgewichtsreaktionen benötigen eine begrenzte Reaktionszeit, um eine Reaktion z.B. von A  $\rightarrow$  B zu initiieren, aber ein weiteres Fortschreiten der Reaktion B  $\rightarrow$  C zu unterbinden. Hier lassen sich thermische Plasmen sehr gut steuern.

Ein großer Bereich sind schließlich auch **Plasmaschalter** (siehe Abb. 1.10) wie sie zum Schalten von großen Strömen zum Einsatz kommen. Bei dieser Anwendung gilt es ein Plasma zu verhindern, da es zu einer starken Erosion der Elektroden beim Öffnen des Schalters führt. Hierzu wird der Gaszwischenraum mit SF<sub>6</sub> gefüllt, das beim Öffnen des Plasmaschalters in den Zwischenraum strömt und das entstehende Plasma effizient wieder verlöscht, da Fluor als stark elektronegatives Gas die freien Elektronen bindet.

Neben diesen heißen Bogenplasmen existieren aber noch kalte Atmo-



Abbildung 1.10: Plasmaschalter.

sphärendruckplasmen, bei denen die Ausbildung des Bogens unterbunden wird indem man die zweite Elektrode entfernt, bzw. eine dielektrische Barriere einbaut, die den Stromfluss behindert.

Bei der so genannten **Koronaentladung** wird ein einfacher Draht auf eine Hochspannung gelegt (siehe Abb. 1.11). Das umgebende elektrische Feld kann die Luft ionisieren und ein kleiner Entladungskanal bildet sich. In diesem Entladungskanal werden zum einen freie Elektronen erzeugt, die wiederum in Elektronenstoßreaktionen in Luft effizient Ozon produzieren. Diese Koronaentladungen werden zum Beispiel für die Abgasentstaubung von Kraftwerken eingesetzt. Staubteilchen werden in der Koronaentladung negativ aufgeladen und dann über elektrische Felder auf Auffänger gelenkt. Diese Ladungsaufbringung findet auch in jedem Kopierer und Laserdrucker statt. Auf der Trommel wird über die Koronaentladung zunächst eine Ladungsschicht aufgetragen, die nachfolgend über einen Laserstrahl an definierten Stellen wieder abgebaut wird. An Stellen an denen die Ladung verbleibt, werden Tonerpartikel elektrostatisch angesammelt und auf das Papier übertragen.

Eine kompakte Form der Koronaentladung ist die **Barrierenentladung** (siehe Abb. 1.11). Hierbei wird zwischen zwei Elektroden eine dielektrische Barriere eingeführt die den Stromfluss begrenzen soll. Diese Art der Entladung kann nur mit Wechselspannung betrieben werden, da die elektrische Aufladung der Barriere immer wieder abgebaut werden muss. Solche Entladungen werden zur Ozonerzeugung für die Sterilisierung und Entkeimung von Trinkwasser eingesetzt, als Excimerlampen sowie in Plasmabildschirmen.

Ein neuerer Typ der Atmosphärendruckplasmen sind die **Mikroplasmen** bei denen die Elektrodenabstände und Gasströmungen so klein sind, dass zum einen die Plasmaerzeugung über Sekundärelektronen der tragende Prozess



Abbildung 1.11: Korona- und Barrierenentladung.

ist aber zum anderen die Gaskühlung ausreicht so dass kein Bogenplasma entsteht. In diesen mikroskopischen Plasmen können Nichtgleichgewichtsreaktionen dominieren, wie man sie aus den Niederdruckplasmen schon lange kennt.

### 1.3.3 Niederdruck

Die einfachste Niederdruckentladung ist die **DC-Entladung** wie sie in Leuchtstoffröhren zum Einsatz kommt. Bei niedrigen Drücken wird hier ein Gas zum Leuchten angeregt und die Emission per geeigneter Phosphore in der Ummantelung in den optimalen Spektralbereich umgewandelt.

Im kHz-Bereich betriebene Entladungen werden oftmals für die Zerstäubung eines Metalltargets eingesetzt, um großflächig anorganische Schichten wie Oxide und Nitride auf einem Substrat herzustellen. Durch ein zusätzliches Magnetfeld wir die Entladung effizienter gestaltet. Man bezeichnet diese als **Magnetronentladungen**. Dabei wird dem zerstäubenden Argonplasma eine reaktive Komponente wie Sauerstoff oder Stickstoff beigemengt. In dem Plasma werden die Gase ionisiert und auf dem Werkstück schlagen sich die zerstäubten Metallatome sowie die Sauerstoff- bzw. Stickstoffatome nieder und bilden die Beschichtung. Beispiele sind Magnetronentladungen zur Herstellung von Beschichtungen von Architekturglas. Vorteil dieser Entladungen ist der Umstand, dass sie skalierbar sind bis zu sehr großen Flächen. Zudem sind die Leistungsversorgungen technologisch leicht herzustellen.

Kapazitiv gekoppelte MHz Entladungen (**CCP - capacitively coupled plasma**) werden für das Plasmaätzen und die Plasmabeschichtung eingesetzt (Abb. 1.12). Der Einschluss in diesen Plasmen kann durch ein überlagertes



Abbildung 1.12: Kapazitiv gekoppelte Entladung.

Magnetfeld noch gesteigert werden. Diese Plasmen gehören zu den häufigsten Plasmatypen, da sie sehr vielseitig einzusetzen sind. Sowohl leitende als auch isolierende Substrate lassen sich behandeln. Über die Verwendung von mehreren Frequenzen lassen sich auch die Ionenflüsse und die Plasmadichte getrennt voneinander steuern. Kapazitiv gekoppelte Plasmen sind allerdings nicht so gut skalierbar wie die kHz Entladungen. Insbesondere bei großen Flächen im Bereich von Metern beobachtet man stehende Wellen in diesen Plasmen, die zu entsprechenden Inhomogenitäten der Beschichtung führen. An dieser Stelle herrscht noch intensiver Forschungsbedarf.

Bei einer induktiven Kopplung wird die Plasmadichte noch weiter erhöht, da hier das Plasma als Sekundärwicklung eines Transformators fungiert (siehe Abb. 1.13). Man spricht von einer induktiv gekoppelten Entladung (**ICP inductively coupled plasma**). Die Kopplung erfolgt über eine dielektrische Elektrode was den Nachteil birgt, dass eine metallische Beschichtung dieser Elektrode die Einkopplung wieder behindern kann. Ein Hochskalieren dieser Entladung ist schwierig, da die Sekundärwicklung "Plasma" nicht beliebig gestaltet werden kann. Deshalb werden diese Plasma oftmals als "remote"-Plasmen eingesetzt, um einen intensive Quelle für Reaktivteilchen zu erzeugen. Diese strömen dann in eine Kammer und reagieren dort mit dem Substrat.

Schließlich existieren noch **Mikrowellenentladungen**, um Plasmen bei hohen Dichten zu erzeugen. Die Ionenenergien sind vergleichsweise niedrig, so dass die Oberflächen eines Substrates nicht stark zerstäubt werden. Typische Anwendungen von Mikrowellenplasmen sind z.B. die Erzeugung von



Abbildung 1.13: Induktiv gekoppelte Entladung.

Sauerstoff- oder Stickstoffatomen bzw. die Erzeugung von polykristallinem Diamant aus Methan-Wasserstoffgemischen.

Mikrowellenplasmen können durch ein überlagertes Magnetfeld zu **Elek-tronzyklotronresonanzplasmen** (ECR - electron cyclotron resonance) umgestaltet werden. Hierbei wird in einer kleinen Resonanzzone ein sehr intensives Plasma erzeugt. Sowohl die Mikrowellen- als auch die ECR-Plasmen lassen sich schlecht skalieren, da die Energieeinkopplung immer räumlich lokalisiert ist.

# Kapitel 2

## Zündung

### 2.1 Anregung und Transport

Für die Erzeugung eines Plasmas, die Zündung, sind Anregung und Transport von Elektronen in einem Gas bestimmend. In einem elektrischen Feld nehmen Elektronen Energie auf, bis Ionisation stattfinden kann, wie in Abb. 2.1 illustriert ist. Diese Beschleunigung der Elektronen hängt von deren Stoßrate mit dem Hintergrundgas ab. Die aufgenommene Energie geht teilweise durch elastische Stöße wieder verloren und die Elektronen thermalisieren. Es stellt sich eine Driftbewegung ein. Bei der Elektronenbewegung in einem Hochfrequenz-Feld werden durch diese Stöße die Phasenlagen zum elektrischen Feld verändert. Erst durch diesen Prozess ist die Erhöhung der Energie der Elektronen in einem RF-Feld möglich. Weiterhin bestimmen die Stöße die Einschlusszeit der Ladungsträger, da die Zündung eines Plasma immer aus einer Bilanz zwischen Erzeugung und Verlust an Ladungsträger besteht.



Abbildung 2.1: Bewegung eines Elektrons in einem elektrischen Feld durch die Abfolge von Beschleunigung und elast. und inelast. Stößen bis die Energie für Ionisation erreicht ist.

Somit sind Transporteigenschaften der Elektronen in einem Gas sehr wesentlich für die Zündung des Plasmas. Bei Atmosphärendruckplasmen ist zum Beispiel die Zündung in Helium deutlich leichter als in Argon, obwohl die Ionisationsschwelle für Helium mit 24.8 eV deutlich höher ist als die für Argon mit 15 eV. Allerdings verlieren die Elektronen bei ihrer Beschleunigung in Helium nicht so viel Energie in elastischen Stößen. Das erleichtert die Zündung. Zentrale Transportgröße ist die Beweglichkeit der Elektronen in einem Gas, die die Driftgeschwindigkeit  $v_{drift}$  mit dem elektrischen Feld Everbindet.

$$v_{drift} = \mu E \tag{2.1}$$

Diese Driftgeschwindigkeit hängt von der Stoßfrequenz und damit von den Wirkungsquerschnitten der einzelnen Anregungsprozesse ab, wie unten erläutert wird. Diese Beweglichkeiten werden in **Schwarmexperimenten** vermessen. Hierbei wird die Laufzeit eines Schwarms von Elektronen in einem elektrischen Feld beobachtet. Daraus erhält man dann direkt die Beweglichkeit  $\mu$ . Hierfür gibt es mehrere Anordnungen, wie sind in Abb. 2.2 illustriert sind.

- (Fig. 2.2a) Gepulste Anordnung: Die meisten Methoden basieren auf einer Laufzeitmessung des Elektronenschwarms in einem Gas. In der einfachsten Anordnung wird ein Schwarm von Elektronen durch einen kurzen Lichtblitz vor der Kathode erzeugt. Diese laufen durch das Gas zur Anode und dort wird nach einer Zeit  $\Delta t$  ein Strompuls gemessen. Aus dieser Laufzeit und der Wegstrecke lässt sich die Driftgeschwindigkeit bestimmen.
- (Fig. 2.2b) DC Anordnung mit elektrischem Shutter: Es besteht auch die Möglichkeit die Driftgeschwindigkeit eines gleichförmigen Stroms von Elektronen zu vermessen. Dies basiert auf der Idee eines Flugzeitspektrometers bei der zwei Verschlüsse (Shutter) den Strahl unterbrechen. Wenn bei einer bestimmten Frequenz dieser Unterbrechung die Periode genau zur Laufzeit zwischen diesen beiden Verschlüssen passt, passiert der Elektronenschwarm beide Verschlüsse und man kann aus Frequenz bzw. Periode und Wegstrecke wieder die Driftgeschwindigkeit berechnen. Hierbei gilt es zu beachten, dass auch bei Vielfachen dieser Frequenz der Verschluss transparent wird.

Diese Verschlüsse werden durch Drähte realisiert, die vor der Kathode und der Anode gespannt werden. An der Kathode ist eine kleine Glühelektrode, die Elektronen emittiert. An diese Drähte wird eine Wechselspannung mit einer Frequenz f angelegt, die ein elektrisches



**Abbildung 2.2:** Schwarmexperimente: (a) gepulste Anordnung, (b) DC Anordnung mit elektrischen Verschlüssen, (c) Ablenkung in einem Magnetfeld.

Feld quer zur Flugrichtung der Elektronen erzeugt. Dadurch werden die Elektronen werden und der Shutter ist geschlossen. Beim Nulldurchgang dieser AC-Spannung ist der Shutter aber offen und die Elektronen können passieren. Bei höheren Frequenzen nimmt das Signal ab, da die Öffnungszeit des Shutters immer kürzer wird.

• (Fig. 2.2c) Ablenkung im Magnetfeld: Das Originalexperiment von Townsend benutzte die Ablenkung eines Elektronenschwarms, der sich in z-Richtung mit der Driftgeschwindigkeit  $v_z$  bewegt in einem Magnetfeld gemäß  $F_x = qv_z B$ . Dies erzeugt eine Ablenkung in x-Richtung mit einer Driftgeschwindigkeit  $v_x = \mu F_x$  wird. Die Ablenkung selber wird über eine Strommessung auf drei Elektroden vermessen.

Die Bestimmung dieser Beweglichkeit ist eine sehr integrale Messung des Transportverhaltens von Elektronen, da eine Vielzahl von Stoßprozessen im Gleichgewicht mit der Beschleunigung zwischen den Stößen zu dieser Driftgeschwindigkeit führt.

#### 2.1.1 Stoßprozesse

Stoßprozesse werden ganz allgemein mit einem **Wirkungsquerschnitt** beschrieben, der auf unterschiedliche Weise gemessen und berechnet werden kann. Man beginnt zunächst mit dem **differentiellen Wirkungsquer**schnitt als den Beitrag zur Streuung eines Elektrons an einem Atom oder Molekül in einen bestimmten Raumwinkel d $\Omega$ . Hierzu benötigt man die Kinematik des Stoßes sowie das Wechselwirkungspotential. Aus diesem differentiellen Wirkungsquerschnitt bestimmt man schließlich den totalen Wirkungsquerschnitt zu:

$$\sigma = \int \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} \mathrm{d}\Omega = 2\pi \int_0^\pi \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} \sin \Theta \mathrm{d}\Theta$$
 (2.2)

Für die Beschreibung des Transports stellen wir eine Impuls-Bilanzgleichung eines strömenden Plasmas auf. Dazu benötigt man den Wirkungsquerschnitt für den Impulsverlust. Dieser ist allerdings kleiner als der totale Wirkungsquerschnitt, da der Verlust des Impulses bei einem Stoß von dem Streuwinkel  $\Theta$  abhängt (siehe Abb. 2.3):

$$\Delta p = p - p \cos \Theta = p(1 - \cos \Theta) \tag{2.3}$$

D.h. der Wirkungsquerschnitt für Impulsverlust  $\sigma_{\rm m}$  wird zu:

$$\sigma_{\rm m} = 2\pi \int_0^\pi \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} (1 - \cos\Theta) \sin\Theta \mathrm{d}\Theta \qquad (2.4)$$

Mit diesem Begriff können wir jetzt die freie Weglänge  $\lambda_{\rm m}$ 

$$\lambda_{\rm m} = \frac{1}{n_{\rm g}\sigma_{\rm m}} \tag{2.5}$$

bzw. die **Stoßfrequenz**  $\nu_{\rm m}$  berechnen:

$$\nu_{\rm m} = n_{\rm g} \langle v \sigma_{\rm m} \rangle \tag{2.6}$$

Als mögliche Stoßprozesse betrachten wir:

• Ionisation:

Ionisation findet erst für Energien größer als die Ionisationsenergie statt. Oberhalb dieser Energie steigt der Wirkungsquerschnitt stark an und durchläuft für die meisten Atome und Moleküle sein Maximum bei einer Elektronenenergie von 70 eV. • elastische Streuung:

Die elastische Streuung der Elektronen untereinander lässt sich mit normaler Coulombstreuung beschreiben. Dieser Prozess führt zur Thermalisierung der Elektronen. Die Stöße von Elektronen mit Ionen lassen sich mit einem abgeschirmten Coulombpotential beschreiben, da das Potential des Ions durch die umgebenden Elektronen abgeschirmt sein kann. Bei den Stößen der Elektronen mit Neutralteilchen liegt **Polarisationstreuung (Langevinstreuung)** vor. Das Wechselwirkungspotential fällt viel stärker mit dem Abstand des Elektrons von dem Atom ab.

• inelastische Streuung:

Bei der inelastischen Streuung wird ein Teil der Elektronenenergie zur Erzeugung von inneren Anregungen des Gases aufgewendet. Die Rotations- und Vibrationstemperatur erhöht sich.

• Anlagerung:

Elektronen können auch an Atomen und Molekülen anlagern. Es bilden sich negative Ionen. Der Wirkungsquerschnitt hierfür ist sehr klein. Zudem müssen die Elektronen eine Energie in der Nähe der Ionisationsenergie besitzen.

• Rekombination:

Falls das Elektron auf ein Ion trifft kann es rekombinieren. Diese Reaktionen finden nur bei hohem Druck stat, da bei der Zweiteilchenrekombination immer ein dritter Stoßpartner notwendig ist, um Impuls- und Energieerhaltung sicherzustellen. Weiterhin kann auch dissoziative Rekombination stattfinden, bei der das gebildete Neutralteilchen zunächst hoch angeregt wird und nachfolgend zerfällt.

Ein typischer Verlauf von Wirkungsquerschnitten ist in Abb. 2.3 gezeigt für den Fall der Elektronenstoßreaktionen von Methan.

### 2.1.2 Transport im Fluidbild

Die gebräuchlichste Beschreibung von Transport in einem Gas ist das Fluidbild, in dem die Gesamtheit der Elektronen durch eine Dichte und eine gemeinsame mittlere Geschwindigkeit beschrieben wird.

Legt man über einen gasgefüllten Zwischenraum eine Spannung an, so können Ladungsträger darin beschleunigt werden. Die Geschwindigkeit eines einzelnen Elektrons würde immer weiter zunehmen, da es sich um eine beschleunigte Bewegung handelt. Allerdings erleidet das Elektron Stöße, so dass sich eine mittlere Geschwindigkeit einstellt, die **Driftgeschwindigkeit**  $v_d$ .



Abbildung 2.3: Prinzipieller Verlauf eines Wirkungsquerschnitts für Elektronenstoßreaktionen am Beispiel von Methan.

$$m\frac{\mathrm{d}^2 z}{\mathrm{d}t^2} = qE - m\frac{v_\mathrm{d}}{\tau} \stackrel{!}{=} 0 \tag{2.7}$$

mit  $\tau = \frac{1}{\nu_{\rm m}}$ . Daraus folgt:

$$v_{\rm d} = \frac{qE}{m\nu_{\rm m}} = \mu E \tag{2.8}$$

mit  $\mu$  der **Beweglichkeit**. Die Stromdichte, die sich schließlich einstellt, ist:

$$j = nev_{\rm d} \tag{2.9}$$

#### 2.1.3 Transport im kinetischen Bild

Die Beschreibung des Transports im Fluidbild geht von einer Maxwellverteilung der Teilchen aus. Diese Randbedingung muss nicht immer gegeben sein, da die Beschleunigung ja explizit zu einer Abweichung der Verteilungsfunktion führen muss. Die einfachste Beschreibung wäre eine Maxwellverteilung, die um die Driftgeschwindigkeit in Richtung des elektrischen Feldes verschoben ist (siehe Abb.2.4). Ganz allgemein findet man die Verteilungsfunktion der Teilchen durch die Lösung der **Boltzmanngleichung**:

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}\frac{\partial f}{\partial \vec{x}} + \frac{\vec{F}}{m}\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\mathrm{Stöße}}$$
(2.10)

Bei der Abweichung vom Gleichgewicht macht man prinzipiell den Ansatz, dass die Störung klein ist. In vielen Fällen hat man im System zudem eine Vorzugsrichtung vorliegen, z.B. durch die Ausrichtung des elektrischen Feldes, das die Ladungsträger beschleunigt. Dies wird in der sog. **2-Term-Näherung** berücksichtigt. Man unterteilt die Verteilungsfunktion in einen isotropen Anteil  $f_0$  und einen anisotropen Anteil  $f_1$  gemäß Abb.2.4:

$$f(\vec{v}) = f_0(|v|) + \frac{v_z}{v} f_1(|v|)$$
(2.11)



Abbildung 2.4: Aufteilung einer Verteilungsfunktion f in einen isotropen Anteil  $f_0$  und anisotropen Anteil  $f_1$ .

d.h. die Richtungsinformation steckt jetzt in dem Vorfaktor des anisotropen Anteils, während die Anteile der Verteilungsfunktion  $f_0$  und  $f_1$  Funktionen eines Skalars werden. Mit  $\cos \Theta = \frac{v_z}{v}$  kann man schreiben:

$$f(\vec{v}) = f_0(|v|) + \cos\Theta f_1(|v|) \tag{2.12}$$

Je nach Winkel  $\Theta$  unter dem die Verteilungsfunktion betrachtet wird ergibt sich eine andere Form. Betrachtet man die Verteilungsfunktion für  $\Theta = 0$ , d.h. in Richtung des äußeren elektrischen Feldes so sieht man die komplett verschobene Verteilungsfunktion  $f_0 + f_1$ . Betrachtet man die Verteilungsfunktion für Richtungen senkrecht zum elektrischen Feld  $\Theta = \pi/2$ , so bemerkt man keine Änderung und bekommt nur  $f_0$ . Der Stoßterm auf der rechten Seite wird durch die Stoßfrequenz für Impulsübertrag  $\nu_m f_1$  festgelegt:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}} = -\nu_{\text{m}} f_1 \tag{2.13}$$

d.h. der anisotrope Anteil der Verteilungsfunktion zerfällt durch Stöße. Sprich durch das Einschalten der Stöße wird das Gleichgewicht angestrebt und die Verteilungsfunktion  $f_0$  erreicht.

Betrachten wir jetzt die Boltzmanngleichung für Elektronen für eine ausgewählte Richtung z im Eindimensionalen:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_{z} \frac{\partial f}{\partial z} - \frac{eE_{z}}{m} \frac{\partial f}{\partial v_{z}} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stöße}}$$
(2.14)

In diese Gleichung kann man jetzt die 2-Term Näherung einsetzen; Gl. 2.14 wird zu:

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \cos \Theta \frac{\partial f_1}{\partial t} + \dots \tag{2.15}$$

bzw.

$$v_{\rm z} = v \cos \Theta \tag{2.16}$$

Anschließend wird die Gleichung entweder mit  $\sin \Theta$  oder  $\sin 2\Theta$  multipliziert und von 0 bis  $\pi$  integriert. Durch diese Art der Mittelung über den Raum wird der symmetrische bzw. antisymmetrische Anteil der Gleichung separiert und eine Bilanzgleichung für den Anteil  $f_0$  bzw.  $f_1$  der Verteilungsfunktion erzeugt. Nach dem Einsetzen der Variablensubstitution von Gl. 2.15 und 2.16 in Gl. 2.14 und der entsprechenden Integration über  $\sin \Theta d\Theta$  entsteht eine Bilanzgleichung für  $f_0$ :

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{1}{3}v\frac{\partial f_1}{\partial z} - \frac{e\vec{E}_z}{m}\frac{1}{3v^2}\frac{\partial}{\partial v}v^2f_1 = 0$$
(2.17)

Die rechte Seite dieser Gleichung wird nur dann Null, wenn sich die isotrope Verteilungsfunktion durch z.B. Stöße mit Schwerteilchen nicht ändern kann. Dies gilt nur für eine Masse  $M \to \infty$  der Schwerteilchen. Als zweite Variante wird die Gleichung 2.14 mit sin 2 $\Theta$  multipliziert und von 0 bis  $\pi$  integriert, um eine Ratengleichung für  $f_1$  zu erhalten:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + v \frac{\partial f_0}{\partial z} - \frac{e \dot{E}_z}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v} = -\nu_{\rm m} f_1 \tag{2.18}$$

Man erkennt, dass der anisotrope Anteil  $f_1$  durch drei Terme geändert wird: (i) durch eine Strömung im Ortsraum gemäß  $\frac{\partial f_0}{\partial z}$  bei der Teilchen aus benachbarten Phasenraumelementen in das Phasenraumelement von  $f_1$  hineinfließen; (ii) durch eine Beschleunigung bzw. Abbremsung gemäß einem elektrischen Feld  $E_z$ ; (iii) bzw. der Verlust an Anisotropie durch Stoßprozesse gemäß einer Stoßfrequenz  $\nu_m$ .

In diesem kinetischen Bild lässt sich jetzt wieder die Beweglichkeit wie folgt ableiten. Zunächst gehen wir von räumlich konstanten Bedingungen und stationären Verhältnissen aus. Damit bekommen wir:

$$-\frac{e\vec{E}_{\rm z}}{m}\frac{\partial f_0}{\partial v} = -\nu_{\rm m}f_1 \tag{2.19}$$

und können daraus  $f_1$  bestimmen. Der Strom ist gegeben durch:

$$j = en\langle v \rangle = e \int v f_1 d^3 v = \frac{4\pi}{3} \int v f_1 v^2 dv \qquad (2.20)$$

Hier setzen wir  $f_1$  ein und erhalten:

$$j = e\frac{4\pi}{3} \int v^3 \frac{e\vec{E}_z}{m\nu_m} \frac{\partial f_0}{\partial v} dv \qquad (2.21)$$

Somit wird die Beweglichkeit zu

$$n\mu = \frac{4\pi}{3} \int v^3 \frac{e\vec{E}_z}{m\nu_m} \frac{\partial f_0}{\partial v} dv \qquad (2.22)$$

Die einzelnen Stoßprozesse verbergen sich in der Stoßfrequenz  $\nu_m$ . An dieser Stelle sieht man die Verbindung zwischen dem kinetischen Bild und dem Fluidbild. Oftmals sucht man durch die Lösung der Boltzmanngleichung die Verteilungsfunktion im kinetischen Bild (Boltzmann-Solver) und berechnet sich daraus die Transportgrößen wie die Beweglichkeit. Die Lösung im kinetischen Bild kann oftmals für das ganze Plasmavolumen verwendet werden, da der Transport von Energie der Elektronen sehr viel effizienter ist als der Teilchen selber. So bilden sich räumliche Gradienten in der Dichte und weniger in der Elektronenenergieverteilungsfunktion. Dann wird im Fluidbild die Verteilung der Elektronendichte im Raum berechnet (dies wäre im kinetischen Bild ein zu hoher numerischer Aufwand). Aus dem Fluidbild bekommt man Dichten und elektrische Felder, die wiederum in die Boltzmanngleichung eingesetzt werden. Damit lässt sich iterativ eine konsistente Lösung für das Plasma finden.

## 2.2 Zündung eines Plasmas bei Niederdruck

Betrachten wir zunächst das Entstehen einer Entladung bei niedrigem Druck. Hierbei unterscheidet man zunächst eine **unselbstständige** und eine **selbstständige** Entladung. Die unselbstständige Entladung bei niedrigem Druck bezeichnet man als Townsendentladung. Bei der unselbstständigen Entladung ist eine externe Quelle notwendig um die primären Elektronen zu erzeugen. Bei der selbstständigen Entladung brennt das Plasma auch ohne die Anwesenheit von externen Ionisationsquellen. Man spricht beim Übergang von der unselbstständigen zur selbstständigen Entladung auch von **Zündung**.

#### 2.2.1 Die Townsendentladung

#### 2.2.1.1 Externe Ionisationsquellen

In Abb. 2.5 ist zunächst der einfache Fall einer Parallelplattenanordnung gezeigt bei der eine Kathode und eine Anode in einem Abstand d zueinander angebracht sind. Mit steigender Spannung durchlaufen wir eine charakteristische Kennlinie. Betrachten wir zunächst die Bereiche I und II dieser Kennlinie (siehe Abb. 2.6) und unterscheiden zwischen einem Oberflächeneffekt und einem Volumeneffekt als bestimmende Größe der Erzeugung der Primärelektronen.



Abbildung 2.5: Townsendentladung - Bewegung der Ladungsträger in einem Gasspalt.

• Erzeugung der Primärelektronen durch Photoeffekt an der Kathode

Zunächst sollen die Elektronen durch Photoeffekt an der Kathode erzeugt werden. Dies führt zu einem Strom der Größe  $j_0$ , der die Kathode verlässt. Der Gesamtstrom j ist allerdings etwas geringer, da ein Teil der Elektronen wieder zurück zur Elektrode gelangt. Gemäß der Gaskinetik eines isotrop verteilten Elektronengases der Dichte  $n_e$  mit einer thermischen Geschwindigkeit  $v_{\rm th}$  bekommen wir:

$$j = j_0 - \frac{1}{4}e n_{\rm e} v_{\rm th}$$
 (2.23)

Diese Stromdichte muss gleich dem Strom im Plasmavolumen sein, wie er durch das elektrische Feld und die Beweglichkeit berechenbar ist:

$$j = en_{\rm e}v_{\rm d} = en_{\rm e}\mu E \tag{2.24}$$

Aus dieser Gleichung können wir die Elektronendichte $n_{\rm e}$  bestimmen und bekommen so:

$$j = \frac{j_0 4e\mu E}{4e\mu E + v_{\rm th}} \tag{2.25}$$

Man erkennt, dass für kleine elektrische Felder der Term  $v_{\rm th}$  der Elektronen dominiert und der Strom linear mit der Spannung ansteigt. Mit größeren Spannungen haben die Elektronen größere Chancen den Verlust an die Oberfläche durch ihre thermische Bewegung zu entkommen und so zum Strom beizutragen. Bei großen elektrischen Feldern ist die thermische Geschwindigkeit sehr viel kleiner als die Driftgeschwindigkeit und der Strom wird allein durch die Erzeugung der Primärelektronen gemäß  $j_0$  bestimmt.

#### • Erzeugung der Primärelektronen durch Ionisation im Volumen

Im zweiten Fall betrachten wir die Situation, dass Volumenionisation mit einer Frequenz  $\nu_0$  stattfindet und gleichzeitig Ionen und Elektronen produziert werden. Als Bilanz der Ionenproduktion bekommen wir:

$$\frac{\mathrm{d}n_{+}}{\mathrm{d}t} = n_{\mathrm{g}}\nu_{0} - \frac{n_{+}}{\tau_{\mathrm{diff.}}} - kn_{+}n_{\mathrm{e}} - \frac{n_{+}\nu_{\mathrm{d}}}{\frac{d}{2}}$$
(2.26)

Hierbei berücksichtigen wir, dass die Ladungsträger durch Diffusion auch radial aus dem Raum zwischen den Elektroden verschwinden können (siehe Abb. 2.6), was wir mit einer Diffusionszeitkonstante  $\tau_{\text{diff.}}$  charakterisieren. Zusätzlich verschwinden die Ladungsträger durch Rekombination mit einer Ratenkonstante k, bzw. durch Drift zu den Elektroden. Die Driftzeitkonstante<sup>-1</sup> ist gegeben als  $v_d/d/2$ . Für den Fall, dass wir Rekombination vernachlässigen können, erhalten wir die Gleichgewichtsdichte n zu:

$$n = \frac{n_{\rm g}\nu_0 d\tau_{\rm diff.}}{2v_{\rm d}\tau_{\rm diff.} + d} \tag{2.27}$$

Der Gesamtstrom ist gegeben aus Ionenstrom plus Elektronenstrom, wobei hier die Beweglichkeit der Elektronen dominiert. Wir bekommen:

$$j = j_{+} + j_{e} = 2ne\mu E = \frac{2e\mu n_{g}\nu_{0}d\tau_{\text{diff.}}E}{2v_{d}\tau_{\text{diff.}} + d}$$
 (2.28)

Für kleine Diffusionslängen im Vergleich zu d, steigt der Strom mit der Spannung an, da jetzt die Ladungsträger eher zur Elektrode gelangen können bevor sie durch Diffusion verloren gehen. Falls das Feld groß ist, werden alle Ladungsträger effektiv aufgesammelt und der Strom hängt dann nur noch von der Primärionisationsrate  $\nu_0$  ab.

Der Bereich II der Kennlinie ist typisch für den Betriebsmodus eines Zählrohr, wie es zur Messung von radioaktiver Strahlung genutzt wird. Durch die Tatsache, dass bei gegebener Spannung alle Ladungsträger an den Elektroden aufgesammelt werden, ist das Signal proportional zum Fluss der Primärionisation sprich der externen Strahlung der radioaktiven Quelle.

#### 2.2.1.2 Stromverstärkung

Bei genügend hoher Spannung kann die Ionisation durch eine Elektronenlawine verstärkt werden, was als Bereich III in Abb. 2.6 gezeigt ist. Die Zunahme der Ladungsträger Stromes über eine Wegstrecke dz bei einem Verstärkungsfaktor  $\alpha$  ist:

$$\mathrm{d}n_{\mathrm{e}} = \alpha n_{\mathrm{e}}(z)\mathrm{d}z \tag{2.29}$$

 $\alpha$  ist hierbei der sog. erste Townsendkoeffizient gegeben als Ionisationen pro Länge. Wenn wir gemäß unser Zeichnung in Abb. 2.5 die Integration durchführen, bekommen wir für  $n_{\rm e}(d) = n_0$  als die Elektronendichte vor der Kathode:

$$n_{\rm e}(z) = n_0 e^{\alpha(d-z)} \tag{2.30}$$



Abbildung 2.6: Strom-Spannungs-Kennlinie einer Townsendentladung.

Der Strom hängt jetzt vom Ort ab, da die Ladungsträgerdichte sich räumlich ändert. Wir betrachten dabei die Änderung des  $\ddot{a}u\beta eren$  Stroms dI:

$$dI = \frac{dQ}{dt} = dQ \frac{v_{drift,e}}{d}$$
(2.31)

Die Driftgeschwindigkeit der Elektronen und der Elektrodenabstand d bestimmt die Zeitspanne dt in der sich der äußere Strom ändert. Im mikroskopischen Bild wäre  $dt = \frac{v_{drift,e}}{\lambda}$  mit  $\lambda$  der mittleren freien Weglänge. Allerdings wird der äußere Strom gesucht, weshalb der Elektrodenabstand d in Gl. verwendet wird (man kann auch den gasgefüllten Spalt als "black box" betrachten durch den Strom transportiert werden muss). Der Ausdruck 2.2.1.2 berücksichtigt, dass die Ladungsmenge innerhalb des Gasspaltes nicht konstant ist. Auf Grund der Stromverstärkung erhält man den gesamten äußeren Strom erst durch Integration von 0 bis d. Dazu wird zunächst dQ(z) in eine Änderung des Stromes dI(z) im Tiefenintervall dz umgewandelt. Damit bekommen wir:

$$\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}z} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z} \left(\frac{Q}{t}\right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z} \left(\frac{v_{\mathrm{d,e}}}{d}Q(z)\right) = \frac{v_{\mathrm{d,e}}}{d}en_{\mathrm{e}}(z)A \tag{2.32}$$

mit  $v_{d,e}$  der Driftgeschwindigkeit der Elektronen. Die Elektronendichte vor der Kathode lässt sich auch durch den Anlaufstrom  $I_a$  ausdrücken, als derjenige Strom, der die Kathode verlässt. Aus

$$I_{\rm a} = e n_0 A v_{\rm d,e} \tag{2.33}$$

bekommt man schließlich:

$$n_{\rm e}(z) = \frac{I_{\rm a}}{eAv_{\rm d,e}} e^{\alpha(d-z)}$$
(2.34)

Mit diesen Definitionen lässt sich jetzt der Elektronenstrom berechnen, wie er auf die Anode fällt, indem wir entlang der Elektronenbewegung integrieren:

$$I_{\rm e} = \int_{z=d}^{z=0} \mathrm{d}I_{\rm e} = \int_{z=d}^{z=0} \frac{I_{\rm a}}{d} e^{\alpha(d-z)} \mathrm{d}z = \frac{I_{\rm a}}{\alpha d} \left( e^{\alpha d} - 1 \right)$$
(2.35)

Zum Strom trägt aber auch der Ionenstrom bei. Für die Bewegung der Ionen benutzen wir die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\mathrm{d}n_+}{\mathrm{d}t} + \nabla j = 0 \tag{2.36}$$

Ionen werden durch Elektronenstoß gebildet. Deshalb ist für die Änderung der Ionendichte, die Elektronendichte und deren Driftgeschwindigkeit relevant:

$$dn_{+} = \alpha n_{e} dz \tag{2.37}$$

$$\frac{\mathrm{d}n_{+}}{\mathrm{d}t} = \alpha n_{\mathrm{e}} \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = -\alpha n_{\mathrm{e}} v_{\mathrm{d,e}}$$
(2.38)

Der Fluss wird über die Drift der Ionen ausgedrückt:

$$\nabla j = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z} n v_{\mathrm{Ionen}} = v_{\mathrm{d},+} \frac{\mathrm{d}n_+}{\mathrm{d}z}$$
(2.39)

Wenn wir die beiden Ausdrücke 2.38 und 2.39 in die Kontinuitätsgleichung einsetzen erhalten wir:

$$\alpha n_{\rm e} v_{\rm d,e} - v_{\rm d,+} \frac{{\rm d}n_+}{{\rm d}z} = 0$$
 (2.40)

bzw.
$$\alpha \frac{I_{\rm a}}{eA} e^{\alpha(d-z)} - v_{\rm d,+} \frac{\mathrm{d}n_+}{\mathrm{d}z} = 0 \tag{2.41}$$

Die lokale Ionendichte bekommen wir damit zu:

$$\mathrm{d}n_{+} = \alpha \frac{I_{\mathrm{a}}}{eAv_{\mathrm{d},+}} e^{\alpha(d-z)} \mathrm{d}z \tag{2.42}$$

bzw. durch Integration entlang der erzeugenden Elektronenlawine vom Ortzzu der Anode am Ort $0{:}$ 

$$n_{+} = \int_{z'=z}^{0} \alpha \frac{I_{\rm a}}{eAv_{\rm d,+}} e^{\alpha(d-z')} dz'$$
(2.43)

Dies ergibt:

$$n_{+} = \frac{I_{\rm a}}{eAv_{\rm d,+}} e^{\alpha d} \left(1 - e^{-\alpha z}\right)$$
(2.44)

An dieser Stelle sei angemerkt, das der funktionelle Verlauf der Elektronendichte und der Ionendichte unterschiedlich ist, wie in Abb. 2.7 illustriert ist. *Für die Townsendentladung gilt keine Quasineutralität!* Die Ladungsträgerdichten sind dafür zu gering.



Abbildung 2.7: Räumliche Verteilung der Elektronen- und Ionendichte.

Den gesamten Ionenstrom erhalten wir durch Integration entlang des Stromflusses von der Anode zur Kathode aus:

$$\mathrm{d}I_{+} = \frac{v_{\mathrm{d},+}}{d}en_{+}A\mathrm{d}z \tag{2.45}$$

$$I_{+} = \int_{z=0}^{d} \frac{I_{\mathrm{a}}}{d} e^{\alpha d} \left(1 - e^{-\alpha z}\right) \mathrm{d}z = I_{\mathrm{a}} e^{\alpha d} + \frac{I_{\mathrm{a}}}{\alpha d} \left(1 - e^{\alpha d}\right)$$
(2.46)

Insgesamt bekommt man für den Gesamtstrom:

$$I = I_{\rm e} + I_{+} = I_{\rm a} e^{\alpha d} \tag{2.47}$$

Man erkennt wieder einen sehr einfachen Zusammenhang zwischen dem Gesamtstrom am Ende und dem Anlaufstrom  $I_a$ . Der Faktor  $\exp(\alpha d)$  wird als Stromverstärkung bezeichnet.

#### 2.2.1.3 Sekundäreffekte

Betrachten wir jetzt den Fall, dass Sekundäreffekte die Ladungsträgerbilanz beeinflussen. Der einfachste Effekt ist die Erzeugung von  $\gamma_i$  Sekundärelektronen pro auftreffendem Ion an der Kathode. D.h. der Strom der Elektronen an der Kathode setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen, dem von außen eingeprägten Anlaufstrom  $I_a$  sowie dem Strom der Sekundärelektronen  $\gamma_i I_+$ .

$$I_{\rm e}(d) = I_{\rm a} + \gamma_{\rm i} I_{+}(d)$$
 (2.48)

Der Strom an Elektronen, wie er an der Kathode startet ist:

$$I = I_{\rm e}(d)e^{\alpha d} \tag{2.49}$$

Der Ionenstrom am Ort der Kathode ist gegeben als:

$$I_{+}(d) = en_{+}(d)Av_{d,+} = eAv_{d,+}\frac{I_{e}(d)}{eAv_{d,+}}e^{\alpha d} \left(1 - e^{-\alpha d}\right)$$
(2.50)

bzw.

$$I_{+}(d) = I_{e}(d)e^{\alpha d} \left(1 - e^{-\alpha d}\right)$$
(2.51)

Wir bekommen somit den Strom der Elektronen wie er an der Kathode startet zu:

$$I_{\rm e}(d) = I_{\rm a} + \gamma I_{\rm e}(d) e^{\alpha d} \left(1 - e^{-\alpha d}\right) \tag{2.52}$$

bzw.

$$I_{\rm e}(d) = \frac{I_{\rm a}}{1 - \gamma_{\rm i} \left(e^{\alpha d} - 1\right)}$$
(2.53)

Der Gesamtstrom ist dann gegeben als:

$$I = \underbrace{I_{a}e^{\alpha d}}_{\text{Primärverstärkung Sekundärverstärkung}} \underbrace{\frac{1}{1 - \gamma_{i}\left(e^{\alpha d} - 1\right)}}_{\text{Sekundärverstärkung}}$$
(2.54)

Die beiden Faktoren bezeichnet man als Primär- bzw. als Sekundärverstärkung des Stromes, die durch die zwei **Townsendkoeffizienten**  $\alpha$  und  $\gamma$  ausgedrückt wird.

Bei der Sekundärverstärkung können allerdings mehrere Prozesse beitragen, wie sie in Abb. 2.8 illustriert sind:



Abbildung 2.8: Mögliche Sekundäreffekte, die zu $\gamma$  in der Paschenkurve beitragen.

• Sekundärelektronen durch Ionenbeschuss an der Kathode

Wie gerade abgeleitet, können Sekundärelektronen durch Ionenbeschuss entstehen, was durch den Sekundärelektronenkoeffizient durch Ionen ausgedrückt wird:

$$\gamma = \gamma_{\text{Ionen}} \tag{2.55}$$

Die Effizienz für die Sekundärelektronenemission hängt von der frei gesetzten Energie beim Auftreffen der Ionen auf der Oberfläche ab. Bei niedrigen Energien (unterhalb von keV) wird nur die Ionisationsenergie effektiv in elektronische Anregung und damit in Elektronenproduktion über den Augereffekt umgesetzt (siehe Skript Plasmagrenzflächenphysik). Bei hohen Energien wird die Geschwindigkeit des auftreffenden Ions groß genug, dass auch elektronische Anregungen durch den kinematischen Energieverlust des sich bewegenden Ions dominieren können. Man unterscheidet zwischen Potentialemission bei niedrigen Energien und kinetischer Emission bei hohen Energien. Die ausgelösten Elektronen besitzen eine Energieverteilung wie sie in Abb. 2.9 illustriert ist. Das Maximum liegt ungefähr bei der Austrittsarbeit des Materials ( eV). Hierbei ist wichtig anzumerken, dass die Energie der herausgelösten Elektronen, nicht von der Energie der Ionen abhängt. Die Energie der Ionen bestimmt allein die absolute Menge der Sekundärelektronen. Dies ist analog zur Zerstäubungstheorie.

Es ist wichtig anzumerken, dass es auch einen Sekundärelektronenkoeffizient für den Einfall von Elektronen als Primärteilchen gibt. Auch dieser kann das Plasma beeinflussen, allerdings treffen die Elektronen in der Regel mit sehr niedriger Energie auf die Oberflächen auf. Der Sekundärelektronenemissionskoeffizient für einfallende Elektronen wird oftmals in Elektronenbeschleunigern betrachtet.

## • Photoionisation im Volumen

Bei der Beschleunigung von Elektronen in dem Gasraum, werden die Atome und Moleküle nicht nur ionisiert sondern auch angeregt. Diese Anregung kann sich durch Photonenemission abregen, wobei diese Photonen weitere Ionisationen auslösen können. Die Elektronendichte ist am größten bei z = 0 vor der Anode. Damit wird die Anzahl der Photonen pro Zeit zu:

$$\Psi j_e(0) \tag{2.56}$$



Abbildung 2.9:  $\gamma$  als Funktion der Energie der auftreffenden Ionen (oben) und Energieverteilung der emittierten Elektronen (unten).

wobe<br/>i $\Psi$ die Effizienz der Photonenproduktion beschreibt. Die Photonen werden zu einem Teil<br/> g in Richtung der Kathode emittiert, um am Or<br/>tzeinen bestimmten Photonenfluss zu erzeugen. Dieser Fluss ist durch die Re-Absorption der Photonen im Volumen reduziert. Hierfür setzt man eine Absorptionslängeaan.

$$\Psi j_e(0)e^{-az}g\tag{2.57}$$

Die Photonen in einem Ortsintervalldzionisieren jetzt mit einer Wahrscheinlichkeit $\xi$ 

$$\xi a \Psi j_e(0) e^{-az} g dz \tag{2.58}$$

Es entstehen neue Ionen und Elektronen. Der Beitrag zum Strom ist aber nicht nur das erzeugte Elektronen-Ionenpaar, sondern auch die Elektronenlawine, die von diesem Ort ausgehend sich in Richtung Anode bewegt. Hierfür verwenden wir wieder die Verstärkung  $e^{\alpha z}$ . Man bekommt als Anteil zu dem Strom durch Photoionisation im Tiefenintervall dz damit

$$dI = \xi a e^{\alpha z} \Psi j_e(0) e^{-az} g dz \tag{2.59}$$

Integriert man dies zwischen 0 und d bekommt man den Anteil am Strom durch Photoionisation von:

$$I_{durch\ Photonen} = \frac{\xi a \Psi j_e(0)g}{\alpha - a} \left( e^{(\alpha - a)d} - 1 \right)$$
(2.60)

Der Gesamtstrom durch die Entladung ergibt sich zu.

$$I_{gesamt,e} = ej_e(d)e^{\alpha d} + I_{gesamt,e}$$
(2.61)

Man eliminiert  $j_e(0)$  durch Ersetzen durch  $j_e(d)$  und bekommt mit  $I_a = e j_e(d)$ :

$$I = \frac{I_a e^{\alpha d}}{1 - \frac{\xi a \Psi g}{\alpha - a} \left( e^{(\alpha - a)z} - 1 \right)}$$
(2.62)

Dieser Ausdruck ist ähnlich zur Gl. 2.54. Aus einem Koeffizientenvergleich, kann man ein "scheinbares"  $\gamma_{\text{Photonen}}$  definieren, das von den Gasparametern  $\Psi, \xi, a$  und g abhängt.

$$\gamma_{\text{Photonen}} = f(\xi, \Psi, a, g) \tag{2.63}$$

### • Sekundärionen durch Elektronenbeschuss an der Anode

Man kann zusätzlich annehmen, dass auch die Elektronen an der Anode Ionen herauslösen, per Elektronen-stimulierter Desorption. Dies habe eine Wahrscheinlichkeit von  $\omega$ . Die so gebildeten Ionen gelangen zur Kathode und können dort wiederum Sekundärelektronen auslösen. Dies entspricht einem scheinbaren höheren Ionenfluss.

$$\gamma = \gamma_{\text{Ionen}}(1+\omega) \tag{2.64}$$

• Schnelle Neutrale

Schnelle Neutrale entstehen durch Umladungsstöße der Ionen in den beschleunigenden Feldern. Ein schnelles Ion gibt dabei seine Ladung an ein neutrales Teilchen ab, und fliegt als schnelles Neutrales weiter. Mit einem Koeffizienten  $\gamma_n$  lösen diese dann Sekundärelektronen aus. Die Umwandlungswahrscheinlichkeit eines Ion in ein schnelles Neutrales sei mit der Wahrscheinlichkeit *b* ausgedrückt.

$$\gamma = \gamma_{\text{Neutrale}} b(1+\omega) \tag{2.65}$$

Insgesamt lassen sich diese ganzen Prozesse durch einen effektiven Koeffizienten  $\gamma_{\text{gesamt}}$  ausdrücken zu:

$$\gamma_{\text{gesamt}} = \gamma_{\text{Ionen}}(1+\omega) + \gamma_{\text{n}}b(1+\omega) + \gamma \text{Photonen}(\xi, \Phi, \xi, g)$$
(2.66)

Die genaue Bestimmung welcher Effekte die Sekundärelektronenausbeute dominiert, lässt sich im Experiment bewerten indem man das Elektrodenmaterial, die Gasart und die Geometrie der Entladung variiert. Alle diese Parameter wirken unterschiedlich auf  $\gamma_{\text{gesamt}}$ .

## 2.2.2 Zündung einer DC-Entladung

Das Zünden einer *selbstständigen* Gleichstromentladung kann man durch den Moment charakterisieren an dem die Sekundärverstärkung unendlich wird. Damit werden sehr viele Ladungsträger gebildet und die anfänglichen Annahmen einer verschwindenden Raumladungsdichte ist nicht mehr gerechtfertigt. Beim Erreichen der Bedingung:

$$\gamma \left( e^{\alpha d} - 1 \right) \equiv 1 \tag{2.67}$$

zündet die Entladung. Eine Gleichspannungsentladung baut sich auf, in der die Strom-Spannungs-Kennlinie durch den Stromtransport durch die Randschicht an der Kathode bestimmt ist, wie weiter unten noch diskutiert wird. Für den Koeffizienten  $\alpha$  wollen wir jetzt ein sehr einfaches heuristisches Modell verwenden, dass die erzeugten Elektronen pro Weglänge ausdrückt:

$$\alpha = \sigma_{\rm m} n_{\rm g} \underbrace{\exp\left[-\frac{E_{\rm Ionisation}}{E_{\rm e}}\right]}_{\lambda_{\rm m}^{-1} \text{ Wahrscheinlichkeit für Ionisation}} (2.68)$$

mit der Energie  $E_{e^-}$ , die ein Elektron zwischen zwei Stößen aufnehmen kann. Diese ergibt sich aus der Feldstärke  $\vec{E}$  und der freien Weglänge  $\lambda_m$  zu:

	A / $\rm cm^{-1} Torr^{-1}$	B / V cm <sup><math>-1</math></sup> Torr <sup><math>-1</math></sup>	$e\frac{B}{A}$ / eV
He	1.8	50	27.5
Ar	12	200	16.7
$H_2$	10.6	350	33
$\rm CO_2$	20	466	23.3

**Tabelle 2.1:** Parameter für den Townsendkoeffizienten  $\alpha$ .

$$E_{\rm e} = \lambda_{\rm m} e \left| \vec{E} \right| = e \frac{V}{d} \frac{1}{\sigma_{\rm m} n_{\rm g}} \tag{2.69}$$

mit  $n_{\rm g}k_{\rm B}T = p$  erhält man:

$$\alpha = Ap \exp\left(-B\frac{p}{E}\right) = Ap \exp\left(-B\frac{pd}{V}\right) \tag{2.70}$$

bei gegebenem Plattenabstand d und Spannung V mit E = V/d. Die Parameter A und B sind:

$$A = \frac{\sigma_{\rm m}}{k_{\rm B}T} \tag{2.71}$$

$$B = \frac{\sigma_{\rm m} E_{\rm Ionisation}}{e k_{\rm B} T} \tag{2.72}$$

Die Elektronen-Vervielfältigung ist demnach eine Funktion des Verhältnisses aus Feldstärke zu Druck bzw. Teilchendichte. Der Wert E/n wird oft in der Einheit *Townsend* Td[=  $10^{-17}$  Vcm<sup>2</sup>] angegeben.

Setzen wir 2.70 in 2.67 ein und lösen nach V auf, so erhalten wir:

$$V = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln[\ln(1 + \gamma^{-1})]}$$
(2.73)

Diese Gleichung ergibt die so genannte **Paschen-Kurve**. Für große Werte von pd steigt die Spannung, für die Zündung möglich ist linear mir Bpd an. Im Faktor B ist die Ionisationsenergie enthalten und sie entspricht demnach einem Term der gasartabhängig ist.

Bei kleinen Werten von pd ergibt sich ein minimaler Wert unter dem keine Zündung mehr möglich ist. Diese Grenze wird durch die Bedingung  $Apd-\ln(1+\gamma^{-1}) = 0$  festgelegt. Darin enthalten ist der Koeffizient  $\gamma$ , d.h. diese Grenze ist abhängig von den Sekundärkoeffizienten inkl. des Elektroden-Materials.



Abbildung 2.10: Paschen-Kurve.

Eine Liste von Parametern zur Berechnung des Townsendkoeffizienten  $\alpha$  sind in Tab. 2.1 gezeigt. Aus der Definition von A und B kann man ablesen, dass das Verhältnis A/B:

$$\frac{B}{A} = \frac{E_{\text{Ionisation}}}{ek_{\text{B}}T} \sigma_{\text{m}} \frac{k_{\text{B}}T}{\sigma_{\text{m}}} \approx \frac{E_{\text{Ionisation}}}{e}$$
(2.74)

beträgt. Wie in der Tabelle abzulesen ist, bekommt man Werte, die zumindest in der Nähe der wahren Ionisationsenergie der genannten Gase liegen. Bei dem Messen von Zündfeldstärken kann man in sehr besonderen Fällen einige Abweichungen beobachten wie in Abb. 2.11 illustriert ist.

• Long Path Breakdown

Bei dem Versuch die Paschenkurve bei sehr hohen Drücken und kleinen Abständen zu untersuchen, beobachtete man ein Abknicken der Paschenkurve. Dies wird durch die Zündung über einen längeren Weg (Weg 1 in Abb. 2.11) statt des direkten Weges verursacht (Weg 2 in Abb. 2.11). Um diesen so genannten *long path breakdown* zu unterdrücken, muss das Entladungsgefäß radial eingefasst sein.

• Feldemission

Bei sehr kleinen Abständen kann die Elektronenproduktion auch über Feldemission stattfinden. Hierbei können Elektronen direkt aus dem Festkörper heraus tunneln, da das starke elektrische Feld, die Kante



Abbildung 2.11: Abweichungen von der Paschenkurve für ausgewählte Beispiele.

zur Austrittsarbeit stark verbiegt. Dazu dürfte der Elektrodenabstand allerdings nur 5 $\mu {\rm m}$  betragen.

Weiterhin kann Feldemission auch an Spitzen auf der Elektrode stattfinden. Durch das Aufbringen von Kohlenstoff-Nanoröhren als extrem spitze Emitter, lassen sich so Quellen für Elektronenstrahlen herstellen.

• Raumladungseffekte

Bei hohen Dichten wie z.B. bei Atmosphärendruck wird die Raumladungsdichte so groß, das das elektrische Feld, das durch die Elektronen in der Lawine erzeugt wird, ausreicht, um weiterhin zu ionisieren. D.h. die Lawine trägt sich selber. Dieser Mechanismus ist unabhängig von dem Elektrodenmaterial. Man bezeichnet diesen Zündmechanismus als **Streamer**.

• Überkritisches CO<sub>2</sub>

 $CO_2$  durchläuft bei hohem Druck den kritischen Punkt bei 73 bar und 304 K. An diesem kritischen Punkt gibt es starke Fluktuationen zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phasen von  $CO_2$ . Durch das zeitweise Bilden von Bläschen werden Regionen geschaffen in denen das Gas durch eine von außen angelegte Spannung zünden kann. Dies wird sichtbar an einer reduzierten Brennspannung am kritischen Punkt.

Abschließend wollen wir das zeitliche Verhalten der Zündung des Plasmas diskutieren, wie es in Abb. 2.12 illustriert ist. Wir unterscheiden dabei zwei

Zeitkonstanten. Die Driftzeit der Ionen zur Kathode  $t_+$  und die Driftzeit der Elektronen zur Anode  $t_-$ . Die meisten Ionen werden vor der Anode gebildet. An diesem Ort ist die Elektronendichte maximal,  $n_0$ . D.h. pro Driftzeit der Elektronen  $t_-$  bekommen wir:

$$\frac{\mathrm{d}n_+}{\mathrm{d}t} = \frac{n_0}{t_-} \left( e^{\alpha d} - 1 \right) - \frac{n_+}{t_+} \tag{2.75}$$

Der Verlust an Ionen ist durch die Driftzeit der Ionen ausgedrückt  $t_+$ . Diese Änderung der Ionenzahl lässt sich in einen Strom umrechnen  $I_+ = \frac{dn_+}{dt}e$  und man bekommt:



$$I_{+} = \frac{en_{0}}{t_{-}} \left( e^{\alpha d} - 1 \right) \left( 1 - e^{-\frac{t}{t_{+}}} \right)$$
(2.76)

Abbildung 2.12: Zeitverlauf des Stromanstiegs bei einer Townsend- und einer Streamerentladung.

Man erkennt, dass der Stromanstieg über ein charakteristische Zeit  $t_+$  erfolgt, der Zeit die die Ionen brauchen, um zur Kathode zu gelangen. Diese Zeiten sind typischerweise im Bereich von  $\mu$ s. Dies ist im Unterschied zu der Zündung bei hohen Drücken. Hier wird die Elektronenlawine so groß und zudem selbst erhaltend, dass sie die ganze Entladungsstrecke überbrücken kann und so den Strom tragen kann. D.h. in diesem Fall ist die Zeitkonstante die Driftzeit der Elektronen. Wegen der geringen Masse ist diese viel kürzer und wir bekommen Zeitkonstanten im Bereich von ns.

## 2.2.3 Zündung einer RF-Entladung

Die Zündung eines Gases in einem elektrischen Wechselfeld erfolgt prinzipiell nach anderen Mechanismen, da der stabile Betrieb der Entladung nicht mehr durch einen DC Stromfluss gewährleistet sein muss, sondern allein der Verschiebungsstrom die Entladung aufrecht erhält. Zur Berechnung der Bedingung zur Zündung muss man deshalb eine Energiebilanz aufstellen zwischen Energiegewinn im elektrischen Feld und Energieverlust in den Stößen der Elektronen mit dem Neutralgas.

### 2.2.3.1 Mittlere Energie eines Elektrons im RF-Feld

Betrachten wir zunächst den einfachen Fall der Beschleunigung eines Elektrons im elektrischen Feld:



 $E = E_0 e^{i\omega t} \tag{2.77}$ 

 $v_m = 0$ 

t



mit der entsprechenden Bewegungsgleichung:

<F>

E<sub>max</sub>

$$m\frac{\mathrm{d}^2 z}{\mathrm{d}t^2} = qE_0 e^{i\omega t} \tag{2.78}$$

Dies wird gelöst und wir erhalten für Ort und Geschwindigkeit:

$$z(t) = -\frac{qE_0}{m\omega^2}e^{i\omega t} \tag{2.79}$$

$$v(t) = i \frac{qE_0}{m\omega} e^{i\omega t}$$
(2.80)

Das Elektron oszilliert um seine Ruhelage mit einer maximalen Geschwindigkeit beim Durchgang durch die Ruhelage von:

$$v_{\max} = \frac{qE_0}{m\omega} \tag{2.81}$$

Man erkennt, dass die Geschwindigkeit mit steigender Frequenz des elektrischen Feldes sinkt. Die maximale Energie beträgt:

$$E_{\max} = \frac{1}{2}mv_{\max}^2 = \frac{1}{2}\frac{q^2 E_0^2}{m\omega^2}$$
(2.82)

Diese Energie ist allerdings sehr klein. Wenn man typische Zahlen einsetzt, so bekommt man Energien im Bereich von unter einem eV. Diese Energie ist viel niedriger als die Ionisationsenergie der Gase und eine Zündung könnte nicht stattfinden. Dies lässt sich nur auflösen, wenn man berücksichtigt, dass die Elektronen Stöße erleiden und damit aus der Phase zum elektrischen Feld heraus laufen und so ihre mittlere Energie erhöhen. Betrachten wir dazu noch einmal die Bewegungsgleichung, aber diesmal unter Berücksichtigung einer Dämpfung:

$$m\frac{\mathrm{d}^2 z}{\mathrm{d}t^2} + \nu_{\mathrm{m}} m\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = qE_0 e^{\imath\omega t} \tag{2.83}$$

Für die Geschwindigkeit wird dies gelöst durch:

$$v(t) = \frac{eE_0(\nu_{\rm m} - \imath\omega)}{m(\omega^2 + \nu_{\rm m}^2)}e^{\imath\omega t}$$
(2.84)

Daraus lässt sich jetzt die Leistung bestimmen, bzw. die Energie, die ein Elektron pro Zeit aus dem elektrischen Feld aufnimmt. Mit j = env und der Leistungsdichte P = jE bekommt man:

$$P = ne \frac{eE_0(\nu_{\rm m} - \iota\omega)}{m(\omega^2 + \nu_{\rm m}^2)} e^{\iota\omega t} E_0 e^{\iota\omega t}$$

$$\tag{2.85}$$

Diese Leistung ist nicht rein imaginär, sondern enthält auch einen Anteil an Wirkleistung, so dass die zeitliche Mittelung nicht Null ergibt. Wir bekommen aus  $\Re P$ :

$$\langle P \rangle_{\rm t} = \frac{n e^2 \nu_{\rm m} E_0^2}{2m(\omega^2 + \nu_{\rm m}^2)} \tag{2.86}$$

Diese Formel lässt sich auch für den DC-Fall anwenden mit  $\omega = 0$ :

© A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum

$$P = \frac{ne^2 E_0^2}{2m\nu_{\rm m}} \tag{2.87}$$

Dies entspricht der Leistung, die ein ohmscher Strom dissipiert. Vergleicht man diese beiden Leistungen, so kann man den EinFluss des elektrischen Wechselfeldes auch durch ein **effektives elektrisches Feld** ausdrücken:

$$E_{\rm eff}^2 = \frac{\nu_{\rm m}^2}{\nu_{\rm m}^2 + \omega^2} E_0^2$$
(2.88)

Im zeitlichen Mittel wird die Leistung  $\langle P \rangle_{\rm t}$  aufgenommen. Diese wird mit dem Energieverlust pro Zeit bilanziert, den die Elektronen bei elastischen Stößen mit dem Neutralgas erleiden. Dazu betrachten wir den Energieverlust bei einem Stoß eines Elektrons der Masse  $m_{\rm e}$  und der mittleren Energie  $\langle E \rangle$ mit einem Neutralgasatom der Masse  $m_{\rm g}$ . Wir bekommen:

$$T = \langle E \rangle \frac{m_{\rm e} m_{\rm g}}{(m_{\rm e} + m_{\rm g})^2} \approx \langle E \rangle \frac{m_{\rm e}}{m_{\rm g}}$$
(2.89)

Diese Energie wird von n Elektronen entsprechend der Stoßfrequenz  $\nu_{\rm m}$  pro Zeit verloren. Insgesamt können wir als Bilanzgleichung der Leistungsaufnahme und -abgabe schreiben:

$$\frac{ne^2\nu_{\rm m}E_0^2}{2m_{\rm e}(\omega^2+\nu_{\rm m}^2)} = n\nu_{\rm Ion.}E_{\rm Ion.} + \frac{m_{\rm e}}{m_{\rm g}}n\nu_{\rm m}\langle E\rangle + n\langle E\rangle \frac{1}{\tau_{\rm diff.}}$$
(2.90)

Der Energieverlust auf der rechten Seite besteht aus Ionisation mit einer Rate  $\nu_{\text{Ion.}}$ , aus dem Energieverlust in elastischen Stößen gemäß  $\nu_{\rm m}$  und dem Verlust der Teilchen über Diffusion mit einer Einschlußzeit  $\tau_{\text{diff.}}$ .

Im einfachsten Fall wollen wir Ionisation und Diffusion vernachlässigen, da die elastische Streuung dominiert. Damit bekommen wir aus Gl. 2.90 die mittlere Energie  $\langle E \rangle$  eines Elektrons zu:

$$\langle E \rangle = \frac{m_{\rm g} e^2 E_0^2}{2m_{\rm e}^2 (\omega^2 + \nu_{\rm m}^2)} = E_{\rm max} \frac{m_{\rm g}}{m_{\rm e}} \frac{\omega^2}{\omega^2 + \nu_{\rm m}^2}$$
(2.91)

Wir erkennen, dass die mittlere Energie ein Vielfaches von  $E_{\text{max}}$  betragen kann, entsprechend dem Verhältnis  $\frac{m_g}{m_e} \gg 1$ . Dieses Ergebnis ist einleuchtend, da bei unendlich großer Massendifferenz  $m_g/m_e$  bei den Stößen die Elektronen nie Energie verlieren und nur ihre Phase zum elektrischen Feld ändern und so ihre Energie immer erhöhen können. Der zeitliche Verlauf der Energie eines Elektrons mit und ohne Stöße ist in Abb. 2.13 illustriert.

#### **RF** Ignition

Animation

Simulation der Energiezunahme eines Elektrons mit und ohne der Berücksichtigung von Stößen.



#### 2.2.3.2 Diffusionsbestimmte Zündung

Für die Beurteilung der notwendigen Zündfeldstärke  $E_0$  ist es jetzt notwendig, die Bilanzgleichung 2.90 erneut zu betrachten. Eine einfache Zündbedingung kann man ableiten, wenn man die Ladungsträgererzeugung mit dem Verlust durch Diffusion bilanziert. Zur Bestimmung des Dichteprofils an Elektronen benutzen wir die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = n\nu_{\mathrm{Ion.}} + n_{\mathrm{g}}\nu_{\mathrm{extern}} + D_{\mathrm{e}}\frac{\partial^{2}n}{\partial z^{2}}$$
(2.92)

An dieser Stelle fügen wir die Ionisation durch eine externe Quelle hinzu, um das Dichteprofil allein aus der Kontinuitätsgleichung lösen zu können. Ohne diesen Term, würden alle Terme proportional zur Elektronendichte sein, die sich damit herauskürzt, d.h. es gibt keine konvergente Lösung. Eine konvergente Lösung für diesen Fall bekommt man nur, wenn man zusätzlich noch eine Leistungsbilanz der Entladung löst, um deren Temperatur zu bestimmen. Aus der Kontinuitätsgleichung für eine einfachen Parallelplattenanordnung ergibt sich ein cosinus-förmiges Dichteprofil.

$$n(z) \propto \cos(z \sqrt{\frac{\nu_{\text{Ion.}}}{D_{\text{e}}}})$$
 (2.93)

<sup>©</sup> A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum

Aus den Randbedingungen, d.h.  $n(\pm d/2) = 0$  erhalten wir eine Beziehung zwischen Geometrie der Anordnung und dem Verhältnis aus Ionisation und Diffusionskoeffizienten. Dies hat die Dimension einer charakteristischen Länge  $\Lambda^{-2}$ 

$$\frac{\nu_{\text{Ion.}}}{D_{\text{e}}} = \left(\frac{\pi}{d}\right)^2 = \frac{1}{\Lambda^2} \tag{2.94}$$

Diese Bedingung lässt sich als Zündbedingung des Plasmas interpretieren, da die Lösung genau bedingt, dass

$$\nu_{\text{Ion.}} = \frac{1}{\tau_{\text{diff.}}}$$
(2.95)

gelten muss. Allerdings ist sowohl die Ionisationsfrequenz, als auch die Einschlusszeit eine Funktion der Temperatur des Plasmas. D.h. kleine Änderungen in der Temperatur führen zum Beispiel zu einer höheren Ionisationsrate im Vergleich zur Verlustrate und die Elektronendichte steigt immer weiter an. Dies wäre der Fall der Zündung und auch die Erklärung warum für die Bestimmung des Dichteprofils der Entladung eine Energiebilanz zur unabhängigen Bestimmung der Temperatur notwendig ist. Wir betrachten jetzt die beiden Grenzfälle hohen und niedrigen Druckes.

•  $\nu_{\rm m}\gg\omega$ 

Bei hohen Drücken erreichen die meisten Teilchen eine mittlere Energie  $\langle E \rangle$  gleich der Ionisationsenergie  $E_{\text{Ion.}}$ , weil der Verlust zu den Wänden gering ist. Die elastische Streuung dominiert und wir können den ersten und dritten Term in Gl. 2.90 vernachlässigen. D.h. wir bekommen für die Zündfeldstärke  $E_0$ :

$$E_0 = \left[\frac{m_{\rm e}^2}{m_{\rm g}e^2}E_{\rm Ion.}(\nu_{\rm m}^2 + \omega^2)\right]^{1/2}$$
(2.96)

Nachdem  $\nu_{\rm m} \gg \omega$  gilt, erkennen wir, dass wegen  $\nu_m = n_{\rm g} \langle v \sigma_{\rm m} \rangle$  die Zündfeldstärke linear mit der Gasdichte bzw. dem Druck ansteigt. Zudem ist die Zündfeldstärke unabhängig von den Abmessungen des Reaktors.

•  $\nu_{\rm m}\ll\omega$ 

Falls der Druck klein ist, so können wir die elastischen Stöße vernachlässigen. Die Bilanzgleichung 2.90 wird zu:

$$\frac{ne^2\nu_{\rm m}E_0^2}{2m_{\rm e}(\omega^2+\nu_{\rm m}^2)} = n\nu_{\rm Ion.}E_{\rm Ion.} + n\langle E\rangle \frac{1}{\tau_{\rm diff.}}$$
(2.97)

Die mittlere Energie der Teilchen wird kleiner als die Ionisationsenergie, da ein nennenswerter Teil der Teilchen durch Diffusion verloren geht, bevor sie die Ionisationsenergie erreichen können. Wenn wir die Zündbedingung  $\nu_{\text{Ion.}} = 1/\tau_{\text{diff.}}$  ausnutzen und  $1/\tau_{\text{diff.}} = \frac{D_e}{\Lambda^2}$  bekommen wir für die Zündfeldstärke:

$$E_0 = \left[\frac{D_{\rm e}m_{\rm e}\omega^2}{\Lambda^2\nu_{\rm m}e^2}(\langle E\rangle + E_{\rm Ion.})\right]^{1/2}$$
(2.98)

Nachdem  $D_{\rm e} \propto \nu_{\rm m}^{-1}$  gilt, sehen wir, dass die Feldstärke mit  $\nu_m^{-1}$  skaliert, d.h. die Zündspannung nimmt mit sinkendem Druck wieder zu, wie in Abb. 2.14 illustriert. Zudem hängt die Zündfeldstärke über  $\Lambda$  von der Geometrie des Reaktors ab.

An dieser Stelle ist es wichtig zu bemerken, dass diese einfache Betrachtung jegliche Sekundäreffekte und den Verlust der Ladungsträger durch Drift zu den Elektroden vernachlässigt. Beide Beiträge sind insbesondere bei kleinen Drücken wichtig, so dass gemessene Zündkurven in Abhängigkeit von dem Gas und der Geometrie des Aufbaus von der Form in Abb. 2.14 abweichen können.

Der Beitrag der Sekundärelektronenemission (SEE) an den Elektroden wird unterhalb eines kritischen Druckes wichtig und die Paschenkurve erniedrigt sich weiter, da jetzt ein zusätzlicher Produktionskanal für die Elektronen existiert. Man durchläuft ein "zweites Minimum". Bei niedrigem Druck kann man dann aber den Punkt erreichen, in dem die Feldstärke zu hoch wird, da jetzt die Elektronen zu schnell durch Drift wieder verloren gehen, so dass wiederum keine Ionisation stattfinden kann. Erst wenn die Spannung sehr hoch wird, kann auch bei niedrigen Drücken wieder Ionisation stattfinden. Diese Kennlinie lässt sich nur bei besonderer Experimentführung beobachten. Normalerweise werden Zündkurven gemessen, indem man bei konstantem Druck die Spannung erhöht (Weg 1 in Abb. 2.14). Gerade der linke Zweig der RF-Paschenkurve für die RF-Zündung lässt sich so nicht exakt vermessen. Dazu ist es notwendig zuerst die Spannung bei sehr niedrigem Druck einzustellen und dann den Druck zu erhöhen (Weg 2 in Abb. 2.14).

Dieser Einschluss lässt sich zusätzlich noch modifizieren durch die Überlagerung mit einem elektrischen DC-Feld. Die effektive Einschlusslänge  $\Lambda_{\text{eff}}$  reduziert sich damit gemäß:



**Abbildung 2.14:** Zündfeldstärke im elektrischen Wechselfeld in Abhängigkeit von dem Druck.

$$\frac{\nu_{\text{Ion.}}}{D_{\text{e}}} = \frac{1}{\Lambda^2} + \frac{(2\mu E)}{dD_{\text{e}}} = \frac{1}{\Lambda_{\text{eff}}^2}$$
(2.99)

Die Größe  $\frac{(2\mu E)}{d}$  entspricht dabei dem Inversen der Drifteinschlusszeit. Weiterhin kann ein überlagertes Magnetfeld bei genügend niedrigem Druck die Zündfeldstärke stark reduzieren, da die Elektronen jetzt resonant geheizt werden können und sich zudem der Einschluss verbessern kann.

Schließlich besteht noch die Möglichkeit der Bildung von negativen Ionen. Dies erhöht die Zündfeldstärke da der Verlust der Ladungsträger größer wird. Durch eine Anlagerungsfrequenz  $\nu_a$  ausgedrückt bekommen wir:

$$\frac{\nu_{\rm Ion.}}{D_{\rm e}} = \frac{1}{\Lambda^2} + \frac{\nu_{\rm a}}{D_{\rm e}} = \frac{1}{\Lambda_{\rm eff}^2}$$
(2.100)

### 2.2.3.3 Driftbestimmte Zündung

Wie schon gerade erwähnt, bekommt man bei niedrigem Druck und entsprechender Frequenz Situationen in denen die Amplitude der Oszillation in die Größenordnung des Abstands der Elektroden gelangt. In diesem Fall wird der Verlust der Ladungsträger sehr groß und dementsprechend erhöht sich die Zündfeldstärke. Dieser Übergang ist nicht graduell sondern erfolgt plötzlich, wenn bei einer bestimmten Frequenz die Amplitude zu groß wird. Dies ist in Abb. 2.15 veranschaulicht.

$$\frac{d}{2} = \frac{2e}{m\omega\nu_{\rm m}} E_0 \frac{\omega^2}{\nu_{\rm m}^2 + \omega^2} \tag{2.101}$$



Abbildung 2.15: Zündfeldstärke im elektrischen Wechselfeld in Abhängigkeit von der Frequenz für unterschiedliche Drücke bzw. Stoßraten.

Wenn wir bei hohen Frequenzen anfangen, ändert sich die Zündfeldstärke nur wenig. Mit niedriger werdender Frequenz, steigt die Amplitude und die Verluste steigen sehr leicht, da ein kleiner Teil der Elektronen die Wand erreichen kann. Dies wird durch eine sehr leichte Erhöhung der Zündfeldstärke sichtbar. Falls die Amplitude der Oszillation genau den Plattenabstand erreicht, dann steigen die Verluste sprunghaft an, was durch eine starke Erhöhung der Zündfeldstärke ausgeglichen werden muss. Bei weiterer Erniedrigung der Frequenz, wird die Energie der Teilchen beim Auftreffen auf die Elektrode immer größer und die Effizienz der Sekundärelektronenemission steigt an. D.h. ein neuer Mechanismus wird wirksam der Elektronen nachliefert, was wieder zu einer Erniedrigung der Zündfeldstärke führt.

Diese Sekundäreffekte können sich bei richtiger Frequenz und Plattenabstand sogar aufschaukeln und man erhält eine so genannte **Multipaktorentladung**. Diese Multipkatorentladungen sind insbesondere parasitäre Entladungen in evakuierten Hohlleitern für die Mikrowellenzuleitungen in großen Fusionsanlagen.

## 2.3 Zündung bei höheren Drücken

Die bisherige Beschreibung von Zündphänomenen beruhte immer darauf, dass ein von außen angelegtes Feld zu einer Beschleunigung der Ladungsträger bis zur Ionisation führt. Die Effizienz dieser Beschleunigung ist dann von der Reaktorgeometrie, der Frequenz des Feldes und der freien Weglänge abhängig. Allerdings galt immer die Voraussetzung, dass die Ladungsträgerdichte so klein ist, dass die externen Felder dadurch nicht beeinflusst oder abgeschirmt werden. Genau diese Annahme ist bei Zündphänomenen bei höheren Drücken nicht mehr gerechtfertigt. Durch die hohe Neutralgasdichte können in einer Lawine so viele Elektronen entstehen, dass das lokale elektrische Feld in der Umgebung dieser Lawine genauso groß wird wie das externe Feld. D.h in der Umgebung dieser Lawine kann durch die Lawine selber Zündung ausgelöst werden. Diesen Effekt bezeichnet man als **Streamer-Mechanismus**.

## 2.3.1 Streamer-Mechanismus

Bei der Zündung bei hohen Drücken (bzw. durch den Streamer-Mechanismus) macht man die Beobachtung, dass die Paschenkurve nicht mehr zur Beschreibung herangezogen werden kann, da z.B. der Einfluss von Oberflächen auf die Zündspannung verschwindet. Zudem sind die beobachteten Zündfeldstärken geringer als erwartet: bei einem Bar beträgt die freie Weglänge ca. 1  $\mu m$ . D.h. um eine Energie von 10 eV aufzunehmen um zu ionisieren, benötigt man ein elektrisches Feld von der Größenordnung 10<sup>7</sup> V/m. Im Experiment beobachtet man allerdings nur  $10^6$  V/m. Schließlich erfolgt die Zündung auch sehr viel schneller als im Niederdruck, da die Zeitkonstante von der Drift der Elektronen bestimmt ist und nicht mehr durch die Drift der Ionen. D.h. der Streamermechanismus läuft auf der Zeitskala Nanosekunden ab. Ein ausgebildeter Streamer kann dann sogar sehr viel schneller als die Driftgeschwindigkeit der Elektronen durch eine Gasstrecke hindurch laufen, da Ionisation nicht mehr direkt durch Elektronenstoß sondern auch durch das elektrische Feld selber bzw. durch Photoionisation erfolgen kann. Diese beiden Prozesse breiten sich natürlich sehr viel schneller aus im Vergleich zur Driftgeschwindigkeit der Elektronen. Eine Photographie einer Streamerentladung ist in Abb. 2.16 gezeigt. Man erkennt bei sehr kurzen Expositionszeiten, dass die Emission nur von dem Kopf der Streamer stammt. Bei diesem Beispiel entsteht ein Bündel an Streamerentladungen, die sich verzweigen.

Die Beeinflussung des elektrischen Feldes durch einen Streamer ist in Abb. 2.17 gezeigt. Ein Streamer besteht aus einem **Streamerkopf**, dem Ort mit hoher Ladungsträgerdichte und einem **Streamerkanal**, der sich entlang der

<sup>©</sup> A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum





Laufrichtung des Streamer ausdehnt. Für den Fall eines negativen Streamers, ist der Streamerkopf negativ geladen. An dieser Stelle ist die Front der Elektronenlawine mit einer dementsprechend hohen Elektronendichte. Diese Lawine läuft entlang des äußeren elektrischen Feldes. Die Ionisation selbst wird allerdings durch die Feldstärke dieser großen negativen lokalen Ladung bewirkt. Im Streamerkanal, verbleiben die positiv geladenen Ionen, die der schnellen Bewegung der Elektronenlawine nicht folgen können. Überlagert man das elektrische Feld der Ladungsträger in dem Streamer mit dem externen Feld, so bekommt man eine Feldverteilung wie sie in Abb. 2.17 gezeigt ist.

Das Feld ist insbesondere in der Umgebung des Streamerkopfes sehr stark. Die Felder in der Umgebung des Streamerkanals sind viel schwächer, führen aber dazu, dass im Streamerkanal langsam Elektronen aus der Umgebung aufgesammelt werden und sich ein quasi neutraler Kanal aufbaut. Gleichzeitig weitet sich ein Streamer mit seinem Fortschreiten auf, da die Ionisation am Streamerkopf prinzipiell in alle Richtungen erfolgen kann. Dies führt zu einer Abnahme des lokalen elektrischen Feldes und ein freier Streamer kann nach einer bestimmten Laufzeit wieder verlöschen.

Prinzipiell unterscheidet man **negative** und **positive Streamer**, wie in Abb.



Abbildung 2.17: Elektrische Felder in der Umgebung eines Streamers.

2.18 illustriert ist:

- Bei einem negativen Streamer entsteht eine Elektronenlawine am Streamerkopf und der Streamer bewegt sich in Richtung zur Anode, entlang des äußeren elektrischen Feldes.
- Bei einem positiven Streamer entsteht in der Elektronenlawine zudem auch eine große Anzahl an Photonen, die ihrerseits die Umgebung ionisieren. Insbesondere auch in der Region in Richtung der Kathode. Eine Elektronenlawine, die dort entsteht, läuft in den Bereich des Kanals hinein und erzeugt so Quasineutralität. Es verbleibt aber jetzt ein positiver Streamerkopf der zurück gebliebenen Ionen, der sich über diesen Mechanisms zur Kathode bewegt. Im Unterschied zum negativen Streamer haben wir eine andere Bewegungsrichtung und die Richtung der positiven Streamer ist auch nicht so eindeutig und gerade wie die des negativen Streamers, da die Ionisation immer durch Photonen in alle Richtungen erfolgt. Positive Streamer können demnach auch nur in Gasen existieren, die zu einer effizienten Photoionisation neigen.

Hat man eine Streamerentladung zwischen zwei Elektroden, kann dieser Streamer die Oberfläche erreichen und erzeugt so einen quasineutralen Plasmakanal zwischen den Elektroden. Dieser leitfähige Kanal erzeugt einen Kurzschluss und ein großer Strom fließt bei hohem Druck. Dies bezeichnet man dann als **Funken**.



Abbildung 2.18: Negativer und positiver Streamer.

Für das Auftreten eines Streamers lässt sich ein einfaches Kriterium definieren. Betrachten wir dazu das elektrische Feld des negativen Streamerkopfes mit einem Radius R in einem Gasspalt mit Elektrodenabstand d. Dies ist:

$$E_{\rm a} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 R^2} e^{\alpha d} \tag{2.102}$$

Den Faktor  $e^{\alpha d} \gg 1$  bezeichnet die Primärverstärkung der Lawine die in dem Gasspalt bis zur Ausbildung des Streamerkopfes vorherrscht. Ein eigenständiger Streamer kann entstehen, wenn das elektrische Feld an der Oberfläche des Kopfes gleich der Zündfeldstärke  $E_0$  wird bevor die Lawine die andere Elektrode im Abstand d erreicht. Die Ausdehnung des Kopfes entspricht ungefähr der Ionisationslänge, d.h.  $R = \frac{1}{\alpha}$ . In dieser Näherung bekommen wir:

$$\alpha d = \ln \frac{4\pi\epsilon_0 E_0}{e\alpha^2} \approx 20 \tag{2.103}$$

Nachdem  $E_0$  gemäß dem Paschengesetz eine Funktion von  $\alpha$  ist, und die Zündfeldstärke für ein gegebenes Gas bekannt ist, können wir aus dieser Gleichung den Term  $\alpha d \simeq 20$  bestimmen. Aus der Primärverstärkung ergibt dies für die Mindestanzahl an Elektronen im Streamerkopf  $e^{20} \approx 10^8$ Elektronen. Dies bezeichnet man als **Meek-Kriterium**. D.h. bei gegebener Feldstärke und damit Townsendkoeffizient  $\alpha$  brauchen wir eine Strecke d bis sich der Streamer ausgebildet hat.

## 2.3.2 Modell eines Streamers

Im Folgenden wollen wir ein sehr einfaches Modell<sup>1</sup> der Bewegung eines Streamers ableiten, wie in Abb. 2.19 illustriert ist. Die Kontinuitätsgleichung für die Elektronendichte lautet.

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}t} + \nabla j = \nu_{\mathrm{Ion}} n_{\mathrm{e}} \tag{2.104}$$

Wir gehen in das Bezugssystem des sich mit v bewegenden Streamers und bekommen zunächst am Streamerkopf eine zeitlich konstante Elektronendichte. D.h. es gilt:

$$\nabla j = \nu_{\rm Ion} n_{\rm e} \tag{2.105}$$

Den Strom im Bezugssystem des Streamers erhält man, wenn man formal von allen Geschwindigkeiten v abzieht. Damit wird aus  $\nabla j = \frac{d}{dz}(v_e - v)n$ .  $v_e$ bezeichnet hier die absolute Driftgeschwindigkeit der Elektronen. Diese kann unter Umständen geringer als die Geschwindigkeit des Streamers selber sein, da ein Fortschreiten des Streamerkopfs auch durch elektrische Felder oder Photonen getragen sein kann.

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}n_{\mathrm{e}}\left(v_{\mathrm{e}}-v\right) = \nu_{\mathrm{Ion}}n_{\mathrm{e}} \tag{2.106}$$

Nach der Produktregel lösen wir die räumliche Ableitung auf und erhalten unter der Annahme, dass v räumlich konstant ist, als Gleichung für die Elektronen:

$$-v\frac{\mathrm{d}n_e}{\mathrm{d}z} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(n_\mathrm{e}v_\mathrm{e}\right) = \nu_\mathrm{Ion}n_\mathrm{e} \tag{2.107}$$

Aus einer Kontinuitätsgleichung für die Ionen bekommen wir

$$-v\frac{\mathrm{d}n_+}{\mathrm{d}z} = \nu_{\mathrm{Ion}}n_{\mathrm{e}} \tag{2.108}$$

An dieser Stelle haben wir ausgenutzt, dass die Bewegung der Ionen mit  $v_i$  sehr viel langsamer ist als die der Elektronen.

Aus diesen Gleichungen lässt sich jetzt per Komponentenvergleich ableiten, dass gilt:

$$n_{\rm e}v_{\rm e} = (n_+ - n_{\rm e})v \tag{2.109}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>N. Babaeva and G. Naidis, *Modeling of streamer propagation*, in *Electrical Discharges* for environmental purposes ed. by E. Van Veldhuizen



**Abbildung 2.19:** Elektrisches Feld und Ladungsträgerdichte eines einzelnen Streamers.

Dies bedeutet, dass durch die Bewegung des Streamers mit v, der eine Nettoladung  $n_+ - n_e$  trägt, ein Strom der Elektronen  $n_e v_e$  induziert wird, die sich absolut mit der Driftgeschwindigkeit  $v_e$  bewegen. Aus dieser Gleichung lässt sich auch ablesen, dass  $v \gg v_e$  ist: das Integral über die Elektronendichte alleine ist sehr viel größer als das Integral über die Nettoladungsträgerdichte  $n_+ - n_e$ . Demnach kann die Gleichung nur erfüllt werden, wenn andererseits  $v \gg v_e$  gilt.

Die Ionendichte erhalten wir, indem wir zusätzlich noch die Poissongleichung:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}z} = \frac{e}{\epsilon_0}(n_+ - n_\mathrm{e}) \tag{2.110}$$

anwenden, aus:

$$-v \mathrm{d}n_+ = \nu_{\mathrm{Ion}} n_{\mathrm{e}} \mathrm{d}z \tag{2.111}$$

$$= \nu_{\rm Ion} n_{\rm e} dE \frac{\epsilon_0}{e(n_+ - n_{\rm e})}$$
(2.112)

$$= \nu_{\rm Ion} \frac{\epsilon_0}{e} \frac{v}{v_{\rm e}} dE \qquad (2.113)$$

D.h. der Zusammenhang zwischen Ionendichte und elektrischem Feld ist:

$$-\frac{\mathrm{d}n_{+}}{\mathrm{d}E} = \frac{\epsilon_{0}}{e} \underbrace{\frac{\nu_{\mathrm{Ion}}}{\nu_{\mathrm{e}}}}_{=\alpha}$$
(2.114)

Der Term  $\nu_{\text{Ion}}/v_{\text{e}}$  entspricht genau den erzeugten Ionen pro Strecke, die Ionisationslänge  $\alpha$ . Wenn wir für  $\alpha$  wieder den heuristischen Ansatz in der Form:

$$\alpha = A e^{B/E} \tag{2.115}$$

verwenden, können wir Gl. 2.114 integrieren um die Ionendichte im Kanal zu bestimmen entsprechend den elektrischen Feldern die von  $E_{\text{Kanal}}$  bis  $E_{\text{Kopf}}$  durchlaufen werden

$$n_{+,\text{Kanal}} = \int_{E_{\text{Kanal}}}^{E_{\text{Kopf}}} \frac{\epsilon_0}{e} A e^{-\frac{B}{E}} dE \qquad (2.116)$$

in der Näherung  $E_{\text{Kanal}} \approx 0$  bekommen wir:

$$n_{+,\text{Kanal}} = \frac{\epsilon_0}{e} \alpha \frac{E_{\text{Kopf}}^2}{E_{\text{Kopf}} + B}$$
(2.117)

Man erkennt, dass die Ionendichte die sich aufbaut proportional zum elektrischen Feld des Streamerkopfes und der Ionisationslänge ist. Die Elektronendichte im Streamerkopf bekommt man jetzt aus der Kontinuitätsgleichung für die Elektronen:

$$-v\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}z} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}n_{\mathrm{e}}v_{\mathrm{e}} = \nu_{\mathrm{Ion}}n_{\mathrm{e}}$$
(2.118)

nachdem  $v_{\rm e}$  sich räumlich in erster Näherung nicht ändert, lässt sich dies verkürzen zu:

$$-v \mathrm{d}n_{\mathrm{e}} + v_{\mathrm{e}} \mathrm{d}n_{\mathrm{e}} = \nu_{\mathrm{Ion}} n_{\mathrm{e}} \mathrm{d}z \tag{2.119}$$

Dies lässt sich durch Integration auflösen, indem wir die Elektronendichte vom Kanal bis zum Lawinenkopf, bzw. im Raum entlang des Radiuses R integrieren:

$$\int_{n_{\rm e,Kopf}}^{n_{\rm e,Hintergrund}} \frac{\mathrm{d}n_{\rm e}}{n_{\rm e}} = \int_{0}^{R} \frac{\nu_{\rm Ion}}{v_{\rm e} - v} \mathrm{d}z \qquad (2.120)$$

$$-\ln\left(\frac{n_{\rm e,Kopf}}{n_{\rm e,Hintergrund}}\right) = R\nu_{\rm Ion}\frac{1}{v_{\rm e}-v}$$
(2.121)

$$v \pm v_{\rm e,Kopf} \simeq \frac{R\nu_{\rm Ion}}{\ln\left(\frac{n_{\rm e,Kopf}}{n_{\rm e,Hintergrund}}\right)}$$
 (2.122)

Die logarithmische Abhängigkeit im Nenner von den Teilchendichte ist sehr schwach. Dieser Wert beträgt in der Regel ca. 10. Für den Fall eines sehr schnellen Streamers (es gilt  $v_e \ll v$ ) beobachtet man, dass die Geschwindigkeit proportional zum Radius des Streamerkopfes ist. Dies wird von diesem einfachen Modell richtig wiedergegeben. Ein Beispiel für ein Ergebnis einer kompletten fluid-dynamischen Beschreibung eines Streamers ist in Abb. 2.20 gezeigt. Man erkennt sehr schön, wie die Elektronendichte sich ausbreitet, aber nur am Ort des Streamerkopfes sich eine Elektronenüberschuss ausbildet und lokal das elektrische Feld verändert. Es verbleibt ein quasineutraler Streamerkanal. Hinter dem Streamerkopf ist die Feldstärke geringer im Vergleich zur Ausgangssituation, während sie vor dem Streamer wesentlich höher ist. Weiterhin erkennt man den Anfang der Aufteilung des Streamerkopfes in zwei einzelne Streamer (Streamerbranching).

Bei dieser Streamerentladung bei hohem Druck entstehen leitfähige Kanäle auf der Spur des Streamers. Falls die Rekombination klein ist, können aus diesen Streamerentladungen zusammen so genannte **Leader** werden. Dies sind leitfähige Plasmakanäle wie sie sich an Gewitterwolken bilden, bevor es zum Durchschlag zwischen Wolke und Erdboden kommt.



**Abbildung 2.20:** Berechnung der Elektronendichte (oberste Reihe), der Nettoladung und der Äquipotentiallinien (mittlere Reihe) sowie des elektrischen Feldes eines Streamers (untere Reihe) zu unterschiedlichen Zeiten [16].

## 2.4 Beispiel - Zündphänomene in der Atmosphäre

Zum Abschluss wollen wir ein Beispiel diskutieren bei dem alle bisherigen Zündphänomene zum Tragen kommen: die Entladungen in der oberen Atmosphäre. Aus Satelliten- und Flugzeugbeobachtungen weiß man inzwischen, dass einige Entladungen nicht nur zwischen Gewitterwolken und dem Erdboden, sondern auch zwischen den Gewitterwolken und der oberen Atmosphäre stattfinden können. Eine Übersicht über diese Phänomene ist in Abb. 2.21 gezeigt.



from T. Neubert, Science 300, 747 (2003)

Abbildung 2.21: Schematische Darstellung von Entladungsphänomene in der oberen Atmosphäre [36].

In einem Gewitter laden sich die Gewitterwolken zunächst auf. In dem starken elektrischen Feld enstehen Streamer, die sich zu Leadern bündeln und sich schließlich in Form eines Blitzes zum Boden oder zur Wolke entladen. Aller-

dings können diese starken elektrischen Felder auch direkt Streamerentladungen oberhalb der Gewitterwolken auslösen. Entladungen, die von den Wolken nach oben laufen bezeichnet man als Jets. Aufgrund der Anregungscharakteristik von Stickstoff leuchten diese blau. Ein komplizierter Mechanismus ist der so genannte Sprite, der nur in Zusammenhang mit einer Blitzentladung auftritt, wie in Abb. 2.22 veranschaulicht ist. In der Ionosphäre existiert ein geringe Ladungsdichte, wie sie durch die kosmische Höhenstrahlung produziert wird. Mit steigender Höhe nimmt der Druck ab. Eine Gewitterwolke besitzt ein elektrisches Dipolfeld, dass bis in die Ionosphäre hinein reicht. In diesem Feld kann bei genügend geringer Dichte eine Entladung zünden eine schwache Townsendentladung in der oberen Atmosphäre. Entlädt sich jetzt die positive Ladung am oberen Ende der Gewitterwolke zum Boden, so ändert sich das Feld der Gewitterwolke und wir bekommen plötzlich ein sehr großes elektrisches Feld in großen Höhen. Dieses elektrische Feld ist oberhalb der Zündfeldstärke und eine Streamerentladung kann sich aufbauen, die jetzt entlang des elektrischen Feldes nach unten läuft (positiver Streamer). Die Färbung dieser Entladung entspricht wieder den Anregungen von Stickstoff, die in unterschiedlichen Höhen unterschiedlich stark gequencht werden. Diese Sprites können gleichzeitig Schockwellen in der Ionosphäre auslösen, die als Elve bezeichnet werden.



Abbildung 2.22: Feldverteilung oberhalb von Gewitterwolken.

# Kapitel 3

# Plasmagleichgewicht

Das Erreichen des Zündkriteriums eines Plasmas entspricht zunächst einer exponentiellen Vervielfältigung der Elektronen (vgl. Sekundärverstärkung des Paschen-Kriteriums). Die erzeugten Elektronen bilden schließlich eine so starke Raumladungszone, dass sie das externe elektrische Feld abschirmen. D.h. die Erzeugung kommt zum erliegen und es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein.

Der Gleichgewichtszustand eines Plasmas ist gleichbedeutend mit einer ausgeglichenen Teilchen- und Energiebilanz, d.h. der Zu- und Abstrom an Teilchen sowie die absorbierte Leistung und die Verlustleistung sind identisch. Die Teilchenbilanz wird sehr wesentlich vom Randbereich bestimmt, da an dieser Grenze die Teilchen das Plasma verlassen bzw. einströmen. Für die Beschreibung der Energiebilanz sind hingegen die Heizprozesse und die Verluste durch Stoßprozesse im Plasma relevant.

Diese Problem lässt sich als "Black-Box" in Abb. 3.1 illustrieren bei dem ein Teilchen- $j_{\text{Teilchen}}$  und Energieeintrag P zu bestimmten Teilchendichten  $n_{\text{e}}$ ,  $n_{\text{i}}$ ,  $n^*$  und Energieverteilungsfunktionen f(E) oder Temperaturen T führt. Zur Berechnung dieses Gleichgewichts wollen wir im Folgenden die Eigenschaften der Plasmarandschicht sowie der Plasmaheizung allgemein diskutieren.

## 3.1 Plasmarandschicht

## 3.1.1 Raumladungszone

Gegeben sei ein quasineutrales Plasma vor einer Oberfläche. Je nach Ladungsträgerströmen in den Plasmen und dem Potential der Oberfläche bildet sich eine so genannte **Randschicht** aus. Die Bildung dieser Randschicht ist eine Folge der Erzeugung des neuen Gleichgewichtszustand nach der



Abbildung 3.1: Im Gleichgewicht müssen sich die Teilchen und Energieströme in ein Plasma hinein mit den Verlusten ausgleichen.

Zündung. Gerade in den Randbereichen können die leichten Elektronen im Vergleich zu den Ionen sehr leicht das Plasma verlassen. Damit würde sich das Plasma immer positiver aufladen. Durch diese Aufladung entsteht aber ein elektrisches Feld in dem Randbereich, das genau diesem Verlust an Elektronen entgegen wirkt. D.h. Randschichten kompensieren immer die unterschiedlichen Beweglichkeiten bzw. Verluste der einzelnen Ladungsträgersorten.

#### Animation

Dichteprofil nach dem Einschalten eines Plasmas

Simulation der Ausbildung von Randschichten in einem Plasma mit konstanter Ladungsträgerdichte im Volumen. Die Elektrode bei -0.05 m ist mit -100V beaufschalgt..



Man unterscheidet eine **Ionenrandschicht**, bei der in der Randschicht nur Ionen vorliegen und die Elektronen durch das elektrische Feld zurückgedrängt werden, und eine **Elektronenrandschicht**, bei der die Verhältnisse umgekehrt sind. In einer Ionenrandschicht zeigt das elektrische Feld in Richtung der Oberfläche und hält somit die Elektronen im Plasma zurück, während es bei der Elektronenrandschicht umgekehrt ist. Eine Ionenrandschicht lässt sich leicht erkennen, da das Fehlen der Elektronen an einer dunklen Zone im Plasma sichtbar wird in der keine Elektronenstoßreaktionen und damit auch keine Lichtemission stattfindet (siehe Abb. 3.2).

Welche Art von Randschicht sich einstellt, hängt von der Ladungsträgerbilanz im Plasma ab. So bildet sich an der Kathode einer DC-Entladung in der Regel eine Ionenrandschicht, während es an der Anode unter Umständen zu einer Elektronenrandschicht kommen kann, falls die Anodenfläche im Vergleich zur Kathodenfläche sehr klein ist.

### 3.1.1.1 Raumladungszone einer Ionenrandschicht

Der einfachste Fall ist zunächst der einer Ionenrandschicht. In dieser Randschicht ist die Elektronendichte sehr viel kleiner als die Ionendichte, wie in Abb.3.3 illustriert. Der Verlauf entspricht dem eines pn Übergangs in der Festkörperphysik. Die positive Raumladungszone ist die Randschicht des Plasmas. Die negative Raumladungszone wird durch eine dünne Elektronenschicht an der Festkörperoberfläche dargestellt.

Zur Berechnung des Verlaufes der Ionendichte in der Randschicht benutzen wir zunächst die Energieerhaltung der Ionen gemäß:

$$\frac{1}{2}Mv_{\rm i}^2(x) + e\Phi(x) = \frac{1}{2}Mv_0^2 \tag{3.1}$$



Abbildung 3.2: Photo einer Ionenrandschicht vor einem Substrat an dem eine externe Spannung angeschlossen ist. Man erkennt eine dunkle Zone vor der Oberfläche. Die externe Spannung verdrängt dort die Elektronen und unterdrückt so auch die Lichtemission in diesem Bereich.

 $v_0$  ist die Geschwindigkeit mit der Ionen in diese Raumladungszone eintreten. Daneben gilt Strom-Erhaltung:

$$n_{\rm i}(x)v_{\rm i}(x) = n_0 v_0$$
 (3.2)

aufgelöst ergibt sich mit  $E_0 = \frac{1}{2}Mv_0^2$ :

$$n_{\rm i}(x) = n_0 \left(1 - \frac{2e\Phi(x)}{Mv_0^2}\right)^{-1/2} = n_0 \left(1 - \frac{e\Phi(x)}{E_0}\right)^{-1/2} \tag{3.3}$$

Für die Beschreibung der Elektronendichte macht man sich zunutze, dass diese wegen ihrer hohen Beweglichkeit direkt den Verlauf des elektrischen Feldes abbilden. Es ist deshalb zulässig einfach die Boltzmann-Beziehung zu benutzen:

$$n_{\rm e}(x) = n_0 e^{\frac{e\Phi(x)}{k_{\rm B} T_{\rm e}}} \tag{3.4}$$

Beides in die Poisson-Gleichung eingesetzt ergibt:

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi(x)}{\mathrm{d}x^2} = e\frac{n_0}{\epsilon_0} \left[ \exp\left(\frac{e\Phi(x)}{k_\mathrm{B}T_\mathrm{e}}\right) - \left(1 - \frac{e\Phi(x)}{E_0}\right)^{-1/2} \right]$$
(3.5)

Diese Gleichung entspricht einer Differentialgleichung für den Potentialverlauf  $\Phi(x)$  in der Randschicht. Allerdings lässt sich diese transzendente Gleichung nur numerisch lösen.



Abbildung 3.3: Verlauf der Ladungsträgerdichte in der Randschicht. Vor der Oberfläche bildet sich eine positive Raumladungszone. Diese wird kompensiert durch eine negative Raumladungszone direkt an der Oberfläche. Durch die großen Unterschiede in den Ladungsträgerdichten im Plasma im Vergleich zu dem Festkörper sind die Dicken dieser Raumladungszonen auch sher unterschiedlich.

Man kann aber zumindest eine Abschätzung für den Bereich der Randschicht bei  $x \sim 0$  wie folgt ableiten. Zunächst wird die Gleichung mit  $\frac{d\Phi(x)}{dx}$  multipliziert und über x integriert. Auf der linken Seite entsteht

$$\int_{0}^{x} \frac{\mathrm{d}\Phi(x)}{\mathrm{d}x} \frac{\mathrm{d}^{2}\Phi(x)}{\mathrm{d}x} \mathrm{d}x = \int_{0}^{x} \frac{\mathrm{d}\Phi(x)}{\mathrm{d}x} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \frac{\mathrm{d}\Phi(x)}{\mathrm{d}x} \mathrm{d}x = \int_{0}^{x} \frac{\mathrm{d}\Phi(x)}{\mathrm{d}x} \mathrm{d}\left(\frac{\mathrm{d}\Phi(x)}{\mathrm{d}x}\right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\mathrm{d}\Phi(x)}{\mathrm{d}x}\right)^{2}$$
(3.6)

Auf der rechten Seite entsteht

$$\int_{0}^{x} \frac{\mathrm{d}\Phi(x)}{\mathrm{d}x} e \frac{n_{0}}{\epsilon_{0}} \left[ exp\left(\frac{e\Phi(x)}{k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{e}}}\right) - \left(1 - \frac{e\Phi(x)}{E_{0}}\right)^{-1/2} \right] \mathrm{d}x = \int_{\Phi(0)}^{\Phi(x)} e \frac{n_{0}}{\epsilon_{0}} \left[ exp\left(\frac{e\Phi(x)}{k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{e}}}\right) - \left(1 - \frac{e\Phi(x)}{E_{0}}\right)^{-1/2} \right] \mathrm{d}\Phi \qquad (3.7)$$

Damit erhält man mit der Integration über  $\Phi$  unter der Annahme dass  $\Phi(0) = 0$ :

© A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum
$$\frac{1}{2} \left( \frac{\mathrm{d}\Phi(x)}{\mathrm{d}x} \right)^2 = \frac{en_0}{\epsilon_0} \left[ k_\mathrm{B} T_\mathrm{e} e^{\frac{e\Phi(x)}{k_\mathrm{B} T_\mathrm{e}}} - k_\mathrm{B} T_\mathrm{e} + 2E_0 \left( 1 - \frac{e\Phi(x)}{E_0} \right)^{1/2} - 2E_0 \right]$$
(3.8)

Diese Gleichung fordert für sinnvolle Lösungen, dass die rechte Seite größer als Null wird. Im Bereich  $x \simeq 0$  gilt sowohl  $e\Phi \ll k_{\rm B}T_{\rm e}$  als auch  $e\Phi \ll E_0$ . Damit lässt sich eine interessante Relation ableiten, wenn man die rechte Seite bis in die zweite Ordnung entwickelt:

$$k_{\rm B}T_{\rm e}\left(1 + \frac{e\Phi}{k_{\rm B}T_{\rm e}} + \frac{1}{2}\left(\frac{e\Phi}{k_{\rm B}T_{\rm e}}\right)^2\right) - k_{\rm B}T_{\rm e} +$$
(3.9)

$$2E_0 \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{e\Phi}{E_0} - \frac{1}{8} \left( \frac{e\Phi}{E_0} \right)^2 \right) - 2E_0 \le 0$$
 (3.10)

Dieser Term muss größer gleich Null sein. Deshalb lässt sich folgern:

$$\frac{1}{2}\frac{(e\Phi)^2}{k_{\rm B}T_{\rm e}} - \frac{1}{4}\frac{(e\Phi)^2}{E_0} \ge 0$$
(3.11)

mit  $E_0 = \frac{1}{2}Mv_0^2$  ergibt sich als Bedingung für die Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$ :

$$v_0 \ge \sqrt{\frac{k_{\rm B}T_{\rm e}}{M}} = v_{\rm B}$$
(3.12)

Dies bezeichnet man als **Bohm-Geschwindigkeit**. Diese Geschwindigkeit ist gleich der **Ionenschallgeschwindigkeit**. Dies ist ein wichtiges Ergebnis, da es eine Randbedingung vorgibt für den Strom an Ionen, der das Plasma verlässt. Dieser Strom ist *unabhängig* von dem exakten Verlauf der Randschicht und einer externen Spannung, die an die Oberfläche angelegt sein könnte. Dies erscheint zunächst verwunderlich. Das Bohmkriterium betrachtet aber nur die Verhältnisse an der Region an der die Randschicht im Plasma beginnt und die positive Ladungsträgerdichte ansteigen und das Potential abfallen muss. Der weitere Potentialverlauf und die Dynamik der Ladungsträger innerhalb der Randschicht Richtung Oberfläche ist dafür unerheblich.

Diese Bedingung haben wir zunächst formal aus der Lösbarkeit der Gleichung abgeleitet. Allerdings kann man diese Bedingung auch physikalisch motivieren. Für eine Randschicht im Gleichgewicht, muss am Ort des Beginns der Ionenrandschicht gelten:

$$\frac{\mathrm{d}(n_+ - n_-)}{\mathrm{d}\Phi} \le 0 \tag{3.13}$$

mit  $n_{-}$  der Gesamtdichte an negativen Ladungsträgern. Diese Ungleichung bedeutet, dass das Potential abnehmen (d $\Phi$  negativ) muss, während gleichzeitig die Nettoraumladung zunimmt (d $(n_{+} - n_{-})$  positiv). Erst dann bekommt man einen gleichmäßigen Übergang zwischen Plasma und Raumladungszone. Diese Bedingung ist äquivalent zur Bohm-Geschwindigkeit. Falls die Ionen nicht mit einer bestimmten Geschwindigkeit in diese Raumladungszone eintreten, könnten sie nicht diese positive Raumladung am Ort der Grenze zur Plasmarandschicht aufbauen!

Bei der Beschreibung der Raumladungszone sind wir von der Energieerhaltung der Ionen ausgegangen und haben eine Randbedingung, die Bohm-Geschwindigkeit gefunden, die für das Eintreten der Ionen in diese Randschicht erfüllt sein muss. Daran schließt sich natürlich die Frage an, wie die Ionen auf diese Geschwindigkeit gebracht werden. Die Beschleunigung der Ionen auf die Bohm-Geschwindigkeit geschieht in der so genannten **Vorschicht** (Abb.3.4). In dieser soll Quasineutralität herrschen:



Abbildung 3.4: Potentialverlauf in Vorschicht und Randschicht. Die Ausdehnung der Vorschicht ist von der Größenordnung der freien Weglänge der Ionen  $\lambda_{\text{Ionen}}$ , während die Randschicht eine Dicke in der Größenordnung der Debyelänge  $\lambda_{\text{D}}$  besitzt.

$$n_{\rm i}(x) = n_{\rm e}(x) \tag{3.14}$$

daraus lässt sich ableiten:

$$\frac{1}{n_{\rm i}(x)}\frac{\mathrm{d}n_{\rm i}(x)}{\mathrm{d}x} = \frac{1}{n_{\rm e}(x)}\frac{\mathrm{d}n_{\rm e}(x)}{\mathrm{d}x} \tag{3.15}$$

mit  $j_i = n_i e v_i(x)$  ergibt sich:

$$\frac{1}{n_{\rm e}(x)}\frac{{\rm d}n_{\rm e}(x)}{{\rm d}x} = \frac{ev_{\rm i}(x)}{j_{\rm i}(x)}\frac{{\rm d}}{{\rm d}x}\frac{j_{\rm i}}{ev_{\rm i}(x)} = \frac{1}{j_{\rm i}(x)}\frac{{\rm d}j_{\rm i}(x)}{{\rm d}x} - \frac{1}{v_{\rm i}(x)}\frac{{\rm d}v_{\rm i}(x)}{{\rm d}x}$$
(3.16)

mit der Boltzmann-Beziehung für die Elektronen erhält man schließlich:

$$\frac{1}{v_{i}(x)}\frac{\mathrm{d}v_{i}(x)}{\mathrm{d}x} + \frac{e}{k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{e}}}\frac{\mathrm{d}\Phi(x)}{\mathrm{d}x} = \frac{1}{j_{i}(x)}\frac{\mathrm{d}j_{i}(x)}{\mathrm{d}x}$$
(3.17)

in der Vorschicht muss immer gelten, dass die lokale Ionengeschwindigkeit  $v_{\rm i}(x)$  kleiner als die Bohm-Geschwindigkeit  $v_{\rm B}$  ist. Deshalb entsteht aus Gl. 3.17 die Ungleichung gemäß:

$$\frac{1}{v_{\rm B}}\frac{\mathrm{d}v_{\rm i}(x)}{\mathrm{d}x} + \frac{e}{k_{\rm B}T_{\rm e}}\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}x} < \frac{1}{j_{\rm i}}\frac{\mathrm{d}j_{\rm i}}{\mathrm{d}x}$$
(3.18)

Diese Gleichung kann durch mehrere Bedingungen erfüllt sein:

#### • Ionenreibung:

Bei Stromerhalt  $\left(\frac{dj_i(x)}{dx} = 0\right)$  muss die linke Seite explizit kleiner als 0 werden. Dies kann erreicht werden, wenn die Geschwindigkeitszunahme der Ionen durch Ionenreibung vermindert wird. D.h. die Änderung in  $v_i(x)$  ist nicht äquivalent zu einer Änderung in  $\Phi(x)$ .

#### • Geometrie, Kontraktion:

Durch geometrische Effekte kann die Stromdichte mit dem Eindringen in die Randschicht größer werden. z.B. gilt  $\frac{dj_i}{dx} > 0$  bei einer zylindrischen Anordnung.

#### • Ionisation:

Der Strom durch die Vorschicht kann zunehmen durch die Annahme von zusätzlicher Ionisation. Auch hier gilt dann  $\frac{dj_i}{dx} > 0$ .

Man erkennt, dass Stoßprozesse, seien es Reibung oder Ionisation, für die Ausbildung der Vorschicht in dem Plasma wesentlich sind. Damit kann man sofort schließen, dass die Ausdehnung der Vorschicht von der Größenordnung der freien Weglänge der Ionen sein muss. Für die Beschreibung des Plasmarandes hat man damit zwei dominante aber stark unterschiedliche Skalen: die freie Weglänge der Ionen für die Vorschicht im Bereich typischerweise mehrere cm, und die Debyelänge für die Raumladungszone typischerweise im Bereich  $\mu m$  bis mm.

Berechnen wir jetzt abschließend die Potentialdifferenz, die sich vor einer isolierenden Oberfläche einstellt. Diese ergibt sich aus der Bedingung, dass der Ionenstrom und der Elektronenstrom auf eine isolierte Oberfläche gleich sein muss. Der Ionenstrom ist gegeben durch den Bohm-Fluss:

$$\Gamma_{\rm i} = n_0 v_{\rm B} \tag{3.19}$$

und der Elektronenfluss, der auf die Oberfläche trifft, entspricht dem gerichteten Fluss aus dem Volumenelement direkt vor der Oberfläche. Wenn der Ort der Oberfläche mit x = s bezeichnet wird an dem ein Potential  $\Phi_{\rm W}$ herrscht bekommt man mittels der Boltzmanrelation  $(n(x = s) = n(x = 0)exp\left(\frac{e\Phi_{\rm W}}{k_{\rm B}T_{\rm e}}\right))$ :

$$\Gamma_{\rm e} = \frac{1}{4}n(x=s)v_{\rm e,th} = \frac{1}{4}n_0 v_{\rm e,th} e^{\frac{e\Phi_{\rm W}}{k_{\rm B}T_{\rm e}}}$$
(3.20)

Für den Fall ein sog. **floatenden** Oberfläche, (d.h. die Oberfläche ist nicht geerdet) muss  $\Gamma_{e} = \Gamma_{i}$  gelten woraus folgt:

$$n_0 v_{\rm B} = \frac{1}{4} n_0 v_{\rm e,th} e^{\frac{e \Phi_{\rm W}}{k_{\rm B} T_{\rm e}}}$$
(3.21)

$$\left(\frac{k_{\rm B}T_{\rm e}}{M}\right)^{1/2} = \frac{1}{4} \left(\frac{8k_{\rm B}T_{\rm e}}{\pi m}\right)^{1/2} e^{\frac{e\Phi_{\rm W}}{k_{\rm B}T_{\rm e}}}$$
(3.22)

Damit ergibt sich für das sog. floating Potential:

$$\Phi_{\rm W} = -\frac{k_{\rm B}T_{\rm e}}{e} \ln\left(\frac{M}{2\pi m}\right)^{1/2} \tag{3.23}$$

Man erkennt, dass das Potential negativ wird, d.h. das Plasma ist positiver als die Oberfläche. Die Spannung ist ein Vielfaches der Elektronenenergie. Auch zwischen der Randschichtkante und dem Plasma-Volumen muss ein Potential abfallen in dem die Ionen auf die Bohm-Geschwindigkeit gebracht werden. Dies lässt sich einfach ableiten aus:

$$\frac{1}{2}Mv_{\rm B}^2 = e\Phi_{\rm P} \tag{3.24}$$

Daraus ergibt sich das so genannte **Plasmapotential** 

$$\Phi_{\rm P} = \frac{k_{\rm B}T_{\rm e}}{2e} \tag{3.25}$$

Alle Potentiale sind hier bezüglich der Schichtkante definiert. Viel häufiger benötigt man allerdings das Potential gegenüber der Experimentmasse des Reaktors. Dieses ist dann das Plasmapotential plus floating Potential.

#### 3.1.1.2 Raumladungszone mit mehreren Ionensorten

Mit der allgemeinen Formulierung des Bohm-Kriteriums 3.13 lassen sich allgemeinere Fälle einer Plasmarandschicht gut beschreiben. Betrachten wir dazu den Fall einer Randschicht eines Plasmas in dem mehrere unterschiedliche Ionensorten vorliegen. Die Ladungsträgerdichte  $\rho$  eines Plasmas mit mehrere Ionensorten (Index j) ist allgemein:

$$\rho = e \sum_{j} n_j - e n_{\rm e} \tag{3.26}$$

Für die Bewertung des Bohmkriteriums benötigen wir zunächst einen Ausdruck der Form  $\frac{dn}{d\Phi}$  für jede Ladungsträgersorte. Beginnen wir mit den positiven Ionen. Die Kontinuitätsgleichung für jede Ionensorte fordert:

$$\frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}(n_j v_j)}{\mathrm{d}x} = 0 \tag{3.27}$$

Im stationären Fall wird dies zu:

$$n_j \frac{\mathrm{d}v_j}{\mathrm{d}x} + v_j \frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}x} = 0 \tag{3.28}$$

bzw. die Impulsbilanz:

$$m_j n_j \left[ \frac{\mathrm{d}v_j}{\mathrm{d}t} + v_j \frac{\mathrm{d}v_j}{\mathrm{d}x} \right] = n_j eE \tag{3.29}$$

Daraus wird für stationäre Fälle:

$$m_j v_j \frac{\mathrm{d}v_j}{\mathrm{d}x} = -\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}x}e\tag{3.30}$$

Zusammen mit der Kontinuitätsgleichung ergibt dies schließlich:

$$m_j v_j \frac{1}{-n_j} v_j \frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}x} = -\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}x} e \tag{3.31}$$

bzw.

$$\frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}\Phi} = \frac{en_j}{m_j v_j^2} \tag{3.32}$$

Für den Zusammenhang zwischen Elektronendichte und Potential benutzen wir einfach die Boltzmann-Beziehung:

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}\Phi} = \frac{en_{\mathrm{e}}}{k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{e}}} \tag{3.33}$$

Die beiden Termen der Form $\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\Phi}$  für Ionen und Elektronen setzen wir in unser Bohmkriterium ein

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}\Phi} = e \sum_{j} \frac{\mathrm{d}n_{j}}{\mathrm{d}\Phi} - e \frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}\Phi} \le 0 \tag{3.34}$$

bzw.

$$e\sum_{j}\frac{\mathrm{d}n_{j}}{\mathrm{d}\Phi} \le e\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}\Phi}$$
(3.35)

und bekommen schließlich:

$$\sum_{j} \frac{en_j}{m_j v_j^2} \le \frac{en_{\rm e}}{k_{\rm B} T_{\rm e}}$$
(3.36)

Die Anwendung Gl. 3.36 wollen wir an zwei kleinen Beispielen illustrieren:

• eine einzige Ionensorte

Falls nur eine Ionensorte vorliegt, ergibt

$$\frac{1}{mv_{\rm B}^2} \le \frac{1}{k_{\rm B}T_{\rm e}} \tag{3.37}$$

und wir erhalten sofort wieder 3.12.

• zwei Ionensorten

Für den einfachen Fall von zwei Ionensorten bekommen wir:

$$\frac{n_1}{m_1 v_1^2} + \frac{n_2}{m_2 v_2^2} \le \frac{n_{\rm e}}{k_{\rm B} T_{\rm e}} \tag{3.38}$$

Dies wandeln wir um zu:

$$\frac{n_1}{v_1^2} \frac{k_{\rm B} T_{\rm e}}{m_1} + \frac{n_2}{v_2^2} \frac{k_{\rm B} T_{\rm e}}{m_2} \le n_{\rm e}$$
(3.39)

und wir erkennen die Bohm-Geschwindigkeiten der einzelnen Ionen gemäß:

$$n_1 \frac{v_{\rm B,1}^2}{v_1^2} + n_1 \frac{v_{\rm B,2}^2}{v_2^2} \le n_{\rm e} \tag{3.40}$$

d.h. diese Bedingung lässt sich erfüllen, falls jedes Ion mit seiner eigenen Bohm-Geschwindigkeit in die Randschicht eintritt. Dies wäre der Fall für niedrige Drücke. Bei höheren Drücken finden Stöße in der Vorschicht statt, die die Geschwindigkeiten der Ionen angleichen. Dies bedeutet aber das einige Ionen langsamer, dafür andere schneller als ihre eigene Bohm-Geschwindigkeit in die Randschicht eintreten.

# 3.1.1.3 Raumladungszone für Ionen mit einer Verteilungsfunktion f(v)

Auch der Fall, dass wir zwar eine Ionensorte besitzen, diese Ionen aber mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten auf die Randschicht treffen, lässt sich einfach abbilden. Die Gleichung:

$$\frac{\sum_{j} \frac{en_j}{m_j v_j^2} \le \frac{en_{\rm e}}{k_{\rm B} T_{\rm e}}}{(3.41)}$$

lässt sich formal zu einer Verteilung über unterschiedliche Geschwindigkeiten umdeuten, und wir bekommen:

$$\frac{en}{m} \int_0^\infty \frac{1}{v^2} f(v) \mathrm{d}^3 v \le \frac{en_\mathrm{e}}{k_\mathrm{B} T_\mathrm{e}}$$
(3.42)

Dies Gleichung legt nicht eine grundsätzliche Geschwindigkeit fest sondern erfordert eine bestimmte Form der Ionenenergieverteilungsfunktion für die Erfüllung des Bohm-Kriteriums.

#### 3.1.1.4 Raumladungszone eines elektronegativen Plasmas

In technischen Plasmen können auch negative Ionen gebildet werden, wie zum Beispiel in Sauerstoff- oder Fluor-haltigen Plasmen. In diesen Fällen muss das Bohm-Kriterium berücksichtigen, dass ein Teil der negativen Ladung auch in der Form von schweren Ionen vorliegen kann. In diesem Fall müssen wir die Poissongleichung modifizieren zu:

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{e}{\epsilon_0} \left( n_+ - n_e - n_- \right)$$
 (3.43)

 $n_-$ bezeichnet die Dichte an negativen Ionen. Der Grad an Elektronegativität wird oftmals als Koeffizient  $\alpha$ ausgedrückt:

$$\alpha = \frac{n_-}{n_{\rm e}} \tag{3.44}$$

#### Animation

#### Dichteprofil eines elektronegativen Plasmas nach 1200 ns

Dichteprofil eines elektronegativen Plasmas nach 1200 ns, angefangen mit einer Elektronegativität im Volume von 0.7/0.3. Das Cosinusprofil zerfällt bis ein Ionen-Ionen bestehend aus negativen und positiven Ionen sich bildet.



D.h. die Bedingung der Quasineutralität lässt sich formulieren als:

$$n_{+} = (1+\alpha)n_{\rm e} \tag{3.45}$$

In einer Ionenrandschicht sind die negativen Ladungsträger im Gleichgewicht mit dem elektrischen Feld und wir können jeweils einfach die Boltzmann-Beziehung verwenden:

$$n_{\rm e} + n_{-} = n_{\rm e,0} e^{\frac{\Phi}{k_{\rm B} T_{\rm e}}} + \alpha n_{\rm e,0} e^{\frac{\Phi}{k_{\rm B} T_{\rm e}} \frac{T_{\rm e}}{T_{\rm i}}}$$
(3.46)

Mit der Definition  $\gamma = \frac{T_{\rm e}}{T_{\rm i}}$  wird dies zu:

$$n_{\rm e} + n_{-} = \frac{n_{+,0}}{1+\alpha} \left( e^{\frac{\Phi}{k_{\rm B} T_{\rm e}}} + \alpha e^{\frac{\Phi}{k_{\rm B} T_{\rm e}}\gamma} \right) \tag{3.47}$$

Damit wird die Änderung der negativen Ladungsträgerdichte mit dem Potential an der Schichtkante ( $\Phi(0) = 0$ ) zu:



**Abbildung 3.5:** Randschichten in elektronegativen Plasmen. Ein Teil der negativen Ladung liegt in Form von negativen Ionen vor. Nachdem ihre Beweglichkeit gering ist, werden sie weiter in das Plasma zurück gedrückt als die Elektronen. Es entsteht eine Elektronengrenze und eine negative Ionengrenze.

$$\frac{\mathrm{d}(n_{\mathrm{e}} + n_{-})}{\mathrm{d}\Phi} = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{e}}}n_{+}\left(\frac{1 + \alpha\gamma}{1 + \alpha}\right)$$
(3.48)

gemäß der allgemeinen Formulierung des Bohmkriteriums 3.13, ist die Änderung  $\frac{d(n_e+n_-)}{d\Phi}$  gleichbedeutend mit der Bedingung:

$$\frac{k_{\rm B}T_{\rm e}}{M} \underbrace{\int_0^\infty \frac{1}{v^2} f(v) \mathrm{d}v}_{n_+ \frac{1}{v_{\rm B}^2}} \le n_+ \left(\frac{1+\alpha\gamma}{1+\alpha}\right) \tag{3.49}$$

Daraus bekommt man die Bohm-Geschwindigkeit zu:

$$v_{\rm B} \ge \left(\frac{k_{\rm B}T_{\rm e}}{M} \frac{1+\alpha}{1+\alpha\gamma}\right)^{1/2} \tag{3.50}$$

Es lassen sich mehrere Grenzfälle für 3.50 unterscheiden:

•  $\alpha = 0$ 

Falls  $\alpha$  gleich Null wird, d.h. keine negativen Ionen vorliegen, so bekommen wir wieder das einfache Bohmkriterium 3.12. •  $\gamma = 1$ 

Falls  $\gamma = 1$  wird, so ist die Temperatur der Elektronen gleich der der negativen Ionen. d.h. beide negativen Ladungsträger können in diesem Fall in gleicher Weise dem elektrischen Feld folgen. Damit sind sie in dieser Betrachtung von den Elektronen nicht mehr zu unterscheiden und wir erhalten wieder das einfache Bohmkriterium 3.12.

•  $\alpha > 0$  und  $\gamma \gg 1$ 

Falls  $\gamma$  groß ist, d.h. die Elektronen sind viel heißer als die Ionen und  $\alpha$  nicht zu klein, d.h. die Dichte der negativen Ionen ist nennenswert, so wird die Bohm-Geschwindigkeit stark reduziert, da die Ionen jetzt nicht mehr nur die leichten Elektronen am Plasmarand überholen müssen, sondern nur im Vergleich zu den schweren negativen Ionen im Wettbewerb stehen.

Die Betrachtung der Bohm-Geschwindigkeit ist allerdings komplizierter, da wir jetzt keine eindeutige Grenze haben an der die Randschicht beginnt. Aufgrund ihrer kleineren Beweglichkeit werden die schweren negativen Ionen weiter weg von der Randschicht gestoppt, so dass die Elektronendichte und die negative Ionendichte nicht an derselben Stelle zu Null werden. Es bilden sich zwei Grenzflächen, wie in Abb. 3.5 illustriert ist. Das bedeutet aber, dass der Parameter  $\alpha$  sich räumlich in der Randschicht ändert, mit einem Wert im Plasmabulk  $\alpha_{\text{bulk}}$  und mit einem Wert  $\alpha_{\text{s}}$  an der Randschichtkante der Elektronen. Für die Ladungsträgerdichten der Elektronen an der Randschichtkante  $n_{s,e}$  und im Plasmavolumen (bulk)  $n_{bulk,e}$  sowie für die der negativen Ionen gilt:

$$n_{\rm s,e} = n_{\rm bulk,e} e^{\frac{e\Psi_{\rm P}}{k_{\rm B}T_{\rm e}}} \tag{3.51}$$

$$n_{\rm s,-} = n_{\rm bulk,-} e^{\frac{e\Phi_{\rm P}}{k_{\rm B}T_{\rm i}}} \tag{3.52}$$

das bedeutet somit:

$$\alpha_{\rm s} = \alpha_{\rm b} e^{\frac{e\Phi_{\rm P}(\gamma-1)}{k_{\rm B}T_{\rm e}}} \tag{3.53}$$

Oftmals ist  $\alpha_b$  bekannt. Wenn wir jetzt  $\alpha_s$  ausrechnen wollen, benötigen wir noch das Plasmapotential  $\Phi_P$ , das den Spannungsabfall vom Plasmabulk bis zur Randschichtkante beschreibt. Dieser Spannungsabfall war für ein Plasma ohne negative Ionen:

$$e\Phi_{\rm P} = \frac{1}{2}k_B T_e \tag{3.54}$$

<sup>©</sup> A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum

In Analogie zu Gl. 3.50 bekommen wir:

$$e\Phi_{\rm P} = \frac{1}{2}k_B T_e \frac{1+\alpha_s}{1+\alpha_s\gamma} \tag{3.55}$$

Damit bekommen wir jetzt einen Zusammenhang zwischen  $\alpha_s$ ,  $\alpha_b$  und  $\Phi_P$  den man numerisch lösen kann.

#### 3.1.1.5 Doppelschichten

Doppelschichten entstehen immer an Orten an denen zwei Plasmen mit unterschiedlichem Plasmapotential zusammengeführt werden. Dies ist im Experiment leicht zu realisieren durch ein Zweikammersystem, bei dem ein Plasma in ein zweites hinein strömt. Andere Beispiele sind staubige Plasmen bei denen der Staub räumlich inhomogen verteilt ist und ein staub-beladenes Plasma und ein staub-freies Plasma eine Grenzfläche bilden.

Wie in Abb. 3.7 veranschaulicht müssen sich an dieser Grenzfläche die beiden Plasmapotentiale  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  angleichen. Eine Raumladungszone bildet sich aus, mit einer Elektronenschicht und einer Ionenschicht. Dies ist ganz analog zu dem pn-Übergang in der Festkörperphysik. Zunächst gilt Energieerhaltung für die Ladungsträger in einem orts-veränderlichen Potential  $\Phi(x)$ 

$$E_j = \frac{1}{2}m_j v_j^2 + q_j \Phi(x)$$
 (3.56)

Aus der Poissongleichung bekommen wir die Ladungsträgerdichte gemäß:

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{1}{\epsilon_0} \sum_j q_j n_j \tag{3.57}$$

mit

$$n_{j} = \int f_{j}(v) dv$$
  
$$= \int \frac{f_{j}(v)}{m_{j}v} dE$$
  
$$= \int \frac{f_{j}(E)}{\sqrt{2m_{j}(E - q_{j}\Phi)}} dE$$
(3.58)

ergibt sich:

$$\epsilon_0 \frac{d^2 \Phi}{dx^2} = -\sum_j q_j \int_{E_1}^{E_2} \frac{f_j(E) dE}{\sqrt{2m_j(E - q_j \Phi)}}$$
(3.59)

© A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum



Abbildung 3.6: Phasenraum einer Doppelschicht.

Wir multiplizieren wieder mit  $\frac{d\Phi}{dx}$  und integrieren über dx und erhalten:

$$\frac{1}{2}\epsilon_0 \left(\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}x}\right)^2 - \sum_j q_j \int_{E_1}^{E_2} f_j(E) \sqrt{2m_j(E-q_j\Phi)} \mathrm{d}E = \text{const.}$$
(3.60)

Die Lösung dieser Gleichung ergibt den Potentialverlauf in der Doppelschicht. Die Bewegung der Ladungsträger in dieser Doppelschicht lässt sich in einem Geschwindigkeit-Ortsdiagramm 3.6 ausdrücken. Man erkennt, dass jeweils Ionen als auch Elektronen, falls sie von der "falschen Seite" kommen, einfach an der Doppelschicht reflektiert werden (dies ist analog zu der Wirkungsweise einer pn-Diode). Diese bezeichnet man als gefangene Ladungsträger. Kommen die Ionen bzw. Elektronen jeweils von der anderen Seite werden sie beschleunigt und können die Doppelschicht durchdringen. Die lokalen Dichten der einzelnen Ladungsträger sind in Abb. 3.7 gezeigt. Man erkennt, dass durch die Überlagerung der beschleunigten als auch der gefangenen Ladungsträger eine positive und eine negative Raumladungszone entsteht.

Gl. 3.60 lässt sich jetzt in einer einfachen Näherung lösen. Dazu formen wir um und benutzen im Ansatz wieder den Elektronen- und den Ionenstrom:

$$\epsilon_0 \frac{\mathrm{d}^2 \Phi}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{j_{\mathrm{Ionen}}}{v_{\mathrm{Ionen}}} + \frac{j_{\mathrm{e}}}{v_{\mathrm{e}}} \tag{3.61}$$

Wieder wird mit  $\frac{d\Phi}{dx}$  mal genommen und über x integriert. Falls das Potential auf der linken Seite  $\Phi_0$  ist und auf der rechten Seite 0 bzw. auch die ersten



Abbildung 3.7: Potentialverlauf und Ladungsträgerdichten in einer Doppelschicht.

Ableitungen Null sind, bekommen wir auf der linken Seite:

$$\frac{1}{2}\epsilon_0 \left( \left( \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}x}(x=L) \right)^2 - \left( \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}x}(x=0) \right)^2 \right) = -\int \frac{j_{\mathrm{Ionen}}}{v_{\mathrm{Ionen}}} \mathrm{d}\Phi + \int \frac{j_{\mathrm{e}}}{v_{\mathrm{e}}} \mathrm{d}\Phi \quad (3.62)$$

Mit den Geschwindigkeiten:

$$v_{\text{Ionen}} = \sqrt{v_{\text{Ionen},0}^2 + 2e(\Phi_0 - \Phi)\frac{1}{m_{\text{i}}}}$$
 (3.63)

$$v_{\rm e} = -\sqrt{v_{\rm e,0}^2 + 2e\Phi \frac{1}{m_{\rm e}}}$$
 (3.64)

Mit den Randbedingungen  $v_{\text{Ionen},0} = v_{e,0} = 0$  bekommen wir schließlich das so genannte Langmuir-Kriterium für eine Doppelschicht im Limes  $e\Phi_0 \gg k_{\text{B}}T_{\text{e}}$  von:

© A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum

$$\frac{j_{\rm e}}{j_{\rm Ionen}} = \left(\frac{m_{\rm i}}{m_{\rm e}}\right)^{1/2} \tag{3.65}$$

d.h. der Elektronenstrom dominiert in der Doppelschicht. Dies lässt sich auch physikalisch interpretieren. Die Änderung der Geschwindigkeiten der Elektronen bzw. der Ionen beim Durchgang durch die Randschicht erzeugt eine entsprechende Kraft auf die Doppelschicht. Wenn die Doppelschicht in Ruhe ist, dann müssen sich der Impuls der Ionen und der der Elektronen aufheben. Aus diesem Grund muss das Verhältnis gemäß dem Langmuir-Kriterium gelten.

#### 3.1.1.6 Einflüsse der Geometrie

Bislang hatten wir nur den Fall einer Ionenrandschicht betrachtet. Die Einstellung einer Ionen- bzw. Elektronenrandschicht hängt von der Teilchenbilanz ab und den entsprechenden Spannungen der plasmabeaufschlagten Flächen. Betrachten wir dazu eine Parallelplattenanordnung bei der wir die Fläche der Kathode  $A_c$  und der Anode  $A_a$  frei wählen können. An der Kathode sei eine hohe negative Spannung angelegt. Die Ionen können im einfachsten Fall das Plasma verlassen. Ihr Fluss ist durch die Bohm-Geschwindigkeit an den Randschichtkanten gegeben und der entsprechenden Flächen. Man erhält:

$$I_{\text{Ionen}} = n_0 v_{\text{B}} \left( A_{\text{c}} + A_{\text{a}} \right) \tag{3.66}$$

Die Elektronen können in dieser einfachen Betrachtung nur die Anode erreichen, da das Potential an der Kathode zu groß ist. Der Fluss an Elektronen ist:

$$I_{\rm e} = \frac{1}{4} v_{\rm th} n_0 e^{\frac{e\Phi}{k_{\rm B} T_{\rm e}}} A_{\rm a}$$
(3.67)

mit  $v_{\rm th} = \sqrt{\frac{8k_{\rm B}T_{\rm e}}{\pi m_{\rm e}}} \gg v_{\rm B} = \sqrt{\frac{k_{\rm B}T_{\rm e}}{M}}$ . Es muss gelten  $I_{\rm Ionen} = I_{\rm e}$  woraus folgt:

$$v_{\rm B}(A_{\rm c} + A_{\rm a}) = \frac{1}{4} v_{\rm th} e^{\frac{e\Phi}{k_{\rm B} T_{\rm e}}} A_{\rm a}$$
 (3.68)

bzw.

$$\Phi = \frac{k_{\rm B}T_{\rm e}}{e} \ln \left[ \frac{4v_{\rm B}}{v_{\rm th}} \frac{A_{\rm c} + A_{\rm a}}{A_{\rm a}} \right]$$
(3.69)

•  $A_{\rm a} \gg A_{\rm c}$ 

Falls die Anodenfläche  $A_{\rm a}$  sehr viel größer als die Kathodenfläche  $A_{\rm c}$  ist, so bekommen wir als Näherung:

$$\Phi \simeq \frac{k_{\rm B}T_{\rm e}}{e} \ln \left[\frac{4v_{\rm B}}{v_{\rm th}}\right] < 0 \tag{3.70}$$

nachdem  $v_{\rm th} \gg v_{\rm B}$  wird  $\Phi$  negativ, was bedeutet, dass das Potential vom Plasma zur Oberfläche hin abfällt, d.h. die Elektronen werden von der Anode zurückgedrängt. Dies ist anschaulich, da die sehr viel beweglicheren Elektronen, das Plasma sehr leicht verlassen könnten und damit die Ladungsträgerbilanz nicht mehr ausgeglichen wird. Dieser Potentialverlauf ist nahezu typisch für viele technische Niederdruckplasmen.



Abbildung 3.8: Potentialverlauf in Abhängigkeit von der Geometrie der Entladung.

•  $A_{\rm a} \ll A_{\rm c}$ 

Falls jetzt die Anodenfläche sehr klein wird und das Verhältnis  $v_{\rm B}/v_{\rm th}$  kompensieren kann, wird  $\Phi$  positiv.

$$\Phi \simeq \frac{k_{\rm B}T_{\rm e}}{e} \ln \left[ \frac{4v_{\rm B}}{v_{\rm th}} \frac{A_{\rm c}}{A_{\rm a}} \right] > 0 \tag{3.71}$$

Jetzt dreht sich die Ionenrandschicht an der Anode zu einer Elektronenrandschicht um, damit die Elektronen effektiv das Plasma verlassen können. Nachdem die Fläche der Anode in diesem Beispiel sehr klein wird, muss der Verlust der Elektronen durch eine Umdrehung des Potentials effektiver gemacht werden. Diese Konfiguration findet man oftmals bei Hochdrucklampen, bei denen eine kleine Kathode aber auch eine kleine Anode in Kontakt zueinander gebracht werden.

# 3.1.2 Randschichten mit angelegter Spannung

Bisher betrachteten wir eine Randschicht, die sich vor einer Oberfläche bildet, um die unterschiedlichen Beweglichkeiten der positiven und negativen Ladungsträger auszugleichen. In Plasmen wird aber oftmals eine externe Spannung an eine Oberfläche angelegt, die die Randschicht zusätzlich vergrößert. Diese Randschichten mit angelegter Spannung spielen eine große Rolle bei technischen Plasmen, da mit der Randschichtspannung gleichzeitig die Energie der auftreffenden Ionen modifiziert wird. Prozesse wie die Zerstäubung (das physikalische Herausschlagen von Atomen aus einem Festkörper durch Impulsübertrag) hängen in detaillierter Weise von der Energie der Projektile ab. Durch die Ausbildung des elektrischen Feldes in der Randschicht, treffen die Ionen zudem senkrecht auf die Oberfläche. Dies ist wesentlicher Bestandteil des anisotropen Ätzens, bei der die Ätzchemie zugleich von dem isotropen Fluss an neutralen Ätzspezies (Fluoratome, Sauerstoffatome etc.) aber auch von dem anisotropen Fluss an energetischen Ionen abhängt. Die Richtung der Ionen gibt die Ätzrichtung der Mikro-Struktur vor. Dies ist in der Halbleitertechnik bei der Herstellung von elektronischen Bauelementen wie Speicherzellen ganz wesentlich.

#### 3.1.2.1 Matrix-Schicht

Betrachten wir zunächst den einfachsten Fall bei der eine hohe Spannung die Elektronen weiter zurück ins Plasma drängt und die Ionen sehr stark beschleunigt. In der einfachsten Näherung kann man die Verletzung der Quasineutralität in der Randschicht als Stufen-Funktion beschreiben. Falls man die Ionendichte als konstant in der Randschicht annimmt, spricht man von der sog. **Matrix-Schicht** (Abb. 3.9).

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = \frac{1}{\epsilon_0} e n_0 \tag{3.72}$$

$$E(x) = \frac{1}{\epsilon_0} e n_0 x \tag{3.73}$$

daraus folgt für den Potentialverlauf:

$$\Phi(x) = -\frac{e}{\epsilon_0} n_0 \frac{1}{2} x^2 \tag{3.74}$$

mit  $\Phi(s) = -V_0$  ergibt sich



Abbildung 3.9: Verlauf der Ladungsträgerdichte in der Matrix-Randschicht.

$$s = \left(\frac{2\epsilon_0 V_0}{en_0}\right)^{1/2} = \lambda_{\rm D} \left(\frac{2eV_0}{k_{\rm B}T_{\rm e}}\right)^{1/2}$$
(3.75)

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Randschicht viele Debye-Längen dick sein kann. Bei der Beschreibung der Matrix-Schicht wurde die Beschleunigung der Ionen in dem elektrischen Feld vernachlässigt. Diese Beschleunigung würde bei der Annahme von Stromerhalt  $(j_0 = n(x)v(x))$  dazu führen, dass die Dichte der Ionen zur Oberfläche hin abnehmen muss. Trotz dieses Mangels ist die Formulierung einer Matrix-Randschicht brauchbar, da für die Beschreibung von Volumenphänomenen in den Plasmen (siehe stochastische Heizung) oftmals nur eine endliche Randschichtdicke wichtig ist, und die Tatsache, dass eine gewisse Menge an Ladung in der Randschicht gespeichert ist. Genau dies wird richtig wieder gegeben.

Es existieren aber trotzdem einige Spezialfälle in denen eine Matrix-Schicht ein gutes Modell darstellt. Ein solcher Fall ist die **Plasma-Ionen-Immersions-Implantation (PIII)** bei der ein negativer Hochspannungspuls an ein Werkstück angelegt wird. Dadurch werden die Elektronen schnell in das Plasma zurückgedrängt, während die Ionen dem Puls zunächst nicht folgen können; die Matrix-Schicht bildet sich aus. In dieser Matrix-Schicht durchlaufen die Ionen dann das elektrische Feld und werden mit hohen Energien in das Werkstück implantiert. Der Vorteil dieses gepulsten Vorgehens ist der Umstand, dass die Dicke der Randschicht im Vergleich zu einer dauerhaft anliegenden Spannung (Child-Langmuir-Schicht, siehe unten) sehr viel dünner sein kann. D.h. bei gegebener Plasmadichte n und Spannung V, kann ein Hohlraum *noch* gefüllt werden, während die Randschichtdicke s in einem gleichförmig betriebenen Plasma größer wäre.

#### 3.1.2.2 Child-Langmuir-Schicht

Die Annahme einer konstanten Ionendichte in der Randschicht ist nur gültig, wenn Stöße in der Randschicht der Beschleunigung der Ionen entgegen wirken. Im Fall einer stoß-freien Randschicht wird die Ionendichte allerdings mit zunehmender Beschleunigung geringer, wie in Abb. 3.10 illustriert. Als Ansatz ergibt sich:

$$\frac{1}{2}Mv^{2}(x) = -e\Phi(x) + \underbrace{\frac{1}{2}Mv_{0}^{2}}_{\ll}$$
(3.76)

Den zweiten Term auf der rechten Seite können wir vernachlässigen, da die Ionen in der Randschicht stark beschleunigt werden und ihre Anfangs-Energie gemäß  $v_0$  von untergeordneter Bedeutung ist. Die Stromerhaltung liefert:

$$en(x)v(x) = j_0$$
 (3.77)

Aus Gl. 3.76 und 3.77 ergibt sich:



Abbildung 3.10: Verlauf der Ladungsträgerdichte in der Child-Langmuir Randschicht.

$$n(x) = \frac{1}{e} j_0 \left( -\frac{2e\Phi(x)}{M} \right)^{-1/2}$$
(3.78)

Damit ergibt die Poisson-Gleichung:

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi(x)}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{j_0}{\epsilon_0} \left(-\frac{2e\Phi(x)}{M}\right)^{-1/2} \tag{3.79}$$

An dieser Stelle wird die Elektronendichte in der Randschicht vernachlässigt. Dies ist eine gute Näherung bei hoher Randschicht-Spannung, da die Elektronen effektiv in das Plasmavolumen zurückgedrängt werden. Mit Multiplikation mit  $\frac{d\Phi(x)}{dx}$  und Integration über x liefert:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}x}\right)^2 = 2 \frac{j_0}{\epsilon_0} \left(\frac{2e}{M}\right)^{-1/2} (-\Phi)^{1/2} \tag{3.80}$$

Bei der Integration wurden die Randbedingungen ausgenutzt, dass  $\Phi(0) = 0$ und  $\frac{d\Phi(x)}{dx}\Big|_{x=0} = 0$ . Daraus ergibt sich für  $\Phi(s) = -V_0$ 

$$j_0 = \frac{4}{9} \epsilon_0 \left(\frac{2e}{M}\right)^{1/2} \frac{V_0^{3/2}}{s^2}$$
(3.81)

Diese Gleichung suggeriert, dass sich der Strom  $j_0$  mit der Spannung ändern würde. Allerdings ist für den Fall einer Plasmarandschicht genau  $j_0$  durch das Bohmkriterium schon gegeben. Die eigentliche Abhängigkeit ist die zwischen Randschichtspannungen und Randschichtdicke. D.h. mit

$$j_0 = e n_0 v_{\rm B} \tag{3.82}$$

kann man auch wieder einen Ausdruck für die Randschichtdick<br/>e $\boldsymbol{s}$ ableiten zu:

$$s = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_{\rm D} \left(\frac{2eV_0}{k_{\rm B}T_{\rm e}}\right)^{3/4} \tag{3.83}$$

Diese Beziehungen stellen eine Verknüpfung zwischen der Teilchendichte  $n_0$ , der Dicke der Randschicht s, der Temperatur der Elektronen  $T_e$  und der angelegten Spannung  $V_0$  dar. Der Vergleich zur Matrix-Schicht zeigt, dass die Ausdehnung der Child-Langmuir-Schicht größer ist. Durch die Abnahme der Ionendichte gemäß der Beschleunigung, muss die Ausdehnung der Raumladungszone größer sein, damit dieselbe Ladungsmenge denselben Spannungshub bewerkstelligt. Gl. 3.81 bezeichnet man als **Child-Langmuir-Gesetz** ( $V^{3/2}$ -Gesetz), da es für jeden raumladungsbegrenzten Strom gilt. Typisches Beispiel ist der maximale Strom in einer Ionenoptik, bei der der Abstand zweier Elektroden/Optiken (entspricht *s* in Gl. 3.81) konstant ist und Gl. 3.81 somit die maximale Stromdichte  $j_0$  bei vorgegebener Spannung  $V_0$  festlegt.

Das Child-Langmuir Gesetz zur Beschreibung eines raumladungsbegrenzten Stroms war historisch insbesondere in der Entwicklung von Röhrenverstärkern wichtig. Dort beschreibt das Gesetz welche Stromdichte bei einem gegebenen Gitterabstand s und Spannung V geschaltet werden konnte. Im Kontext der Plasmaphysik ist dieser "Gitterabstand" variabel, da jetzt die Stromdichte konstant ist, nämlich Plasmadichte mal Bohmgeschwindigkeit und sich die Randschichtdicke s sich genau so einstellt, dass die Spannung V darüber abfällt.

Für einen gegebenen Plasmaprozess lässt sich die Ausdehnung der Randschicht abschätzen, um zu entscheiden, in wie weit ein Plasma in die Öffnung eines Werkstückes eindringen kann oder nicht. Diese Abhängigkeiten lassen sich illustrieren wie:

- Mit steigender Spannung nimmt die Randschichtdicke zu.
- Mit steigender Elektronendichte bei gegebener Randschichtspannung nimmt die Randschichtdicke ab.
- Mit steigender Elektronentemperatur nimmt die Randschichtdicke ab.

Für die praktische Anwendung ist allerdings der genaue quantitative Zusammenhang wesentlich. Dieser hängt allerdings von der Annahme ab, ob man Stöße der Ionen in der Randschicht vernachlässigen darf oder nicht.

#### 3.1.2.3 Stoßbestimmte Randschicht

Bislang sind wir von einer Randschicht ausgegangen bei der sich die Geschwindigkeit der Ionen gemäß der Energieerhaltung erhöht. Stöße der Ionen in der Randschicht wurden vernachlässigt. Der andere Grenzfall ergibt sich bei der Annahme, dass Stöße in der Randschicht die Geschwindigkeit begrenzen, wie es durch die Beweglichkeit ausgedrückt wird. Zunächst gilt Flusserhaltung in der Randschicht.

$$n_{\rm i}(x)v_{\rm i}(x) = n_0 v_{\rm B}$$
 (3.84)

aber die Geschwindigkeit wird durch

$$v_{\rm i}(x) = \mu E \tag{3.85}$$

berechnet. Die Beweglichkeit ist gegeben als:

$$\mu = \frac{e}{m\nu_{\rm m}} \tag{3.86}$$

mit  $\nu_{\rm m} = n_{\rm g} \langle \sigma_{\rm m} v \rangle$ . Für die Beschreibung der Stoßfrequenz ist die Geschwindigkeit wichtig. Hier kann man zwei unterschiedliche Ansätze wählen: (i) bei einem hohen Druck ist die Stoßfrequenz durch die thermische Geschwindigkeit gegeben (ii) bei kleinem Druck und großen freien Weglängen ist die Geschwindigkeit eher die Driftgeschwindigkeit. Diesen beiden Fälle ergeben:

#### • p klein, konstante freie Weglänge $\lambda_{\rm m} = {\rm const.}$

Bei niedrigem Druck ist die freie Weglänge  $\lambda_{\rm m}=1/n_{\rm g}\sigma_{\rm m}$ konstant und für die Stoßfrequenz setzen wir direkt  $\nu_{\rm m}=n_{\rm g}\sigma_{\rm m}v_{\rm i}$ . Die Beweglichkeit wird zu:

$$v_{\rm i}(x) = \mu E = \frac{e}{M\nu_{\rm m}} E = \frac{e\lambda_{\rm m}}{Mv_{\rm m}(x)} E$$
(3.87)

Daraus folgt für eine geschwindigkeits-unabhängige freie Weglänge:

$$v_{\rm i}(x) = \left(\frac{e\lambda_{\rm m}}{M}E(x)\right)^{1/2} \tag{3.88}$$

Es ergibt sich die Ionendichte:

$$n_{\rm i}(x) = \frac{v_{\rm B}}{v_{\rm i}(x)} n_0 = v_{\rm B} n_0 \left(\frac{e\lambda_{\rm m}}{M} E(x)\right)^{-1/2}$$
(3.89)

Dies wird in die Poisson-Gleichung eingesetzt unter Vernachlässigung der Elektronendichte in der Randschicht:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = \frac{e}{\epsilon_0} n_0 v_\mathrm{B} \left(\frac{e\lambda_\mathrm{m}}{M} E(x)\right)^{-1/2} = \frac{1}{\epsilon_0} j_0 \left(\frac{e\lambda_\mathrm{m}}{M} E\right)^{-1/2} \tag{3.90}$$

Als Stromdichte erhält man:

$$j_0 = \frac{2}{3} \left(\frac{5}{3}\right)^{3/2} \epsilon_0 \left(\frac{2e\lambda_{\rm m}}{\pi M}\right)^{1/2} \frac{V_0^{3/2}}{s^{5/2}} \tag{3.91}$$

Man erkennt, dass die Skalierung ganz ähnlich dem Child-Langmuir-Gesetz ist. Nur die Abhängigkeit mit der Randschichtdicke ist etwas

anders, da die Ionendichte im Vergleich zum freien Fall nicht so schnell sinken kann:

$$s \propto \lambda_{\rm m}^{1/5} V_0^{3/5} \tag{3.92}$$

Die Abhängigkeit von der freien Weglänge ist dementsprechend schwach.

Ein weiterer Vergleich zeigt zudem, dass die stoß-bestimmte Randschicht gleich der Child-Langmuir-Schicht multipliziert mit  $(\lambda_m/s)^{1/2}$ ist. D.h. der raumladungs-begrenzte Strom wird nur dann reduziert, wenn die freie Weglänge kleiner als die Raumladungszone wird.

#### • p groß, konstante Beweglichkeit $\nu_{\rm m} = {\rm const.}$

Bei hohem Druck wird die Stoßfrequenz unabhängig von der Geschwindigkeit und die Beweglichkeit eine Konstante. Man bekommt somit:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = \frac{e}{\epsilon_0} \mu^{-1} E^{-1} \tag{3.93}$$

Dies löst sich zu:

$$j_0 = \frac{9}{8}\epsilon_0 \mu \frac{V_0^2}{s^3} \tag{3.94}$$

Dies lässt sich wieder umschreiben in eine Abhängigkeit der Randschichtdicke s von der Spannung  $V_0$ :

$$s \propto \lambda_{\rm m} V_0^{2/3} \tag{3.95}$$

Man erkennt, dass je nach Randbedingung und Vorannahme, der Zusammenhang zwischen Potential, Spannung und Schichtdicke unterschiedlich ist.

Die unterschiedlichen Abhängigkeiten der Randschichtdicken von der Spannung  $V_0$  je nach Modell sind in Abb. 3.11 illustriert. Die Abhängigkeit bei der Child-Langmuir-Schicht ist am größten, da durch die Beschleunigung die Dichte der Ionen in der Randschicht stark abnimmt. Um bei gegebener Spannung dieselbe Ladungsmenge in der Randschicht einzuschließen, muss sie entsprechend dick sein. Der andere Extremfall ist die Matrixschicht, bei der die Ionendichte nicht variiert. Die Randschichtdicke kann im Vergleich dünn sein, da auch eine dünne Randschicht die erforderliche Ladungsmenge beinhaltet. Die stoßbestimmten Randschichten liegen dazwischen, da die Beschleunigung der Ionen behindert wird und die Geschwindigkeit nicht so



Abbildung 3.11: Abhängigkeit der Randschichtdicke s von der Spannung  $V_0$ , je nach Modell wie es durch Gl. 3.83, 3.75, 3.92 und 3.95 ausgedrückt ist. Normalerweise würde man eine Reihenfolge der Steigungen mit dem Druck erwarten beginnend mit der Matrixschicht bei hohem Druck (starke Ionenreibung) bis zur Child-Langmuirschicht (freier Fall), allerdings ist die Abhängigkeit nicht direkt von dem Druck sondern eher von der Stoßfrequenz, die unterschiedlich von Druck und Geschwindigkeit abhängen kann.

stark zunimmt wie bei der Child-Langmuir-Schicht. Bei den stoßbestimmten Randschichten ist die bei kleinem Druck auch kleiner, da die Geschwindigkeit zwar zunimmt, aber damit auch die Stoßfrequenz wieder abnimmt. Diese Kompensation fällt bei der Randschicht bei hohem Druck weg, die damit im Vergleich auch dicker sein muss, um dieselbe Ladungsmenge zu speichern.

#### 3.1.2.4 Energieverteilung der auftreffenden Ionen

Die Energieverteilung der Ionen, die auf die Oberfläche treffen ist ein direktes Maß für die Randschichtspannung. Zusätzlich wird diese Energieverteilung durch Stoßprozesse in der Randschicht verändert. Hierbei sind so genannte Ladungsaustauschstöße (CX - charge exchange) wichtig, bei denen ein Ion seine Ladung an ein ruhendes neutrales Atom/Molekül übergibt. Das Ion wird zum schnellen neutralen Atom/Molekül und erreicht auch die Probenoberfläche. Das ruhende Neutralteilchen wird zum Ion und von dem Ort seiner Bildung zur Oberfläche hin beschleunigt. Nachdem dieser Ladungsaustausch im Innern der Randschicht stattfindet, ist der Potentialunterschied den das neue Ion durchläuft geringer als die Randschichtspannung. Wenn wir die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Ladungsaustausch stattfindet mit p ausdrücken, bekommen wir nach einer Strecke x die Form:

$$p \propto 1 - e^{-\frac{x}{\lambda_{\rm m}}} \tag{3.96}$$

mit  $\lambda_{\rm m}$  der freien Weglänge der Ionen in der Randschicht. D.h. die Wahrscheinlichkeit ein ruhendes Ion zu bilden steigt exponentiell mit x an: wird ein ruhendes Ion bei kleinem x gebildet, ist die Wahrscheinlichkeit den Rest der Flugstrecke *ohne* Stoß zu überleben sehr viel kleiner, als wenn dieses Ion bei großem x direkt vor der Oberfläche gebildet wird.

Dieses Verhalten kann man auch im Experiment beobachten, wie in Abb. 3.12 veranschaulicht. Bei der Energieverteilung von  $Ar^{++}$  beobachtet man nur einen einzelnen Peak, da ein  $Ar^{++}$  nur im Plasma gebildet werden kann aber nicht bei einem Ladungsaustauschstoß. Beobachtet man hingegen Ne<sup>+</sup>-Ionen in einem Neonplasma, so beobachtet man bei hohem Druck genau dieses exponentielle Ansteigen der Ionen bei kleineren Energien.



**Abbildung 3.12:** Messung der Ionenenergieverteilung von Ne<sup>+</sup> in einer Neonentladung und von Ar<sup>++</sup> in einer Argonentladung bei 0.5 Torr (1 mbar) [15].

#### 3.1.2.5 Randschichten in Hochfrequenzplasmen

Das Verhalten von Hochfrequenzrandschichten ist wesentlich komplexer, da die Bedingung der ausgeglichenen Elektronen- und Ionenströme zu den Oberflächen nur im zeitlichen Mittel erfüllt sein muss. D.h. die Form der Randschicht darf sich stark ändern und einmal nur Ionen und ein andermal nur Elektronen zurück halten. Weiterhin hängt es von der Frequenz der angelegten Spannung ab, ob die Ionen den Änderungen des elektrischen Feldes folgen können oder nicht.

Im einfachsten Fall ist die Frequenz der Wechselspannung groß gegen die Ionenplasmafrequenz und die Ionen können als statisch betrachtet werden. Dann drückt die variierende Hochfrequenzspannung, die Elektronen nur weiter in das Plasma hinein und heraus. Die Ionen hingegen sehen nur ein zeitlich gemitteltes elektrisches Feld in der Randschicht.

Die Energieverteilung der Ionen aus einer Hochfrequenzrandschicht nimmt sehr komplexe Formen an. Falls wir eine sinus-förmige Spannung anlegen und annehmen, dass die Ionen instantan durch die Randschicht hindurch fallen, d.h. ihre Transitzeit  $\tau$  ist sehr viel kleiner als  $\omega_{\rm rf}^{-1}$ , so bekommt man eine charakteristische bimodale Verteilung, wie in Abb. 3.14 am Beispiel eines CF-Plasmas gezeigt ist. Nachdem die Phasen in denen die Randschichtspannung maximal bzw. minimal wird am längsten sind, bekommen wir Ionen mit hohen bzw. niedrigen Energien entsprechend häufiger als Ionen mit mittleren Energien. Dies ist allerdings nur ein Grenzfall, da die Transitzeit der Ionen mit deren Masse länger wird.

Dieser Zusammenhang lässt sich am besten mit einem Weg-Zeitdiagramm des Ionentransports in einer Randschicht illustrieren (siehe Abb. 3.13). In einer DC-Schicht fällt ein Ion einfach durch die Randschicht zur Oberfläche und man bekommt eine klassische Trajektorie im Weg-Zeit-Diagramm (dies wäre eine Parabel, wenn das elektrische Feld in der Randschicht konstant ist, wegen  $s = 1/2at^2$ ). In einer Hochfrequenzrandschicht ändert sich aber die Randschichtspannung sinusförmig und gleichzeitig die Ausdehnung der Randschicht. Dies moduliert die Energieverteilung. Zum einen weil das elektrische Feld in der Randschicht sich kontinuierlich ändert, aber weil je nach Masse der Ionen und Anregungsfrequenz die Randschichtkante auch das Ionen überholen kann.

Dieses komplexe Verhalten der Ionenbeschleunigung in einer RF Randschicht lässt sich am besten mit einer Computersimulation berechnen, bei der man die Ionen mit einer zufälligen Phasenlage zur Randschichtoszillation im Plasmavolumen starten lässt.

#### Animation

# IEDF in einer RF-Entladung ohne Stöße IEDF in einer RF-Entladung mit Stößen Simulation der Energiezunahme eines Elektrons mit und ohne der Berücksichtigung von Stößen.



Abbildung 3.13: Weg-Zeit-Diagramm der Ionentrajektorien in einer DC Randschicht im Vergleich zu einer RF Randschicht.





Die Abhängigkeit der Energieverteilung von Frequenz und Ionenmasse wollen wir trotzdem einfach abschätzen. Dazu betrachten wir die Beschleunigung a der Ionen in der Randschicht:



Abbildung 3.14: Messung der Ionenenergieverteilung in einem CF-RF-Plasma [28].

$$a = \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = \frac{eE}{M} \tag{3.97}$$

Damit wird mit der Randschichtdicke $s=\frac{1}{2}a\tau^2,$  die Transitzeit zu:

© A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum

$$\tau = \left(\frac{2sM}{eE}\right)^{1/2} \tag{3.98}$$

Auf der Basis dieser Gleichung können wir jetzt zwei Grenzfälle unterscheiden:

•  $\tau \gg \omega_{\rm rf}^{-1}$ 

Falls die Transitzeit  $\tau$  sehr lang ist, sehen die Ionen nur ein gemitteltes Potential. Die Energieverteilung wird dementsprechend schmal. Dies ist insbesondere bei Ionen mit schweren Massen bzw. bei Randschichten mit hohen Frequenzen der Fall.

•  $\tau \ll \omega_{\rm rf}^{-1}$ 

Falls die Transitzeit sehr kurz ist, können die Ionen dem Feld nahezu folgen und die Energieverteilung wird dementsprechend breit und bekommt seine bimodale Form.

Die Breite der Energieverteilung der Ionen lässt sich demnach abschätzen zu:

$$\Delta E \propto \frac{1}{\tau \omega_{\rm rf}} \propto \frac{1}{\omega_{\rm rf} \sqrt{M}} \tag{3.99}$$

ein Beispiel für eine Messung einer solchen Verteilung in einem CF-Plasma ist in Abb. 3.14 gezeigt. Man erkennt eine Überlagerung von bimodalen Verteilungen, die umso breiter werden, je geringer die Massen der beteiligten Ionensorten sind.

Die Ionenenergieverteilung in der Hochfrequenzrandschicht wurde bislang für den Fall einer stoßfreien Randschicht bei kleinen Drücken beschrieben. Im Fall einer stoßbestimmten Randschicht kommt hier noch das Stoßband bei geringeren Ionenenergien hinzu. Im Allgemeinen sollte man zunächst wieder dieses exponentielle Ansteigen der Häufigkeit der Ionen zu kleineren Energien erwarten. Allerdings werden auch diese Sekundärionen durch die Variation des elektrischen Feldes moduliert. Dies ist anschaulich in Abb. 3.15 illustriert. Hierzu betrachten wir die variierende Spannung, wie sie sich in der Randschicht ändert. Die Amplitude wird kleiner je näher der Ort an der Oberfläche liegt. D.h. ein Ion, das diese Randschicht durchfällt, sieht eine Variation der Spannung wie sie in Abb. 3.15 skizziert ist. Findet jetzt ein Ladungsaustauschstoß statt, so sind Ereignisse häufiger, bei denen diese Oszillation der Randschichtspannung entweder ein Maximum oder ein Minimum zeigt. Dies lässt sich analog zur bimodalen Verteilung in eine Ionenenergieverteilung umwandeln. Man erkennt, eine komplexe Überlagerung der bimodalen Verteilungen in dem Stoßband zu kleineren Energien.



**Abbildung 3.15:** Stoßbestimmte Ionenenergieverteilungen in einer RF-Randschicht [51].

Die sinus-förmige Spannung an einer Elektrode ist die häufigste Form von zeitabhängigen Vorspannungen. Allerdings ist es unter Umständen von Vorteil, die Ionenenergieverteilung explizit maßschneidern zu können. Dies wurde insbesondere beim Plasmaätzen erforscht, da eine scharfe Energieverteilung der Ionen eine besondere Selektivität des Ätzens von Si gegenüber SiO<sub>2</sub> erlaubt. Um die Ionenenergieverteilung zu steuern werden dabei beliebige Signale per Funktionsgenerator und Verstärker an die Elektrode angelegt: je nach Transitzeit der Ionen und Modulation der Randschichtkante ergeben sich dabei besondere Ionenergieverteilungen, wie in Abb. 3.16 illustriert ist.



Abbildung 3.16: Ionenenergieverteilungen aus einem Argonplasma bei unterschiedlicher Variation der Substrat-Vorspannung [1]. (a) DC Spannug, (b) Sinusförmige Spannung, (c) dreieckige Spannung, (d) gepulste Rechteckspannung.

# 3.2 Heizung eines Plasmas

# 3.2.1 Allgemeines

Die Energiezufuhr in ein Plasma erfolgt zunächst durch die Beschleunigung von Elektronen in einem elektrischen Feld. Dieses Feld kann durch vielfältige Weise in dem Plasma erzeugt werden, wie zum Beispiel durch externe Elektroden bzw. Spulen die konstante oder zeitlich veränderliche E-Felder erzeugen. Dies entspricht noch nicht einer Heizung, da die Erhöhung der Temperatur eines Plasmas eine Gleichverteilung der Bewegungsrichtungen im Ortsraum voraussetzt, wie sie von der Maxwellverteilung vorgegeben ist. Nachdem die Beschleunigung in der Regel in eine Raumrichtung erfolgt, bedeutet Heizung eigentlich zwei Schritte: zunächst die Beschleunigung in den elektrischen Feldern und danach die Isotropisierung der Bewegungsrichtungen durch Stöße der Elektronen untereinander bzw. durch Stöße mit dem Hintergrundgas. Diese zwei Schritte erfolgen in der Regel nicht gleichzeitig und können räumlich als auch zeitlich voneinander getrennt sein.

Traditionell lässt sich das Heizen in mehrere Kategorien unterteilen:

• Ohmsche Heizung

Beschleunigung und Isotropisierung finden bei der Ohm'schen Heizung nahezu am selben Ort und gleichzeitig statt. Zwischen zwei Stößen mit dem Hintergrundgas, kann ein Elektron im elektrischen Feld Energie aufnehmen und gibt diese dann wieder beim Stoß ab, was bei Stößen von Elektronen untereinander zu besagter Isotropisierung führt und bei Stößen mit Schwerteilchen zu Anregung, Ionisation oder Dissoziation.

• Stochastische Heizung

Die stochastische Heizung wurde traditionell als eine Heizung ohne Stöße eingeführt, was nach unserer Definition nicht sinnvoll ist. Bei der stochastischen Heizung erlangen die Elektronen ihre Energie durch Stöße mit zeitlich und räumlich veränderlichen elektrischen Feldern. Bei diesen Stößen nehmen sie aber nur Energie auf. Der vollständige Heizprozess bedeutet aber weiterhin, dass diese energetischen Elektronen wieder isotropisieren müssen, um die Temperatur des Plasmas zu erhöhen. Der Begriff stochastische Heizung hat seinen Ursprung in der Betrachtung, dass die Elektronen in einer zufälligen sprich stochastischen Phasenlage auf die oszillierenden elektrischen Felder treffen müssen, um eine Nettobeschleunigung zu erfahren.

• Wellenheizung

Bei der Wellenheizung werden elektromagnetische Wellen eingestrahlt. Im nicht resonanten Fall ist dies die Beschleunigung in einem hochfrequenten elektrischen Feld. Im Fall einer resonanten Heizung in einem Plasma mit überlagertem Magnetfeld ist dies die Beschleunigung auf der Gyrationsbahn eines Elektrons.

# 3.2.2 Ohmsche Heizung

Die ohmsche Heizung in einem elektrischen Gleich- (DC) oder Wechselfeld (RF) lässt sich allgemein ableiten. Die Oszillation des Potentials (Der Grenzfall  $\omega \rightarrow 0$  entspricht dem DC-Fall) an der Elektrode führt zu zeitlich veränderlichen elektrischen Feldern in dem die Ladungsträger beschleunigt werden:

$$m\ddot{x} + m\nu_{\rm m}\dot{x} = eE_0\sin\omega t \tag{3.100}$$

mit dem Ansatz:

$$x = c_1 \sin \omega t + c_2 \cos \omega t \tag{3.101}$$

bekommt man als Lösung:

$$\dot{x} = -\frac{eE_0\omega}{m}\frac{1}{\omega^2 + \nu_{\rm m}^2} \left(\cos\omega t - \frac{\nu_{\rm m}}{\omega}\sin\omega t\right)$$
(3.102)

Die absorbierte Leistung pro Elektron ist:

$$p = \frac{1}{\mathrm{d}t}\vec{F}\mathrm{d}x = \frac{1}{\mathrm{d}t}eE_0\sin\omega t\mathrm{d}x = eE_0\sin\omega t\dot{x}$$
(3.103)

Eine zeitliche Mittelung der absorbierten Leistung  $\bar{p}$ eines einzelnen Elektrons ergibt sich aus:

$$\bar{p} = \frac{1}{T} \int_0^T eE_0 \sin \omega t \dot{x} dt \qquad (3.104)$$

Wenn man den Ausdruck für  $\dot{x}$  einsetzt, so erhält man:

$$\bar{p} = \frac{e^2 E_0^2}{2m} \frac{\nu_{\rm m}}{\omega^2 + \nu_{\rm m}^2} \tag{3.105}$$

Die gesamte absorbierte Leistung pro Volumen für eine Teilchendichte n an Elektronen ergibt:

$$P = n \cdot \bar{p} = \underbrace{\frac{ne^2}{m\nu_{\rm m}}}_{\sigma_{\rm dc}} \underbrace{\frac{\nu_{\rm m}^2}{\omega^2 + \nu_{\rm m}^2}}_{\sigma_{\rm rf}} \frac{1}{2} E_0^2 = \frac{1}{2} \sigma_{\rm rf} E_0^2 \qquad (3.106)$$

Die Vorfaktoren lassen sich als DC-Leitfähigkeit  $\sigma_{dc}$  bzw. als RF-Leitfähigkeit  $\sigma_{rf}$  interpretieren. Diese Unterscheidung in DC- und RF-Leitfähigkeit lässt sich auch äquivalent durch eine effektive Feldstärke

$$E_{\rm eff}^2 = E_0^2 \frac{\nu_{\rm m}^2}{\nu_{\rm m}^2 + \omega^2}$$
(3.107)

ausdrücken, wie sie schon bei der Zündung eines Plasmas im RF-Feld abgeleitet wurde. Die Leistung kann man auch als Funktion des Verschiebungsstroms  $j_{\rm rf}$  darstellen, wegen  $j_{\rm rf} = \sigma_{\rm rf} E_0$ :

$$P = \frac{1}{2}\sigma_{\rm rf}E_0^2 = \frac{1}{2}\frac{1}{\sigma_{\rm rf}}j_{\rm rf}^2$$
(3.108)

Dies ist eine Leistung pro Volumen V. Die gesamte absorbierte Leistung, die durch einen Strom  $I_{\rm rf} = A j_{\rm rf}$  dissipiert wird, der durch ein Plasma der Dicke d fließt ist gegeben als:

$$P_{\rm ges} = \frac{1}{2} I_{\rm rf}^2 \frac{1}{\sigma_{\rm rf}} d$$
 (3.109)

Die Formulierung der Leistungsabsorption nach Gl. 3.106 lässt sich zudem umschreiben gemäß:

$$P = \frac{e^2 n}{m} E^2 \frac{\nu_{\rm m}}{\nu_{\rm m}^2 + \omega^2}$$
(3.110)

$$= 2\frac{e^2n}{\epsilon_0 m} \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \frac{\nu_{\rm m}}{\nu_{\rm m}^2 + \omega^2}$$
(3.111)

$$= \underbrace{\frac{1}{2}\epsilon_0 E^2}_{2\omega_p^2} \underbrace{2\omega_p^2 \frac{\nu_m}{\omega^2 + \nu_m^2}}_{2\omega_p^2 + \nu_m^2}$$
(3.112)

Energie E-Feld Energietransferrate

Wir erkennen, dass die Energie mit einer effektiven Rate  $\nu_*$  übertragen wird:

$$\nu_* = 2 \frac{\omega_{\rm p}^2}{\nu_{\rm m}} \tag{3.113}$$

# 3.2.3 Stochastische Heizung

#### 3.2.3.1 Experimentelle Evidenz

Im Experiment zeigt sich, dass die Leistungsabsorption in Hochfrequenzplasmen bei niedrigen Drücken nicht komplett verschwindet ( $\nu_{\rm m}$  wird klein wegen  $\nu_{\rm m} = n_{\rm g} \langle \sigma_{\rm m} v \rangle$ ). D.h. trotz fehlender Stöße mit dem Neutralgas können die Elektronen anscheinend Energie aus dem oszillierenden Feld aufnehmen. Dies kann man durch eine *effektive* Stoßfrequenz ausdrücken, die bei niedrigen Drücken gegen einen konstanten Wert läuft (siehe Abb. 3.17).



**Abbildung 3.17:** Effektive Stoßrate in einem RF-Plasma in Abhängigkeit vom Druck [40].

Eine frühe Erklärung dieses Phänomen bietet die Reflektion der Elektronen an den oszillierenden Randschichten. Durch die Kollision mit den räumlich und zeitlich sich ändernden Feldern kann ein Energieübertrag stattfinden. Dieser Effekt wurde zunächst von Fermi eingeführt als mögliche Erklärung für die Entstehung hochenergetischer Teilchen in der kosmischen Strahlung.

### Animation

Heizung eines Elektrons durch Stöße mit einer oszillierenden Randschicht. Stochastische Heizung eines Elektrons durch Stöße mit einer oszillierenden Randschicht und Neutralteilchenstößen.

Simulation der Energiezunahme eines Elektrons durch Stöße mit einer oszillierenden Randsicht mit und ohne der Berücksichtigung von Stößen im Plasmavolumen.



Diese Beschleunigung der Elektronen durch Kollisionen mit der Randschicht wurde inzwischen auch vielfach experimentell beobachtet. Dazu betrachtet man eine Parallelplattenanordnung und beobachtet zeitaufgelöst synchron zum anregenden Wechselfeld den Zwischenraum der Entladung. Falls man Emissionslinien beobachtet, die eine kurze Lebensdauer haben, bekommt man so ein Abbild der anregenden schnellen Elektronen. Dieses Verfahren bezeichnet man als **PROES (phase resolved optical emission spectroscopy)**. Diese Daten werden jetzt in einem zweidimensionalen Diagramm aufgetragen, wobei die eine Achse die Zeit und die andere den Ort zwischen den Elektroden bezeichnet. Nach der Idee der stochastischen Heizung, sollte die Kollision an der Randschicht zu einem Elektronenstrahl führen, der in das Plasma eindringt, was als gerade Linie in diesem PROES Weg-ZeitDiagramm sichtbar wird. Die Steigung dieser Linie ist dann die Geschwindigkeit der Elektronen. Genau dies ist der experimentelle Befund, wie in Abb. 3.18 gezeigt ist.



Abbildung 3.18: PROES Daten einer RF-Entladung [46].

Diese PROES-Abbildung zeigt allerdings nur die Beschleunigung der Elektronen und noch nicht explizit das Heizen der Entladung. Damit die Elektronen einen Netto-Energiegewinn erfahren können, muss sich nach einem Stoß mit der sich bewegenden Randschicht, die Phasenlage des Elektrons bezüglich des oszillierenden Feldes ändern. Die Elektronen dürfen demnach nur in zufälliger Phasenlage auf die Randschicht treffen. Aus diesem Grund spricht man von **stochastischer Heizung**.

# 3.2.3.2 Reflektion der Elektronen an oszillierenden Randschichten

Im Folgenden wollen wir ein einfaches Modell der stochastischen Heizung ableiten. Betrachten wir dazu zunächst ein Elektron der Geschwindigkeit v, das sich auf eine Randschicht zubewegt, die sich dem Elektron mit der Geschwindigkeit  $v_{\rm es}$  entgegen bewegt. Nach der Reflektion habe es die Geschwindigkeit  $v_{\rm f}$  (siehe Abb. 3.19). Diese Geschwindigkeit ist größer als die Anfangsgeschwindigkeit, wie man einfach zeigen kann. Dazu begibt man sich in das Ruhesystem der sich bewegenden Randschicht, indem man von allen Geschwindigkeit jeweils  $v_{\rm es}$  abzieht:


**Abbildung 3.19:** Fermi-Beschleunigung: Reflektion eines Elektrons der Geschwindigkeit v an einer Matrixschicht der Geschwindigkeit  $v_{es}$ . Falls Elektron und Randschicht zueinander laufen ist die Geschwindigkeit nach der Reflektion  $v_{f}$  größer als v.

$$v' = -v - v_{\rm es}$$
 (3.114)

$$v'_{\rm f} = v_{\rm f} - v_{\rm es}$$
 (3.115)

In dem bewegten Bezugssystem nähern wir die Randschicht als "harte Wand an", d.h. bei der Reflektion eines Elektrons ändert sich nur die Richtung der Geschwindigkeit aber die Energie des Elektron und der Betrag des Impulses ändert sich nicht. Es gilt:

$$v' = -v'_{\rm f}$$
 (3.116)

Wenn wir dies in Gl. 3.114 und 3.115 einsetzen, so bekommen wir im Laborsystem wieder:

$$v_{\rm f} = -v + 2v_{\rm es}$$
 (3.117)

In dieser Gleichung gilt es zu beachten, dass die Vorzeichen der Geschwindigkeiten berücksichtigt werden müssen. So zeigt die Geschwindigkeit  $v_{es}$  in negative x-Richtung in Abb. 3.19. Der Energiegewinn entspricht dann:

$$\Delta E = \frac{1}{2} m_{\rm e} \left( v_{\rm f}^2 - v^2 \right) \tag{3.118}$$

In Analogie würde die Reflektion eines Elektrons an der sich zurückziehenden Randschicht auch einer Abbremsung entsprechen ( $v_{\rm f} = -v - 2v_{\rm es}$ ). Allerdings sind die Stöße der Elektronen mit der sich expandierenden und der sich zurückziehenden Randschicht nicht gleich wahrscheinlich, wie im Folgenden diskutiert wird.

#### 3.2.3.3 Randschicht mit homogenem Ionendichteprofil

Das einfachste Modell einer oszillierenden Randschicht ist das einer Matrix-Schicht. Die Zahl der einfallenden Teilchens  $\Delta n$  der Geschwindigkeit v, die pro Zeiteinheit  $\Delta t$  mit einem Flächenelement der Randschicht stoßen ist

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = (|v| + |v_{\rm es}|)f(v)\mathrm{d}v \tag{3.119}$$

In Analogie wäre die Zahl der auf die sich zurückziehende Randschicht treffenden Elektronen:

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = (|v| - |v_{\rm es}|)f(v)\mathrm{d}v \tag{3.120}$$

Nachdem  $|v| + |v_{es}| > |v| - |v_{es}|$  gilt, erkennt man, dass eine Netto-Energiezufuhr vorliegt. Zudem wird deutlich, dass dieses Modell nur Gültigkeit besitzt für den Fall das  $v \gg v_{es}$ . Ansonsten würde der Term  $(v - v_{es})$  negativ, und die Randschicht "überholt" das sich bewegende Elektron. Man bezeichnet dies als die Näherung einer *langsam sich bewegenden Randschicht* (slow sheath approximation). Im Folgenden wird der Beitrag der Kühlung der Elektronen in der sich zurückziehenden Randschicht vernachlässigt. Die absorbierte Flächenleistung ist damit pro Elektron der Geschwindigkeit v:

$$dP = \Delta E \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{1}{2} m_{\rm e} (v_{\rm f}^2 - v^2) (v - v_{\rm es}) f(v) dv \qquad (3.121)$$

Der Term  $(v - v_{es})$  berücksichtigt auch die Richtung der Geschwindigkeitsvektoren. D.h. zeigen zum Beispiel v und  $v_{es}$  in dieselbe Richtung und sind gleich groß, so verschwindet die Heizung, da keine Stöße mehr stattfinden. Die absorbierte Leistung durch n Elektronen ergibt sich durch Integration über den gesamten Geschwindigkeitsraum. Setzen wir zudem Gl. 3.117 ein, so ergibt sich:

$$P = -2m_{\rm e} \int_{v_{\rm es}}^{\infty} v_{\rm es} (v - v_{\rm es})^2 f(v) \mathrm{d}v$$
 (3.122)

$$P = -2m_{\rm e} \int_{v=v_{\rm s}}^{\infty} v_{\rm es} f(v) v^2 - 2v_{\rm es}^2 v f(v) + v_{\rm es}^3 f(v) dv \qquad (3.123)$$

Die Geschwindigkeit der Randschicht sei gegeben als  $v_{es} = v_0 \cos \omega t$ . Die absorbierte Leistung entspricht dem **zeitlichen Mittel über einen RF-Zyklus**. Dadurch fallen die ungeraden Potenzen von  $v_s$  durch Mittelung weg. Falls man für f(v) eine Maxwellverteilung ansetzt, bekommt man schließlich:

$$\bar{P} = 2m_{\rm e}v_0^2 \int_{v=\bar{v}_{\rm s}=0}^{\infty} vf(v)\mathrm{d}v = 2mv_0^2 \frac{1}{4}v_{\rm th}n \qquad (3.124)$$

bzw.

$$\bar{P} = \frac{1}{2} m_{\rm e} v_0^2 v_{\rm th} n \tag{3.125}$$

Der Ausdruck 3.125 lässt sich auch durch den RF-Strom ausdrücken. Dazu verwenden wir:

$$j_{\rm rf}\cos\omega t = env_{\rm es}(t) = env_0\cos\omega t \tag{3.126}$$

bzw.

$$v_0 = \frac{j_{\rm rf}}{en} \tag{3.127}$$

Damit wird die absorbierte Leistung pro Fläche durch stochastische Heizung zu:

$$\bar{P} = \frac{1}{2} m_{\rm e} \frac{j_{\rm rf}^2}{e^2 n} v_{\rm th}$$
(3.128)

An dieser Stelle stoßen wir aber auf ein prinzipielles Problem der analytischen Beschreibung der stochastischen Heizung. Wichtige Eingangsgröße ist die Annahme über die Verteilungsfunktion, der an der Randschichtkante mit der Randschicht reflektierenden Elektronen. Diese Verteilungsfunktion  $f_{\rm s}(v)$ am Ort der Randschichtkante ist sicherlich nicht gleichzusetzen mit einer Maxwellverteilung f(v) im Volumen, da ja dort genau der Beschleunigungsprozess stattfindet. D.h. das Modell ist bisher nicht selbst-konsistent. Im Falle der Matrixschicht bekommt man zudem ein weiteres Problem: die Oszillation an der Elektronenrandschicht mit einem Wechselstrom  $n_{es}v_{es}$  kann nicht unabhängig erfolgen von der Oszillation der Elektronen im Plasmavolumen. Dort muss der identische Wechselstrom fließen mit  $n_s v_s$  (Index s bezeichnet die Dichte und Geschwindigkeit der Elektronen an der Ionenkante bei x=0). Wenn wir eine Matrixschicht annehmen gilt  $n_s = n_{es}$ . Damit müssen auch die Oszillationen der Geschwindigkeiten gleich sein und keine Beschleunigung kann auftreten. Dies lässt sich nur auflösen, indem man eine realistischere Beschreibung der Randschicht wählt.

## 3.2.3.4 Randschicht mit inhomogenem Ionendichteprofil

Das Modell der stochastischen Heizung mit einem homogenen Dichteprofil führt zu dem Widerspruch, dass keine Heizung auftreten kann, da die Elektronen im Volumen mit derselben Amplitude oszillieren müssen wie die Randschichtkante selber. Dies lässt sich auflösen, wenn man ein realistischeres Modell der Randschicht wählt. Abb. 3.20 zeigt einen solche Randschicht in der die Ionendichte in erster Näherung statisch ist und dem typischen Verlauf wie in einer Child-Langmuir-Randschicht folgt. Wir können eine Ionenrandschichtkante und eine sich bewegende Elektronenrandschichtkante definieren. Die Elektronendichte oszilliert jetzt mit der angelegten RF Spannung. Da in der Randschicht die Ionendichte kleiner ist als im Volumen, muss auch die Elektronendichte an der Elektronenrandschichtkante  $n_{\rm es}$  kleiner als im Volumen sein (die Dichten an der Ionenrandschichtkante soll  $n_{\rm s}$  sein). Da jetzt der RF Strom im Volumen als auch an der Elektronenrandschichtkante gleich sein muss, erkennt man sofort, dass die Oszillation der Elektronen im Volumen kleiner als die Bewegung der Randsichtkante sein muss. Damit bekommen wir eine stochastische Heizung, da die Elektronen mit einer schnelleren Elektronenrandsichtkante stoßen. Dies wollen wir jetzt quantitativ ableiten.



**Abbildung 3.20:** Randschicht mit inhomogenem Ionendichteprofil. Man unterscheidet eine Ionenrandschichtkante bei x = 0 mit Dichte  $n_s$  und eine oszillierende Elektronenrandschichtkante bei x = s(t) mit lokaler Dichte  $n_{es}$ .

Zunächst betrachten wir die Verteilungsfunktion der Elektronen im Plasmavolumen  $f_s(v)$ . Ohne das RF-Feld im Volumen sei die Verteilungsfunktion eine einfache Maxwellverteilung  $f_m(v)$ . Im Volumen oszillieren die Elektronen mit  $v_s = v_0 \sin \omega t = v_0 \sin \phi$ . Dadurch bewegt sich die Verteilungsfunktion  $f_m(v)$  mit  $v_s$  hin und her und wir können  $f_s(v) = f_m(v - v_s)$  setzen. D.h. unser Bezugssystem für die Elektronen, die auf die Randschichtkante treffen bewegt sich mit  $v_s$ . Die Dichten im Volumen seien  $n_s$  und an der Elektronenrandschichtkante  $n_{es}$ . Die Verteilungsfunktionen integriert über die Geschwindigkeit ergeben die Dichte der Elektronen an diesem Ort. Deshalb gilt:

$$f_s(v) \propto n_s \tag{3.129}$$

$$f_{es}(v) \propto n_{es} \tag{3.130}$$

$$f_{es}(v) = \frac{n_{es}}{n_s} f_s(v) = \frac{n_{es}}{n_s} f_m(v - v_s)$$
(3.131)

Wenn wir jetzt unsere Fragestellung in der Variable  $v' = v - v_s$  lösen, so können wir für  $f_m(v')$  die einfache Verteilungsfunktion im Plasmavolumen betrachten. Die Beschleunigung entsteht jetzt durch die Relativgeschwindigkeit der Elektronen im Volumen  $v_s$  im Vergleich zur Geschwindigkeit  $v_{es}$  an der Elektronenrandschichtkante.

$$v_R(\phi) = v_{es} - v_s = v_{es} - v_0 \sin\phi \tag{3.132}$$

D.h. jetzt müssen wir bestimmen, wie sich die Elektronenrandschicht in dem inhomogenen Dichteprofil bewegt, wie in Abb. 3.20 illustriert ist, um  $v_R(\phi)$ zu erhalten. Es gilt zu beachten, dass die Bewegung der Randschicht schnell im Vergleich zur Trägheit der Ionen ist, d.h. diese sehen nur ein gemitteltes Profil der Elektronendichte  $\bar{n}_e$ . Zunächst gilt Energie- und Flusserhaltung der Ionen:

$$n_{\text{Ionen}}(x)v_{\text{Ionen}}(x) = n_0 v_{\text{B}}$$
(3.133)
$$\frac{1}{2} M_2^2 = (2 + 1) M_2^2 = \bar{x}$$
(3.134)

$$\frac{1}{2}Mv_{\text{Ionen}}^2(x) = \frac{1}{2}Mv_{\text{B}}^2 - e\bar{\Phi}$$
(3.134)

mit  $\overline{\Phi}$  dem zeitlich gemittelten Potential, das die Ionen sehen. Das elektrische Feld im Bereich der Randschicht ist dann:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \begin{cases} \frac{e}{\epsilon_0} n_{\text{Ionen}}(x) & x > s\\ 0 & x < s \end{cases}$$
(3.135)

Ladungen und Felder sind über die Poissongleichung verbunden:

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial x} = \frac{e}{\epsilon_0} \left( n_{\text{Ionen}}(x) - \bar{n}_{\text{e}} \right)$$
(3.136)

und

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = -\bar{E} \tag{3.137}$$

Die gemittelte Elektronendichte in der Randschicht ist gegeben durch folgenden einfachen Ansatz:

$$\bar{n}_{\rm e}(x) = \left(1 - \frac{2\phi}{2\pi}\right) n_{\rm Ionen}(x) \tag{3.138}$$

mit 2 $\phi$  der Länge der Phase im RF-Zyklus an der x < s(t) gilt. D.h. befinden wir uns am Ort x ungefähr an der Ionenrandschichtkante ist die meiste Zeit die Elektronenrandschichtposition größer, d.h.  $\phi$  ist klein und somit wird  $\bar{n}_{\rm es}(x) = n_{\rm Ionen}(x)$ . Kurz vor der Oberfläche ist die Länge der Phase mit x > s(t) sehr groß. Damit wird auch 2 $\phi$  groß und wir bekommen  $\bar{n}_{\rm es}(x) \approx 0$ . Dies ist in Abb. 3.21 veranschaulicht.



**Abbildung 3.21:** Verknüpfung der Phase  $\phi$  und der Position der Elektronenrandschichtkannte s(t).

Aus den Gleichungen 3.133 bis 3.138 erhalten wir die räumliche Verteilung der Ionendichte  $n_{\text{Ionen}}(x)$  sowie die Geschwindigkeit der Elektronenrandschicht  $v_{\text{es}}(t)$ . Dies ergibt:

$$v_R(\phi) = \pm v_0 \frac{1}{8} \left( \frac{s_0^2}{\pi \lambda_D^2} \right) \left( -\frac{3}{2} \cos \phi + 3\phi \sin \phi + \frac{3}{2} \cos 3\phi + \phi \sin 3\phi \right)$$
(3.139)

Das + Zeichen ist für die Phasen  $\phi = [0, \pi]$  und das - Zeichen für  $\phi = [-\pi, 0]$ . Hierbei ist  $s_0$  die effektive Amplitude der Elektronenschwingungen im Plasmavolumen aus

$$s_0 = \frac{j_{rf}}{e\omega n_s} \tag{3.140}$$

Die Beschreibung der stochastischen Heizung im homogenen Dichteprofil lautete:

$$\bar{P} = -2m_{\rm e} \int_{v_{\rm s}}^{\infty} v_{\rm es} \left(v + v_{\rm es}\right)^2 f_{\rm es}(v) \mathrm{d}v \qquad (3.141)$$

Wir transformieren zunächst wieder in Variablen relativ zur Bewegung der Elektronen im Plasmabulk, d.h.  $v' = v - v_s$  und zusätzlich benutzen wir die Verknüpfung der Verteilungsfunktionen gemäß:

$$f_{\rm es}(v) = \frac{n_{\rm es}}{n_s} f_m(v - v_s)$$
(3.142)

Damit bekommen wir:

$$P = -2m_{\rm e}\frac{n_{es}}{n_s}\int_{v_R}^{\infty} v_{\rm es} \left(v' + v_{\rm s} - v_{\rm es}\right)^2 f_m(v') \mathrm{d}v'$$
(3.143)

bzw.

$$P = -2m_{\rm e}\frac{n_{es}}{n_s}\int_{v_R}^{\infty} v_{\rm es} \left(v'^2 - 2v'(\underbrace{v_{\rm es} - v_{\rm s}}_{v_R(\phi)}) + (\underbrace{v_{\rm es} - v_{\rm s}}_{v_R(\phi)})^2\right)^2 f_m(v')\mathrm{d}v'$$
(3.144)

Die untere Grenze der Integrale können wir immer zu 0 nähern. Jetzt setzen wir für  $v_R = v_{es} - v_0 \sin \phi$  ein und  $n_{es}v_{es} = n_s v_s$  und mittelen über alle möglichen  $\phi$  (entspricht der zeitlichen Mittelung) und erhalten

$$\bar{P} = -2m_e v_0 \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sin\phi d\phi \int_{v_R}^{\infty} v'^2 f_m(v') dv' \qquad (3.145)$$

$$+4m_e v_0 \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sin \phi v_R(\phi) d\phi \int_{v_R}^{\infty} v' f_m(v') dv' \qquad (3.146)$$

$$-2m_e v_0 \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sin \phi v_R^2(\phi) d\phi \int_{v_R}^{\infty} f_m(v') dv' \qquad (3.147)$$

Aus der Symmetrie der  $\phi$ -Abhängigkeit von  $v_R(\phi)$  können wir ablesen, dass bei der zeitlichen Mittelung nur der zweite Term übrig bleibt und wir bekommen:

$$\bar{P} = 4m_e v_0 \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sin \phi v_R(\phi) d\phi \int_{v_R}^{\infty} v' f_m(v') dv'$$
(3.148)

Das Integral über die Verteilungsfunktion liefert genau die thermische Geschwindigkeit der Elektronen. Durch Integration über  $d\phi$  bekommen wir schließlich:

$$\bar{P} = \frac{3}{32} \pi \frac{s_0^2}{\lambda_{\rm De}^2} m_{\rm e} n_s v_{\rm th} v_0^2$$
(3.149)

Hierbei ist  $s_0$  die effektive Amplitude der Elektronenschwingungen im Plasmavolumen und  $\lambda_D$  die Debyelänge.



**Abbildung 3.22:** Effizienz der stochastischen Heizung als Funktion des Verhältnisses aus Elektronendichte im Volumen und Elektronendichte an der Randschichtkante [25]. Parameter auf der x-Achse ist  $n_s/n_{es}$ .

Dieses Ergebnis ist im Prinzip exakter als Gl. 3.125 und ist in Abb. 3.22 aus [25] illustriert. Der Grenzfall gemäß Gl. 3.125 ist die obere Grenze, die nur erreicht wird, wenn die Elektronendichte an der Elektronenrandschichtkante sehr viel kleiner als die der Ionenrandschicht wird. In dieser Referenz ist auch eine sehr einfache Abschätzung gezeigt, die allerdings das Verhalten schon sehr gut wiedergibt. Dazu werden die Größen in Gl. 3.125

$$P = \frac{1}{2}m_{\rm e}v_0^2 v_{\rm th}n \tag{3.150}$$

durch Dichten  $n_{\rm es}$  und  $n_s$  und Geschwindigkeiten  $v_{\rm es}$  und  $v_{\rm es}$  jeweils an der Elektronenrandschichtkante und der Ionenrandschichtkante ersetzt. Zudem nimmt man an, dass die absorbierte Leistung von der Relativgeschwindigkeit  $v_{\rm es}-v_{\rm s}$  abhängt und der Dichte der Elektronen an der Elektronenrandschichtkante  $n_{\rm es}$  selbst. Damit bekommen wir:

$$P = \frac{1}{2}m_{\rm e} \left(v_{\rm es} - v_s\right)^2 v_{\rm th} n_{\rm es}$$
(3.151)

Mit der Stromerhaltung in der Randschicht

$$n_{\rm es}v_{\rm es} = n_s v_{\rm s} \tag{3.152}$$

bekommen wir schließlich

$$P = \frac{1}{2} m_{\rm e} v_{\rm es}^2 \left( 1 - \frac{n_{\rm es}}{n_s} \right)^2 v_{\rm th} n_{\rm es}$$
(3.153)

Man erkennt, dass der Ausdruck um eine Größe  $\left(1 - \frac{n_{\rm s}}{n_0}\right)^2$  reduziert ist im Vergleich zu der einfachsten Beschreibung des Modells homogener Ionendichte. Falls  $n_{\rm es} \rightarrow n_s$  bekommen wir das Modell homogener Ionendichte und die Heizung verschwindet. Falls  $n_{\rm es} \rightarrow 0$  bekommen wir ein Modell bei dem ein Elektron von dem Stoß mit einer harten Wand beschleunigt wird.

Der Ausdruck ?? beschreibt wie die stochastische Heizung mit der Oszillation der Randschicht variiert: falls  $x \propto 0$  ist, ist  $n_{es} \propto n_s$  und die Heizung ist ineffizient, falls  $x \propto s_{max}$  ist, ist der Faktor  $(1 - n_{es}/n_s)$  zwar groß aber die Anzahl der Elektronen  $n_{es}$ , die bei  $x \propto s_{max}$  beschleunigt werden sehr klein. Allerdings wurden in diesen Modellen auch einige Annahmen gemacht, die die Anwendbarkeit einschränken:

• Maxwellverteilung

Die Verteilungsfunktion ist immer Maxwell angenommen. Aber genau der Bereich an der Randschichtkante kann sicherlich nicht durch eine Maxwellverteilung gut beschrieben werden. • Selbstkonsistenz

Die Rückkopplung der Elektronenschwingungen im Plasmavolumen wird als gegeben angesetzt und nicht selbstkonsistent als Resultat der Bewegung der Randschicht ausgerechnet.

Es wurde versucht diese Unzulänglichkeiten in der Beschreibung durch zahlreiche analytische Ansätze zu beheben. Sei es durch unterschiedliche Formen der Ionendichteverteilung in der Randschicht, durch eine streng kinetische Beschreibung der Verteilungsfunktion an der Randschichtkante oder durch Fluidmethoden bei denen der Energieübertrag an der Randschichtkante durch sehr hohe lokale Temperaturen codiert wurde. Alle diese Ansätze konnten die absolute Effizienz der stochastische Heizung leider nicht beschreiben. Den analytischen Verfahren ist gemein, dass sie im Wesentlichen von einem nahezu ungestörten Plasmabulk ausgehen, der in geeigneter Form an die Randbedingung einer oszillierenden Randschicht angepasst werden muss. Gerade diese Anpassung beeinflusst sehr empfindlich das Ergebnis der Rechnung.

Die numerischen Varianten beziehen sich zumeist auf PIC-Codes, die die Dynamik der Elektronen in einer Parallelplattenanordnung beschreiben. Auch hier beobachtet man das Heizen der Elektronen an der expandierenden und das Kühlen an der sich zurückziehenden Randschicht. Beide Effekte heben sich nicht ganz auf und es tritt eine Nettoheizung auf. Allerdings sind die absoluten Beiträge der Heizung bzw. Kühlung so groß, dass die Differenz zwar eine Nettoheizung ergibt, diese aber mit einem großen Fehler behaftet bleibt.

# 3.2.3.5 Heizung per Plasmaserienresonanz bzw. höheren Harmonischen der Anregungsfrequenz

Einen gänzlich anderen Zugang zu dem Problem der stochastischen Heizung wird mit einem elektrotechnischen Ersatzschaltbild einer Entladung gewählt bei dem die Heizung einem Dämpfungsterm in der Schwingungsgleichung entspricht [34, 14]. In Abb. 3.23 ist dies illustriert. Die Randschichten sind dabei jeweils Kondensatoren, während die Dissipation durch Stöße im Plasmabulk einem ohmschen Widerstand und die Trägheit der Elektronen einer Induktivität entspricht. Mit diesem Ansatz diskutiert man nicht mehr separat die Beschleunigung an der oszillierenden Randschicht und die nachfolgende Isotropisierung, sondern versucht direkt die Dissipation eines Wechselstroms als Heizung zu identifizieren.

Dabei betrachten wir zunächst ein Plasma zwischen zwei Elektroden. Durch eine von außen angelegte Wechselspannung lassen sich Schwingungen des



**Abbildung 3.23:** Einfachstes elektrotechnisches Modell einer kapazitiven Entladung.

Plasmabulks anregen. Diese Schwingung hat auch eine Eigenfrequenz, die geben ist als:

$$\omega_{\rm PSR} \simeq \sqrt{\frac{s}{L}} \omega_{\rm p} \tag{3.154}$$

Diese Frequenz bezeichnet man als **Plasmaserienresonanz**. Sie ist um das Wurzelverhältnis aus Randschichtdicke *s* und Ausdehnung der Entladung *L* geringer als die Plasmafrequenz  $\omega_{\rm p}$  der Elektronen. Typische Werte liegen im Bereich von 100 MHz bei einer Plasmafrequenz im Bereich GHz. D.h. diese Frequenz liegt zwischen der typischen Anregungsfrequenz von 13.56 MHz und der Plasmafrequenz. Man bezeichnet diese Frequenz auch als **geometrische Resonanz**.

Betrachten wir nun diese Schwingung zunächst im Fluidbild:

$$mn\left[\frac{\partial v}{\partial t} + v\frac{\partial v}{\partial x}\right] = -enE - \nabla p - mvn\nu_{\rm m}$$
(3.155)

Wir nehmen an, dass kein räumlicher Gradient in der Geschwindigkeit existiert und keine Druckgradienten vorliegen und wir bekommen die freie gedämpfte Schwingung im Fluidbild gemäß:

$$\frac{m}{e} \left[ \frac{\partial v}{\partial t} + \nu_{\rm m} v \right] = -E \tag{3.156}$$

bzw.

$$\frac{m}{e} \left[ \frac{\partial}{\partial t} + \nu_{\rm m} \right] v = \nabla \Phi \tag{3.157}$$

Wir ersetzen die Geschwindigkeit durch den Strom in der Entladung I = envA und bekommen:

$$\frac{m}{e} \left[ \frac{\partial}{\partial t} + \nu_{\rm m} \right] \frac{I}{enA} = \nabla \Phi \tag{3.158}$$

Den Potentialabfall über den Plasmabulk  $U_{\text{bulk}}$ , erhalten wir durch Integration von einer Randschichtkante zur gegenüber liegenden. Somit bekommen wir als Gleichung, die Strom I und Spannung  $U_{\text{bulk}}$  verknüpft:

$$\frac{m\bar{L}}{\bar{n}\bar{A}e^2}\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}t} + \frac{m\bar{L}}{\bar{n}\bar{A}e^2}\nu_{\mathrm{m}}I = U_{\mathrm{bulk}}$$
(3.159)

Dabei haben wir das Integral

$$\int_{s_1}^{s_2} \frac{1}{n(s)A(s)} \mathrm{d}s = \frac{\bar{L}}{\bar{n}\bar{A}}$$
(3.160)

durch gemittelte Größen  $\bar{n}, \bar{L}$  und  $\bar{A}$  ausgedrückt. In Analogie zu dem Ersatzschaltbild erkennt man, dass der Term vor  $\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}t}$  einer Induktivität entspricht, während der Term vor I einem ohmschen Widerstand entspricht.

Der Kondensator des Ersatzschaltbildes ist durch die Randschichten geben. Für diese nehmen wir jetzt wieder eine Matrixschicht an und berechnen die Spannung, die darüber abfällt zu:

$$\Delta \Phi = -\frac{e}{\epsilon_0} n_{\rm s} \tag{3.161}$$

Bei der Matrixschicht bzw. unter der Näherung, das auch bei einer anderen Art der Schicht, die Ladung in der Schicht als Mittelwert  $\bar{n}_{\rm s}$  angenähert werden kann, bekommen wir

$$\nabla \Phi = -\frac{e}{\epsilon_0} \bar{n}_{\rm s} z \tag{3.162}$$

bzw. das Potential der Randschicht

$$U_{\rm Schicht} = \int_0^s -\frac{e}{\epsilon_0} \bar{n}_{\rm s} z \mathrm{d}z = -\frac{1}{2\epsilon_0} e \bar{n}_{\rm s} s^2 \qquad (3.163)$$

Die Ladung in dieser Randschicht ist:

$$Q = e \int_0^s \bar{n}_s A_s dz = e \bar{n}_s A_s s \qquad (3.164)$$

Mit dieser Ersetzung wird die Beziehung zwischen Spannung und Ladung zu:

$$U_{\rm Schicht} = -\frac{1}{2\epsilon_0} e\bar{n}_s \left(\frac{Q}{e\bar{n}_s A_s}\right)^2 \tag{3.165}$$

Wie erkennen, dass die Spannung vom Quadrat der Ladung in der Randschicht abhängt. Dies entspricht der so genannten **Nichtlinearität der Randschicht** im Unterschied zu einem einfachen Kondensator in dem Ladung und Spannung direkt proportional sind.

Wir bekommen somit als Gesamtgleichung für eine kapazitive Entladung mit zwei Randschichten, die von einer externen Spannungsquelle  $U_{\rm rf}$  getrieben wird unter Vernachlässigung der Reibung folgenden Ausdruck:

$$U_{\rm rf} = -\frac{1}{2\epsilon_0 e\bar{n}_{\rm s} A_{\rm s1}^2} Q_1^2 - \frac{1}{2\epsilon_0 e\bar{n}_{\rm s} A_{\rm s2}^2} Q_2^2 + \frac{m\bar{L}}{\bar{n}\bar{A}e^2} \ddot{Q}$$
(3.166)

Für den einfachen Fall einer symmetrischen Entladung können wir diese Gleichung umwandeln, indem wir zunächst einmal  $Q = -en_sA_ss$  wieder einsetzen, und wir erhalten.

$$U_{\rm rf} = \frac{1}{2\epsilon_0} \frac{s_1}{A_{\rm s1}} Q_1 + \frac{1}{2\epsilon_0} \frac{s_2}{A_{\rm s1}} Q_2 + \frac{mL}{\bar{n}\bar{A}e^2} \ddot{Q}$$
(3.167)

In dieser Gleichung existiert immer noch die quadratische Abhängigkeit, da natürlich  $s_1$  bzw.  $s_2$  sich zeitlich ändern.

Bei einer symmetrischen Entladung ist die oszillierende Ladung Q beider Randschichten gleich und es gilt  $Q_1 = Q_2 = Q$  sowie  $A_{s1} = A_{s2} = A_s$ , bzw.  $\bar{A}_s = \bar{A}$ . Weiterhin zeigt sich auch, dass sich zwar  $s_1$  und  $s_2$  ändern, aus Symmetriegründen aber  $\frac{1}{2}(s_1 + s_2) = s = const$ . gelten muss. Damit bekommen wir:

$$U_{\rm rf} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{s}{A_{\rm s}} Q + \frac{m\bar{L}}{\bar{n}\bar{A}e^2} \ddot{Q}$$
(3.168)

Man erkennt, dass die Nichtlinearität verschwindet, wenn man eine symmetrische Entladung betrachtet. Daraus lässt sich jetzt sofort die Plasmaserienresonanz ablesen gemäß:

$$\frac{A\bar{n}e^2}{m\bar{L}}U_{\rm rf} = \underbrace{\frac{\bar{n}e^2}{\epsilon_0 m}\frac{s}{\bar{L}}}_{\omega_{\rm PSR}^2}Q + \ddot{Q}$$
(3.169)

Dies ist die Differentialgleichung eines harmonischen Oszillators mit einer Eigenfrequenz  $\omega_{\text{PSR}}$ .

Gleichung 3.167 kann man jetzt für den einfachen Fall einer stark asymmetrischen Entladung  $\bar{A}_{s1} \ll \bar{A}_{s2}$  aufstellen. Damit verschwindet der Term der zweiten Randschicht und  $Q_1 = Q$ . Wir bekommen:

$$U_{\rm rf} = -\frac{1}{2\epsilon_0 e\bar{n}_{\rm s} A_{\rm s}^2} Q^2 + \frac{m\bar{L}}{\bar{n}\bar{A}e^2} \ddot{Q} + \frac{m\bar{L}}{\bar{n}\bar{A}e^2} \nu_{\rm m} \dot{Q}$$
(3.170)

Für den Fall einer stark asymmetrischen Randschicht tritt eine volle Modulation der Spannung auf, und wir bekommen als einfachen Ansatz:

$$U_{\rm rf} = -\frac{\Phi_0}{2} \left( 1 - \cos(\omega_{\rm rf} t) \right)$$
 (3.171)

Gleichung 3.170 gilt es jetzt zu lösen, um den Strom in der Entladung zu bestimmen, der bei vorgegebener externer Spannung erzeugt wird. Diese Lösung ist allerdings wegen der Nichtlinearität nicht einfach aufzustellen und so existieren nur numerische Lösungen bzw. analytische Näherungen. Deshalb soll hier nur das prinzipielle Verhalten der Lösungen beschrieben werden.

Durch die Nichtlinearität der Schwingungsgleichung wird klar, dass die Lösungen für Q bzw. j höhere Harmonische enthalten. D.h. die Oszillation existiert nicht nur bei der Grundfrequenz  $\omega_{\rm rf}$  sondern auch Vielfachen davon. Diese Oszillationen können allerdings nicht frei schwingen sondern sind gedämpft. Ein Beispiel für diese Lösungen ist in Abb. 3.24 gezeigt. Man erkennt, dass insbesondere bei niedrigen Drücken die Oszillationen anschwingen in den Phasen des RF-Zyklus in denen die Randschicht die Elektronen in das Plasmavolumen hinein stößt. Diese Oszillationen sind umso ausgeprägter je niedriger der Druck ist. In diesem Bild besteht die stochastische Heizung aus dem Effekt, dass bei niedrigen Drücken der Verschiebungsstrom ansteigt und dessen ohmsche Dämpfung damit zu einer effizienteren Leistungsabsorption führt. D.h. in dem Ausdruck.

$$P_{\rm ges} = \frac{1}{2} I_{\rm rf}^2 \frac{1}{\sigma_{\rm rf}} d \tag{3.172}$$

wird zwar mit niedrigem Druck die Leitfähigkeit  $\sigma_{\rm rf}$  immer größer, was aber durch eine Erhöhung von  $I_{\rm rf}$  durch die höheren Harmonischen überkompensiert wird. Ein quantitativer Vergleich dieser Effizienz dieses Modells mit den Daten, wie sie in Abb. 3.24 gezeigt sind, erreicht erstaunliche



Abbildung 3.24: Modell der Zeitabhängigkeit des Stromes in einer asymmetrischen RF-Entladung für 20 Pa, 5 Pa und 1 Pa (von oben nach unten) [34].

Übereinstimmung. Dieses Modell bedeutet aber auch, dass die stochastische Heizung in symmetrischen Entladungen verschwinden muss, da die Nichtlinearitäten beider Randschichten sich kompensieren. Genau dies ist die Beobachtung im Experiment.

dass die Modelle basierend auf der Plasmaserienresonanz so gut funktionieren ist überraschend, da sie im Prinzip Annahmen machen, die bei den bisherigen Modellen basierend auf der Fermi-Beschleunigung verboten waren. D.h. die Annahme einer Matrixschicht ist unzulässig und auch an sich eine zu grobe Näherung einer echten RF-Randschicht. Der große Vorteil der Modells basierend auf der Plasmaserienresonanz ist der Umstand, dass das gesamte Plasma als Ganzes und direkt die Heizung betrachtet wird. Die Modelle basierend auf der Fermi-Beschleunigung sind dagegen von mikroskopischer Natur und beschreiben zunächst nur die Beschleunigung aber noch nicht die Heizung der Teilchen. Gerade der zweite Schritt der Heizung bedingt aber Annahmen über den Übergang eines Randschichtelektrons mit seiner gerichteten Bewegung in ein Elektron mit ungerichteter Bewegung im Volumen. Genau diese Annahmen führen zu Widersprüchen und Abweichungen zwischen Modell und Messung. Man erkennt an dieser Diskussion, dass das Phänomen der stochastischen Heizung bzw. der Effizienz der Heizung bei niedrigen Drücken noch nicht ausreichend verstanden ist, weil alle Modelle bisher die genaue Dynamik der Randschicht und des Bulkplasmas, bzw. die Bewegung von Ionen und Elektronen noch nicht richtig beinhalten. Nichtsdestoweniger scheint zum gegenwärtigen Zeitpunkt das Modell basierend auf der Plasmaserienresonanz am leistungsfähigsten zu sein.

Man kann an dieser Stelle die modifizierte ohmsche Heizung nach der Plasmaserienresonanz mit der stochastischen Heizung entsprechend Gl. 3.128 vergleichen. Die stochastische Heizung für einen RF-Strom der durch eine Oberfläche einer Elektrode fließt, ist:

$$\bar{P}_{\text{stochastisch}} = \frac{1}{2} \frac{m v_{\text{th}}}{n e^2} j_{\text{rf}}^2 \qquad \left[\frac{W}{m^2}\right]$$
(3.173)

Dies ist eine Leistung pro Fläche. Vergleichen wir dies mit der ohmschen Leistung pro Volumen (für kleines  $\omega$ ):

$$\bar{P}_{\rm ohmsch} = \frac{1}{2} \frac{m\nu_{\rm m}}{ne^2} j_{\rm rf}^2 \qquad \left[\frac{\rm W}{\rm m^3}\right] \tag{3.174}$$

Wollen wir beide Ausdrücke vergleichen, so müssen wir die ohmsche Leistung mal der Länge L der Entladung mal nehmen, um eine Leistung pro Elektrodenfläche zu bekommen:

$$\bar{P}_{\rm ohmsch} = \frac{1}{2} \frac{m\nu_{\rm m}L}{ne^2} j_{\rm rf}^2 \qquad \left[\frac{\rm W}{\rm m^2}\right] \tag{3.175}$$

Aus einem Vergleich der Gl. 3.173 und 3.175 erkennen wir, dass der Ausdruck  $\nu_{\rm m}L$  durch die thermische Geschwindigkeit  $v_{\rm th}$  ersetzt wird.

Die Plasmaserienresonanz bzw. die Effizienz der Leistungseinkopplung wird auch praktisch als Diagnostik ausgenutzt. Über eine Elektrode, die in die Kammerwand eingebettet wird, wird der RF-Strom gegen Masse vermessen. Aus der Form des Signals lassen sich jetzt die effektive Stoßfrequenz sowie die Elektronendichte ablesen. Bei einer hohen Stoßrate sind die Oszillationen stark gedämpft, während sie bei einer kleinen Stoßrate gut anschwingen können. Die Amplitude der Oszillationen ist dabei proportional zur Elektronendichte. Diese Art der Diagnostik ist insbesondere für industrielle Prozesse reizvoll, da die Sensoren schon vor dem eigentlichen Versagen des Prozesses sensitiv reagieren: driftet zum Beispiel ein Massenflussregler aus seinem Sollbereich heraus, ändern sich die Plasma-Charakteristika, was sich an einer Veränderung der höheren Harmonischen im RF-Strom ablesen lässt. Diese Veränderung ist zwar messbar aber noch so klein, dass die aktuellen Substrate noch fertig prozessiert werden können bevor man die Anlage abschaltet und den Massenflussregler korrigiert. Die Diagnostik funktioniert somit als Frühwarnsystem für die Performance der Plasmaanlage. Diese Diagnostik bezeichnet man als **SEERS (Self excited electron resonance spectroscopy)**.

## 3.2.4 Wellenheizungen

### 3.2.4.1 Allgemeines

Eine Unterscheidung in ohmsche, stochastische und Wellenheizung ist zum Teil willkürlich. In allen Fällen wird durch gleichförmige oder wechselnde elektrische Felder Energie auf die Elektronen übertragen. Bei elektromagnetischen Wellen ist die Frequenz so hoch, dass auch die Welle selbst im Unterschied zu elektrostatischen Wellen ein nennenswertes eigenes Magnetfeld erzeugt:

$$\nabla \times \vec{B} = \epsilon_0 \mu_0 \vec{E} \tag{3.176}$$

Bei diesen hohen Frequenzen wird zudem eine resonante Heizung relevant, da die Anregungsfrequenz im Bereich der Zyklotronresonanzfrequenz zu liegen kommt.

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \tag{3.177}$$

Die technische Realisierung einer Wellenheizung ist sehr aufwändig, da der Resonanzeffekt nur generell in einem begrenzten Plasmavolumen erzeugt werden kann, die Erzeugung eines Magnetfeldes selber sehr teuer ist und schließlich auch die Strahlungsquellen für die notwendige GHz-Strahlung aufwändig sind.

Betrachten wir zunächst die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in einem magnetisierten Plasma (Magnetfeld  $\vec{B}_0$ ). Mit den Maxwellgleichungen

$$\nabla \times \vec{B}_0 = \mu_0 \vec{j} + \epsilon_0 \mu_0 \vec{E}$$
(3.178)

$$\nabla \times \vec{E} = -\vec{B}_0 \tag{3.179}$$

bekommt man schließlich eine Wellengleichung der Form:

$$-\nabla \times \left(\nabla \times \vec{E}\right) = -\left(\nabla \left(\nabla \cdot \vec{E}\right) - \nabla^2 \vec{E}\right) = \mu_0 \dot{\vec{j}} + \frac{1}{c^2} \ddot{\vec{E}} \qquad (3.180)$$

Daraus wird mit dem Fourieransatz für Wellen einer bestimmten Wellenzahlkund Frequenz $\omega:$ 

$$\vec{k}\left(\vec{k}\cdot\vec{E}\right) - k^{2}\vec{E} = -\imath\omega\mu_{0}\vec{j} - \frac{1}{c^{2}}\omega^{2}\vec{E}$$
(3.181)

## 3.2.4.2 Wellen in magnetisierten Plasmen

Die Beziehung zwischen Wellenzahl und Frequenz wollen wir jetzt für zwei Grenzfälle genauer betrachten:

• Wellen  $\perp zu \vec{B}_0$ 

Betrachten wird den Fall, das die elektromagnetischen Wellen senkrecht zum äußeren Magnetfeld  $\vec{B}_0$  auf das Plasma einfallen. Der Kraftansatz für diesen Fall lautet wieder:

$$m\frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = -e\left(\vec{E}_1 + \vec{v}_1 \times \vec{B}_0\right) \tag{3.182}$$

im Fourieransatz wird daraus:

$$-m\iota\omega\vec{v}_1 = -e\vec{E}_1 - e\left(\vec{v}_1 \times \vec{B}_0\right) \tag{3.183}$$

mit dieser Beschreibung der Geschwindigkeit können wir den Strom $\vec{j}$  bestimmen und bekommen.

$$\vec{j_1} = en\vec{v_1} \tag{3.184}$$

Diese Größe lässt sich jetzt in die Wellengleichung einsetzen. Nach einigen Umformungen <sup>1</sup> wird daraus mit Hilfe von  $ck = n\omega$  die Dispersion zu:

$$c^{2}k^{2} = \omega^{2} \underbrace{\left[1 - \frac{\omega_{\mathrm{p}}^{2}}{\omega^{2}} \frac{\omega^{2} - \omega_{\mathrm{p}}^{2}}{\omega^{2} - \omega_{\mathrm{oh}}^{2}}\right]}_{n^{2}}$$
(3.185)

mit der so genannten oberen hybriden Frequenz:

$$\omega_{\rm oh}^2 = \omega_{\rm p}^2 + \omega_{\rm c}^2 \tag{3.186}$$

Die Größe  $1/n^2$  ist in Abb. 3.25 illustriert. An Punkten an denen der Brechungsindex Null wird und  $1/n^2 \to \infty$  findet ein Cut-Off statt. d.h. die Welle wird reflektiert. Diese beiden charakteristischen Frequenzen  $\omega_{\rm R}$  bzw.  $\omega_{\rm L}$  sind gegeben durch:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Abschnitte 5.2.2 im Skript "Einführung in die Plasmaphysik"

$$1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = \pm \frac{\omega_c}{\omega_{R,L}} \tag{3.187}$$

Bei der oberen hybriden Frequenz läuft  $n \to \infty$  und eine Resonanz findet statt. Bei dieser Frequenz überlagert sich die Gyrationsbewegung mit den Plasmaoszillationen und eine Resonanz tritt auf.



Abbildung 3.25:  $1/n^2$  für Wellen in magnetisierten Plasmen, die sich senkrecht zum Magnetfeld ausbreiten. Die gestrichelte Linien (in rot) beziehen sich auf Ionenwellen, die angeregt werden können, da auch die Ionen den Feldoszillationen bei niedrigen Frequenzen folgen können.

Diese Ableitung hat zunächst nur die Dynamik der Elektronen betrachtet. Geht man zu niedrigen Frequenzen kann auch die Ionenbewegung resonant geheizt werden bei der Ionenzyklotronfrequenz. Auch hier überlagern sich die Plasmaschwingungen und die Gyration der Ionen. Diese Resonanzfrequenz bezeichnet man als **untere hybride Frequenz**:

$$\omega_{\rm uh} = \omega_{\rm ce} \left( \frac{\omega_{\rm ci}^2 + \omega_{\rm pi}^2}{\omega_{\rm pe}^2 + \omega_{\rm ce}^2} \right)^{1/2} \tag{3.188}$$

Mit der Zyklotron- und Plasmafrequenz der Ionen  $\omega_{ci}$  bzw.  $\omega_{pi}$  sowie der Zyklotron- und Plasmafrequenz der Elektronen  $\omega_{ce}$  bzw.  $\omega_{pe}$ . Für

technische Plasmen sind diese untere Hybriden interessant, da die Frequenz im Radiobereich sein darf. Allerdings erfordert dies einen sehr niedrigen Gasdruck, da die Bewegung der Ionen störungsfrei auf ihrer Gyrationsbahn erfolgen muss, um effektiv Energie zu absorbieren. Falls die Elektronendichte hoch ist wird  $\omega_{\rm pe} \gg \omega_{\rm ce}$  und der Ausdruck für die untere Hybride reduziert sich zu:

$$\omega_{\rm uh} = \left(\omega_{\rm ci}\omega_{\rm ce}\right)^{1/2} \tag{3.189}$$

• Wellen  $\parallel zu \vec{B}_0$ 

Der zweite Grenzfall sind Wellen die sich entlang der Magnetfeldrichtung ausbreiten. Wir beginnen wieder mit der Wellengleichung:

$$\vec{k}\left(\vec{k}\cdot\vec{E}\right) - k^2\vec{E} = -\imath\omega\mu_0\vec{j} - \frac{1}{c^2}\omega^2\vec{E}$$
(3.190)

und der Impulsbilanz eines Elektrons.

$$-\imath \omega m \vec{v}_1 = -e\vec{E}_1 - e\vec{v}_1 \times \vec{B}_0 \tag{3.191}$$

 $\operatorname{mit}$ 

$$\vec{j} = -en\vec{v}_1 \tag{3.192}$$

Wenn wir dies in die Wellengleichung einsetzen und die entsprechende Richtungen betrachten, bekommen wir schließlich als Brechungsindex den Ausdruck:

$$n^{2} = 1 - \frac{\omega_{\rm p}^{2}}{\omega^{2}} \frac{1}{1 \mp \frac{\omega_{\rm c}}{\omega}}$$
(3.193)

Die beiden Vorzeichen entsprechen einer rechts und einer links zirkular polarisierten Welle. Auch hier erkennt man, dass es bei der Zyklotronfrequenz  $\omega_c$  zu einer Resonanz für die rechts zirkular polarisierte Welle kommt ( $n \to \infty$ , siehe Abb. 3.26). Das E-Feld zirkuliert synchron mit der Gyrationsbewegung. Nachdem dies von der Drehrichtung abhängt, wird sofort klar, dass die links zirkular polarisierte Welle dieses Plasma nicht heizen kann.

Im Unterschied zu den Wellen senkrecht zum Magnetfeld überlagern sich hier nicht die Plasmaschwingungen der Elektronen. Bei den Wellen parallel zum Magnetfeld erfolgen die Oszillationen entlang dieser



Abbildung 3.26:  $1/n^2$  für Wellen in magnetisierten Plasmen, die sich parallel zum Magnetfeld ausbreiten.

Ausbreitungsrichtung. D.h. das fluktuierende E-Feld dieser Schwingung zeigt senkrecht zur Bewegungsrichtung der Elektronen auf der Gyrationsbahn und kann so die Resonanzfrequenz nicht beeinflussen.

#### 3.2.4.3 Absorbierte Leistung über die Wellenheizung

Bislang hatten wir die Ausbreitung von Wellen in magnetisierten Plasmen betrachtet und gesehen, dass sich je nach Orientierung Resonanzen bei der Zyklotron- oder der oberen/unteren hybriden Frequenz ergeben. Im Folgenden wollen wir aber die ohmsche Leistungsabsorption betrachten in einem stoßbehafteten Plasma. Wir betrachten den einfachen Fall der Bewegungsgleichung der Elektronen in einer Konfiguration mit einem Magnetfeld in z-Richtung und einem E-Feld der Welle in x-Richtung. Damit bekommen wir:

$$m\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} + m\nu_{\mathrm{m}}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + eB\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = -eE_0\sin\omega t \qquad (3.194)$$

$$m\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}t^2} + m\nu_{\mathrm{m}}\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} - eB\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = 0 \qquad (3.195)$$

$$m\frac{\mathrm{d}^2 z}{\mathrm{d}t^2} + m\nu_{\mathrm{m}}\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{3.196}$$

Die Bewegung in z-Richtung ist eine einfache gedämpfte Bewegung. Deshalb ist es ausreichend die Dynamik der Elektronen in der xy-Ebene zu betrachten.

$$\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} + \nu_{\mathrm{m}} \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + \omega_{\mathrm{c}} \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = -\frac{eE_0}{m} \sin \omega t \qquad (3.197)$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}t^2} + \nu_{\rm m} \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} - \omega_{\rm c} \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = 0 \qquad (3.198)$$

Zur Lösung verwenden wir den Ansatz:

$$x = C_1 \sin \omega t + C_2 \cos \omega t \tag{3.199}$$

$$y = C_3 \sin \omega t + C_4 \cos \omega t \tag{3.200}$$

Aus einem Koeffizientenvergleich ergeben sich die Größen  $C_1$  bis  $C_4$ . Im weiteren ist hier nur  $C_2$  von Bedeutung:

$$C_{2} = -\nu_{\rm m} \frac{eE_{0}}{2\omega m} \left[ \frac{1}{(\omega + \omega_{\rm c})^{2} + \nu_{\rm m}^{2}} + \frac{1}{(\omega - \omega_{\rm c})^{2} + \nu_{\rm m}^{2}} \right]$$
(3.201)

Die absorbierte Leistung eines einzelnen Elektrons ist gegeben als:

$$p = -F\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = eE_0\sin\omega t\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$
(3.202)

mit der Geschwindigkeit  $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ gemäß:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = C_1 \omega \cos \omega t - C_2 \omega \sin \omega t \qquad (3.203)$$

Dies setzen wir in Gl. 3.202 ein und erkennen aus einer zeitlichen Mittelung, dass nur die Komponente gemäß  $C_2$  übrig bleibt:

$$\langle p \rangle_{t} = \langle eE_{0}C_{1}\omega\cos\omega t\sin\omega t - eE_{0}C_{2}\omega\sin^{2}\omega t \rangle_{t} = \frac{1}{2}C_{2}eE_{0}\omega \qquad (3.204)$$

Die gesamte absorbierte Leistung von n Elektronen ist:

$$\langle P \rangle_{\rm t} = n \langle p \rangle_{\rm t} = n \nu_{\rm m} \frac{1}{4} \frac{e^2 E_0^2}{m} \left[ \frac{1}{\left(\omega + \omega_{\rm c}\right)^2 + \nu_{\rm m}^2} + \frac{1}{\left(\omega - \omega_{\rm c}\right)^2 + \nu_{\rm m}^2} \right] \quad (3.205)$$

bzw:

$$\langle P \rangle_{t} = \underbrace{\frac{1}{4} \epsilon_{0} E_{0}^{2}}_{\text{Energiedichte E-Feld}} \underbrace{\frac{ne^{2}}{\epsilon_{0}m} \nu_{m} \left[ \frac{1}{(\omega + \omega_{c})^{2} + \nu_{m}^{2}} + \frac{1}{(\omega - \omega_{c})^{2} + \nu_{m}^{2}} \right]}_{\nu_{*}}$$
(3.206)

Anhand dieser Gleichung erkennen wir drei markante Größen: (i) die Energiedichte im elektrischen Wechselfeld  $\frac{1}{4}\epsilon_0 E_0^2$  (in einem DC-Feld wäre dies  $\frac{1}{2}\epsilon_0 E_0^2$ . Aber die zeitliche Mittelung im Wechselfeld erzeugt einen zusätzlichen Faktor 1/2); (ii) die Plasmafrequenz als charakteristische Schwingung der Elektronen; (iii) eine Effizienz der Energieübertragung des elektrischen Feldes auf die Elektronenschwingungen. Die letzten beiden Größen ergeben eine effektive **Energietransferrate**  $\nu_*$ . Diese Rate lässt sich für mehrere Grenzfälle annähern:

•  $\nu_{\rm m} \ll \omega_{\rm c}$ 

Bei niedrigem Druck ist die Stoßfrequenz sehr viel niedriger als die anregende Frequenz:

$$\nu_* \approx 2\omega_{\rm p}^2 \nu_{\rm m} \left[ \frac{\omega^2 + \omega_{\rm c}^2}{\left(\omega^2 - \omega_{\rm c}^2\right)^2} \right] \tag{3.207}$$

Falls dann noch zusätzlich die anregende Frequenz sehr viel kleiner als die Zyklotronfrequenz wird, bekommt man:

$$\nu_* \approx 2 \frac{\omega_{\rm p}^2}{\omega_{\rm c}^2} \nu_{\rm m} \tag{3.208}$$

Aus der Größe der Vorfaktoren kann man ablesen, dass die effektive Energietransferrate viel kleiner als bei einem Gleichstromplasma ist. Dies ist ähnlich zu der Betrachtung einer Hochfrequenzzündung. In einem Wechselfeld können die Elektronen viel schlechter Energie aufnehmen als in einem Gleichspannungsfeld. Für das gesamte Plasma ist allerdings die Heizung per Hochfrequenz trotzdem effizienter, da die Ladungsträger in dem Wechselfeld des Plasmas eingeschlossen bleiben und kontinuierlich geheizt werden können. In einem DC-Plasma wird jedes Elektron nur auf seinem einmaligem Weg durch das Plasma geheizt, verlässt es aber wieder an der Anode. •  $\nu_{\rm m} \gg \omega_{\rm c}$ 

Falls die Stoßfrequenz größer als die Zyklotronfrequenz wird, bekommt man:

$$\nu_* \approx 2\omega_{\rm p}^2 \nu_{\rm m} \frac{1}{\omega^2 + \nu_{\rm m}^2} \tag{3.209}$$

Falls die Stoßfrequenz zudem sehr viel höher als die anregende Frequenz ist, ergibt sich:

$$\nu_* \approx 2 \frac{\omega_{\rm p}^2}{\nu_{\rm m}^2} \nu_{\rm m} \tag{3.210}$$

Dies ist identisch zu dem Ergebnis für die ohmsche Heizung eines unmagnetisierten Plasmas 3.113.

•  $\omega \approx \omega_{\rm c}$  und  $\nu_m < \omega_{\rm c}$ 

Schließlich wollen wir noch den Fall betrachten, dass wir bei der Zyklotronfrequenz und geringer Stoßrate heizen. Dies entspricht genau dem Fall, den man bei einer optimalen Wellenheizung einstellen sollte:

$$\nu_* \approx 2\omega_{\rm p}^2 \frac{1}{\nu_{\rm m}} \left[ \frac{2\omega^2 + \nu_{\rm m}^2}{4\omega^2 + \nu_{\rm m}^2} \right]$$
(3.211)

Falls jetzt noch die Stoßfrequenz viel kleiner als  $\omega_c$  wird, ergibt sich die Effizienz der resonanten Heizung zu:

$$\nu_* \approx 2 \frac{\omega_p^2}{\nu_m} \frac{1}{2} \tag{3.212}$$

Dies ist bis auf einen Faktor 1/2 identisch zu 3.113. Die Ursache liegt wieder in dem Wechselfeld im Vergleich zu einem DC-Feld, da wir über  $E_0^2 \sin^2(\omega t)$  zeitlich mitteln müssen was wieder den Faktor 1/2 ergibt.

Die Effizienz der Energietransferrate 3.206 kann jetzt durch mehrere Varianten optimiert werden. Durch Suche des Maximums ergeben sich aus der Ableitung 3.206 folgende Optimierungskriterien.

• Optimierung des angelegten Magnetfeldes

Falls es möglich ist das Magnetfeld frei zu wählen, bekommt man ein Maximum für  $\langle P\rangle_{\rm t}$  bei:

$$\omega_{\rm c,opt} \approx \omega \left( 1 - \frac{\nu_{\rm m}^4}{\omega^4} \right)^{1/2}$$
 (3.213)

• Optimierung von  $\omega$ 

Falls die Frequenz frei einstellbar ist, so bekommt man ein Optimum der Energietransferrate bei:

$$\omega_{\rm opt} \approx \omega_{\rm c}^2 \left( 1 + \frac{\nu_{\rm m}^2}{\omega_{\rm c}^2} \right) \left[ \frac{2}{\sqrt{1 + \frac{\nu_{\rm m}^2}{\omega_{\rm c}^2}}} - 1 \right]$$
(3.214)

• Optimierung Gasdruck

Für den Betrieb des Plasma bei unterschiedlichen Drücken, ergibt sich eine optimale Heizung, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\nu_{\rm m,opt} \approx \omega^2 - \omega_{\rm c}^2 \tag{3.215}$$

# 3.3 Globale Modelle

In den bisherigen Abschnitten hatten wir den Randbereich sowie die Leistungseinkopplung in ein Plasma betrachtet. Damit haben wir jetzt alle Bestandteile abgeleitet, die notwendig sind um ein einfaches aber sehr leistungsfähiges globales Modell eines Plasmas aufzustellen.



Abbildung 3.27: Der Energie- und Teilchenstrom in einem Plasma lässt sich sehr schematisch beschreiben. Bei gegebener Reaktorgeometrie und konzept wird eine bestimmte Konfiguration von elektrischen DC- oder AC-Feldern erzeugt; diese heizen das Plasma und führen zu einer bestimmten Elektronendichte und -temperatur; diese wiederum bestimmen Ionisation, Anregung und Dissoziation; die gebildeten Teilchen werden zu den Oberflächen transportiert und verschwinden dort bzw. führen die eingekoppelte Energie wieder ab.

In einem globalen Modell betrachtet man eine Null-dimensionale Bilanz der Ladungsträger und des Energieflusses in einem Plasma. Dies ist schematisch in Abb. 3.27 dargestellt: (i) die Konfiguration der Elektroden, Reaktorgeometrie etc. bestimmt die elektrischen Felder, die im Plasma vorliegen; (ii) die Leistungseinkopplung entsprechend den Heizmechanismen bestimmt in wieweit sich aus diesen Feldern Elektronendichten und -energien einstellen; (iii) bei gegebenen Elektronenenergien und Dichten bilden sich daraus die Reaktivteilchen eines Plasmas entsprechend der Dissoziations- bzw. Ionisationsenergien; (iv) Die Reaktivteilchen strömen schließlich über die Randschichten ab und gelangen auf die Oberflächen. Für diesen letzten Schritt ist die Dynamik der Randschichten wesentlich. Im Folgenden wollen wir ein paar Grenzfälle dieser globalen Modelle diskutieren.

## 3.3.1 Elektropositives Plasma

## 3.3.1.1 Homogenes Dichteprofil

Das einfachste globale Modell betrachtet ein homogenes Dichteprofil, d.h. der Transport zur Oberfläche ist nicht durch Diffusion dominiert. Eine *Bilanzgleichung für die Ladungsträger* fordert, dass der Fluss an Ionen durch die Oberfläche A des Plasmas identisch zur Erzeugungsrate der Ionen im Plasmavolumen V ist:

$$An_0 v_{\rm B} = n_{\rm g} n_0 k_{\rm Ionisation} V \tag{3.216}$$

mit  $n_0$  der Elektronendichte,  $n_g$  der Neutralgasdichte und  $k_{\text{Ionisation}}$  der Ionisationsratenkonstante, die von der Ionisationsschwelle  $E_{\text{Ionisation}}$  in einem einfachen Zusammenhang abhängt:

$$k_{\text{Ionisation}} = k_0 e^{-\frac{E_{\text{Ionisation}}}{k_{\text{B}} T_{\text{e}}}}$$
(3.217)

Mit der Bohm-Geschwindigkeit bekommen wir schließlich einen Zusammenhang von:

$$An_0 \sqrt{\frac{k_{\rm B}T_{\rm e}}{M}} = n_{\rm g} n_0 k_0 e^{-\frac{E_{\rm Ionisation}}{k_{\rm B}T_{\rm e}}} V \qquad (3.218)$$

bzw.

$$\frac{k_{\text{Ionisation}}}{v_{\text{B}}} = \frac{1}{n_{\text{g}}} \frac{A}{V}$$
(3.219)

Man erkennt an dieser Gleichung, dass die Elektronendichte herausfällt. D.h. die Ladungsträgerbilanz wird zu einer Bestimmungsgleichung für die Temperatur eines Plasmas. Diese lässt sich grafisch lösen, wie in Abb. 3.28 veranschaulicht wird. Mit steigendem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis steigt die Temperatur an, da der größere Verlust an Ladungsträgern zu den Oberflächen kompensiert werden muss. Mit steigender Ionisationsenergie steigt auch die Temperatur, da der Verlust zu den Oberflächen sonst nicht bilanziert werden kann.

Als zweite Bilanzgleichung können wir eine *Leistungsbilanz* aufstellen. Dazu betrachten wir die eingekoppelte Leistung, die wir zum Beispiel aus den Heizmechanismen ablesen können, bzw. die im Experiment am Generator abgelesen bzw. am Experiment direkt vermessen wird. Die absorbierte Leistung wird in Reaktionen im Plasma umgesetzt. Die erzeugten Teilchen strömen aus dem Plasma heraus wobei jedes Ion seine Ionisationsenergie sowie die



Abbildung 3.28: Bei einer Änderung der Ionisationsenergie, bzw. bei einer Änderung des Volumen-zu-Oberflächen-Verhältnis stellt sich eine neue Gleichgewichts-Elektronentemperatur ein.

Energie  $E_{\text{Randschicht}} = eV_{\text{Randschicht}}$ , die es in der Beschleunigung in der Randschicht aufnimmt, aus dem System heraus transportiert. Man bekommt:

$$P_{\rm abs} = P_{\rm Verlust} = n_0 v_{\rm B} A \left( E_{\rm Ionisation} + E_{\rm Randschicht} \right)$$
(3.220)

Bei bekannter Elektronenenergie/-temperatur aus der obigen Ladungsträgerbilanz lässt sich jetzt die Ladungsträgerdichte aus dieser Leistungsbilanz bestimmen. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass gemäß dem globalen Modell die Ladungsträger- und Leistungsbilanz entgegen der Intuition jeweils die andere Kenngröße festlegt:

• Ladungsträgerbilanz bestimmt die Elektronentemperatur

• Leistungsbilanz bestimmt die Elektronendichte

#### 3.3.1.2 Inhomogenes Dichteprofil

In einem weiteren Fall betrachten wir jetzt die Situation, dass die Diffusion den Transport zu den Oberflächen bestimmt. Aus der Kontinuitätsgleichung im stationären Fall bekommen wir ein Gleichgewicht aus dem Gradienten im Fluss und der Erzeugungsrate von neuen Ladungsträgern.

$$\frac{\mathrm{d}j}{\mathrm{d}x} = k_{\mathrm{Ion.}} n_{\mathrm{g}} n_{\mathrm{e}} \tag{3.221}$$

Dieser Ladungsträgerstrom wird durch die ambipolare Diffusion getrieben:

$$j = -D_{\text{ambipolar}} \frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}x} \tag{3.222}$$

In einer einfachen Parallelplattenanordnung ist das Dichteprofil für den Fall dominierender Diffusion ein einfacher Cosinus, wie in Abb. 3.29 illustriert ist:

$$n_{\rm e}(x) = n_0 \cos\beta x \tag{3.223}$$

mit einem Koeffizienten  $\beta = \frac{\pi}{l}$  entsprechend der gewählten Geometrie. Damit bekommen wir den Fluss an Teilchen zur Oberfläche am Ort x = l/2 durch Integration von Gl. 3.221 von dem Zentrum der Entladung bis zur Oberfläche:

$$j(l/2) = k_{\text{Ion.}} n_{\text{g}} \int_{0}^{l/2} n_{\text{e}}(x) dx = k_{\text{Ion.}} n_{\text{g}} n_{0} \frac{l}{\pi}$$
(3.224)

Dieser Fluss wird durch die ambipolare Diffusion getrieben, wenn wir für die Dichte Gl. 3.223 einsetzen:

$$j(x) = D_{\text{ambipolar}}\beta n_0 \sin \beta x \tag{3.225}$$

bzw. am Ort x = l/2:

$$j(l/2) = D_{\text{ambipolar}} \frac{\pi}{l} n_0 \tag{3.226}$$

Somit bekommen wir als Gleichgewicht:

$$\frac{\pi}{l}D_{\text{ambipolar}} = \frac{l}{\pi}k_{\text{Ion.}}n_{\text{g}}$$
(3.227)

mit  $D_{\text{ambipolar}} = \frac{k_{\text{B}}T_{\text{e}}}{M\nu_{\text{m}}} = \frac{k_{\text{B}}T_{\text{e}}}{Mn_{\text{g}}k_{\text{m}}}$  ergibt sich folgende Bedingung:

$$\frac{(k_{\rm m}k_{\rm Ion.})^{1/2}}{v_{\rm B}} = \frac{\pi}{ln_{\rm g}}$$
(3.228)

Die Leistungsbilanz kann analog zu dem Modell mit homogenem Dichteprofil aufgestellt werden und wir bekommen:

$$P_{\text{Verlust}} = 2\Gamma_{\text{i}}(l/2)e\left(E_{\text{e}} + E_{\text{i}}\right) + 2eE_{\text{Ionisation}} \int_{0}^{l/2} k_{\text{Ion.}} n_{\text{g}} n_{\text{e}} \mathrm{d}x \qquad (3.229)$$

In dieser Formulierung berechnet man die Verluste durch den Fluss an Elektronen und Ionen aus der Entladung heraus mit der Elektronenenergie  $E_e = 2k_BT_e$  (siehe unten) sowie die Energie, die durch die Randschichtbeschleunigung verloren geht  $E_i = eV$ . Die Verluste durch Ionisation im Volumen ist der dritte Term. Dies lässt sich einfach zusammenfassen als:

$$P_{\text{Verlust}} = 2\Gamma_{\text{i}}(l/2)eE_{\text{T}}$$
(3.230)

mit  $E_{\rm T} = E_{\rm e} + E_{\rm i} + E_{Ionisation}$ .



Abbildung 3.29: Bei einer diffusionsdominierten Dichteverteilung stellt sich ein Cosinus-Profil ein, falls die Ladungsträgererzeugung räumlich konstant ist.

$$n_0 = \frac{P_{\rm abs}l}{2\pi D_{\rm ambipolar}eE_{\rm T}} \tag{3.231}$$

## 3.3.1.3 Dissoziation

Das globale Modell beschreibt zunächst nur die Bilanz der Ladungsträger gemäß:

$$An_0 v_{\rm B} = n_{\rm g} n_0 k_{\rm Ion.} V \tag{3.232}$$

Für eine Parallelplattenanordnung ist das Verhältnis aus Volumen-zu-Oberfläche genau der Plattenabstand l. D.h. wir bekommen in der einfachsten Näherung:

$$\frac{k_{\text{Ion.}}}{v_{\text{B}}} = \frac{1}{n_{\text{g}}l} \tag{3.233}$$

Im gleichen Sinne ist die Elektronendichte im Plasma gegeben als:

$$n_0 = \frac{P_{\rm abs}}{2eE_{\rm T}v_{\rm B}A} \tag{3.234}$$

Aus diesem Gleichgewicht stellt sich eine gewisse Elektronentemperatur und damit Ionisationsrate in dem Plasma ein. Aus dem Vergleich zwischen Dissoziation und Ionisation lässt sich direkt auch die Dissoziationsrate ablesen. Betrachten wir dazu zunächst beide Ratenkonstanten:

$$k_{\text{Diss.}} = k_{\text{Diss.},0} e^{-\frac{E_{\text{Diss.}}}{k_{\text{B}}T_{\text{e}}}}$$
(3.235)

$$k_{\text{Ion.}} = k_{\text{Ion.},0} e^{-\frac{L_{\text{Ion.}}}{k_{\text{B}} T_{\text{e}}}}$$
 (3.236)

Falls wir jetzt den Ratenkoeffizienten für Ionisation  $k_{\text{Ion.}}$  hoch  $\frac{E_{\text{Diss.}}}{E_{\text{Ion.}}}$  setzen, so erhalten wir durch ein Einsetzen

$$e^{-\frac{E_{\text{Diss.}}}{k_{\text{B}}T_{\text{e}}}} = \left(\frac{k_{\text{Diss.}}}{k_{\text{Ion.}}}\right)^{\frac{E_{\text{Diss.}}}{E_{\text{Ion.}}}}$$
(3.237)

Setzen wir dies in den Ratenkoeffizienten für die Dissoziation ein, so erhalten wir

$$k_{\text{Diss.}} \propto (k_{\text{Ion.}})^{\frac{E_{\text{Diss.}}}{E_{\text{Ion.}}}}$$
 (3.238)

wobei die Proportionalität insbesondere die Ausgangswerte für die Ionisation und Dissoziation  $(k_{\text{Diss.},0}, k_{\text{Ion.},0})$  enthält. Die Ratenkonstante  $k_{\text{Ion.}}$  ist durch das globale Modell gegeben, womit sich für die Dissoziation eine schwache Temperaturabhängigkeit ergibt nachdem der Quotient nur  $\frac{E_{\text{Diss.}}}{E_{\text{Ion.}}} \approx 0.3...0.5$ ist:

$$k_{\text{Diss.}} \propto \left(\frac{v_{\text{B}}}{n_{\text{g}}l}\right)^{\frac{E_{\text{Diss.}}}{E_{\text{Ion.}}}}$$
 (3.239)

## 3.3.2 Elektronegatives Plasma

## 3.3.2.1 Bilanzgleichungen

Als letztes Beispiel wollen wir das Dichteprofil in einem elektronegativen Plasma ansehen. Die negativen Ionen bleiben im Wesentlichen im Plasmavolumen eingeschlossen, d.h. eine Bilanz der Produktion der negativen Ionen lässt sich nicht einfach durch Erzeugung im Gleichgewicht zu Verlust durch Drift und Diffusion zur Wand beschreiben. Die dominanten Verlustkanäle für negative Ionen sind zum einen Rekombination mit den positiven Ionen sowie die Abregung durch Stöße mit Metastabilen. D.h. ein Modell eines elektronegativen Plasma muss mindestens folgende Reaktionen beinhalten, wie am Beispiel von Sauerstoff illustriert wird:



Abbildung 3.30: In einem elektronegativen Plasma bildet sich eine komplexe Randzone aus, da die negativen Ionen im Kern des Plasmas gehalten werden, während die leichteren Elektronen näher zur Oberfläche laufen können und dort eine elektropositive Randzone vor der eigentlichen Randschicht ausbilden.

Die räumliche Verteilung der Ladungsträger eines elektronegativen Plasmas ist wesentlicher komplizierter als die eines elektropositiven Plasmas, da sich unterschiedliche Grenzschichten für die Elektronen wie für die negativen Ionen ausbilden können. Wie schon im Abschnitt zu den Randschichten diskutiert, werden die negativen Ionen wegen ihrer großen Masse im Kern des Plasmas zurückgehalten, während die leichteren Elektronen auf Grund ihrer hohen Beweglichkeit weiter bis zur Oberfläche gelangen können. D.h. es bildet sich zunächst ein elektronegatives Volumen und eine elektropositive Randschicht aus bevor die eigentliche Raumladungszone vor der Oberfläche beginnt. Dies ist schematisch in Abb. 3.30 illustriert.

Auf der Basis unseres einfachen chemischen Modells können wir zunächst die Kontinuitätsgleichungen der positiven und negativen Ionen, sowie der Elektronen und der Metastabilen aufstellen:

$$\nabla \Gamma_{+} = n_{\rm g} n_{\rm e} k_{\rm ion} - k_{\rm recomb} n_{+} n_{-} \tag{3.241}$$

$$\nabla\Gamma_{-} = n_{\rm g} n_{\rm e} k_{\rm att} - k_{\rm recomb} n_{+} n_{-} - k_{\rm det} n^* n_{-} \qquad (3.242)$$

$$\nabla \Gamma_e = (k_{\rm ion} - k_{\rm att}) n_{\rm g} n_{\rm e} \qquad (3.243)$$

$$\nabla \Gamma_* = k_{\rm ex} n_{\rm e} n_{\rm g} - k_{\rm det} n_* n_- \tag{3.244}$$

Die Teilchenflüsse seien in diesem einfachen Modell durch Drift und Diffusion getrieben:

$$\Gamma_{+} = -D_{+}\nabla n_{+} + n_{+}\mu_{+}E \qquad (3.245)$$

$$\Gamma_{-} = -D_{-}\nabla n_{-} - n_{-}\mu_{-}E \qquad (3.246)$$

$$\Gamma_e = -D_e \nabla n_e - n_e \mu_e E \tag{3.247}$$

$$\Gamma_* = -D_* \nabla n_* \tag{3.248}$$

Die Gleichungen werden durch die Bedingung für Flusserhalt und Quasineutralität geschlossen.

$$\Gamma_{+} = \Gamma_{-} + \Gamma_{e} \tag{3.249}$$

$$n_{+} = n_{-} + n_{e} \tag{3.250}$$

## 3.3.2.2 Teilchendichten

Betrachten wir im Folgenden die resultierenden Lösungen für die einzelnen Teilchensorten:

• angeregte Spezies,  $n_*$ 

Die einfachsten Gleichungen ergeben sich für die Dichte an Metastabilen. Aus der Kontinuitätsgleichung ergibt sich mit  $\Gamma_* = -D_* \nabla n_*$ :

$$\nabla\Gamma_* = -D_*\nabla^2 n_* = k_{\rm ex}n_{\rm e}n_{\rm g} - k_{\rm det}n_*n_- \qquad (3.251)$$

In der Regel ist das Gleichgewicht der Metastabilen bestimmt aus der Erzeugung im Volumen und dem Verlust bei Stößen mit den Reaktorwänden. D.h. der Term mit  $k_{det}$  kann für dieses Gleichgewicht zunächst vernachlässigt werden. Die Metastabilen gelangen über Diffusion zur Oberfläche auf der sie mit einer Verlustwahrscheinlichkeit  $\gamma_*$  abgeregt werden. Dies lässt sich als ein Gleichgewicht in dem Volumenelement vor der Oberfläche ausdrücken: der diffusive Fluss in dieses Volumenelement aus dem Plasma muss gleich dem verlorenen Fluss zur Oberfläche sein:

$$-D_* \nabla n_* = \frac{1}{4} \gamma_* n_* \bar{v}_* \tag{3.252}$$

mit  $\bar{v}_*$  der mittleren thermischen Geschwindigkeit der Metastabilen. Nachdem  $k_{\rm ex} \gg k_{\rm det}$  gilt, vereinfacht sich die Teilchenbilanz zu:

$$-D_*\nabla n_*A = k_{\rm ex}n_{\rm e}n_{\rm g}V \tag{3.253}$$

Es ergibt sich schließlich:

$$n_* = \frac{4k_{\rm ex}}{\gamma_*\bar{v}_*} n_{\rm g} n_{\rm e} \frac{V}{A} \tag{3.254}$$

• Elektronen, n<sub>e</sub>

Nachdem die Elektronen in dem Plasmapotential eingeschlossen bleiben, können wir  $\Gamma_{\rm e} \approx 0$  annähern und wir bekommen:

$$-D_{\rm e}\nabla n_{\rm e} - n_{\rm e}\mu_{\rm e}E = 0 \tag{3.255}$$

bzw. mit der Einsteinrelation und  $E = -\nabla \Phi$ :

$$\frac{k_{\rm B}T_{\rm e}}{e}\nabla n_{\rm e} + n_{\rm e}E = 0 \tag{3.256}$$

Dies führt wieder zur Boltzmann-Beziehung für die Elektronen:

$$n_{\rm e} = n_{\rm e,0} e^{\frac{e\Phi}{k_{\rm B} T_{\rm e}}} \tag{3.257}$$

• positive Ionen,  $n_+$ 

Für die Beschreibung der positiven Ionen müssen wir allerdings berücksichtigen, dass ihr Transport durch die *ambipolare Diffusion* bestimmt ist. Diese wiederum hängt von der Dichte und der mittleren Masse der negativen Ladungsträger ab. Falls die Dichte der negativen Ionen groß ist, so ist die ambipolare Diffusion gering. Falls die negativen Ladungsträger vorwiegend aus Elektronen bestehen, so entsteht die normale ambipolare Diffusion. Die Kontinuitätsgleichung für die positiven Ionen in der Drift-Diffusions-Näherung lautet:

$$\nabla \left( -D_{+} \nabla n_{+} + n_{+} \mu_{+} E \right) = n_{\rm g} n_{\rm e} k_{\rm ion} - k_{\rm recomb} n_{+} n_{-} \tag{3.258}$$

Nachdem die negativen Ladungsträger im Plasma eingeschlossen bleiben, können wir jeweils  $\Gamma_{-} \approx 0$  und  $\Gamma_{e} \approx 0$  ansetzen:

$$k_{\rm B}T_{\rm i}\nabla n_- + n_-E = 0 \tag{3.259}$$

$$k_{\rm B}T_{\rm e}\nabla n_{\rm e} + n_{\rm e}E = 0 \qquad (3.260)$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{\nabla n_{-}}{n_{-}} = \underbrace{\frac{T_{\rm e}}{T_{\rm i}}}_{=\gamma} \frac{\nabla n_{\rm e}}{n_{\rm e}}$$
(3.261)

bzw. aus der Quasineutralität:

$$\nabla n_{+} = \nabla n_{-} + \nabla n_{e} \tag{3.262}$$

Wir nehmen jetzt an, dass der Transport der Ionen netto durch eine ambipolare Diffusionskonstante  $D_{a,+}$  beschrieben werden kann:

$$\Gamma_{+} = -D_{\mathbf{a},+} \nabla n_{+} \tag{3.263}$$

Im Folgenden wollen wir jetzt einen Ausdruck ableiten, der die Abhängigkeit von  $D_{a,+}$  von der Elektronegativität des Plasmas angibt. Der Ionenfluss ist zunächst:

$$\Gamma_{+} = -D_{+}\nabla n_{+} + n_{+}\mu_{+}E$$
  
=  $-D_{+}\nabla n_{+} + (n_{e} + n_{-})\frac{D_{+}}{k_{\rm B}T_{\rm i}}E$  (3.264)

Jetzt setzen wir die Drift-Diffusions-Näherung für die negativen Ladungsträger an, und bekommen:

$$\Gamma_{+} = -D_{+}\nabla n_{+} + \frac{D_{+}}{k_{\rm B}T_{\rm i}} \left[ -\nabla n_{\rm e}k_{\rm B}T_{\rm e} - \nabla n_{-}k_{\rm B}T_{\rm i} \right]$$
(3.265)
An dieser Stelle ist es jetzt notwendig die Gradienten in  $n_{\rm e}$  und  $n_{-}$  in einen Gradienten in  $n_{+}$  umzuwandeln, um eine Gleichung der Form 3.263 zu erhalten. Aus der Quasineutralität bekommen wir mit Gl. 3.261:

$$\frac{\nabla n_+}{n_{\rm e}} = \frac{\nabla n_-}{n_{\rm e}} + \frac{\nabla n_{\rm e}}{n_{\rm e}}$$
(3.266)

$$\frac{\nabla n_+}{n_{\rm e}} = \frac{\nabla n_-}{n_{\rm e}} + \frac{T_{\rm i}}{T_{\rm e}} \frac{\nabla n_-}{n_-}$$
(3.267)

schließlich:

$$\nabla n_{+} = \nabla n_{-} \left( 1 + \frac{T_{\rm i}}{T_{\rm e}} \frac{n_{\rm e}}{n_{-}} \right) = \nabla n_{-} \left( 1 + \frac{1}{\gamma \alpha} \right)$$
(3.268)

D.h. wir können  $\nabla n_{-}$  durch einen Ausdruck proportional zu  $\nabla n_{+}$  ersetzen gemäß:

$$\nabla n_{-} = \frac{\gamma \alpha}{1 + \gamma \alpha} \nabla n_{+} \tag{3.269}$$

Analog dazu bekommen wir einen Ausdruck für  $\nabla n_{\rm e}$ :

$$\nabla n_{\rm e} = \frac{1}{1 + \gamma \alpha} \nabla n_+ \tag{3.270}$$

Dies setzen wir jetzt in in Gl. 3.265 ein und aus einem Vergleich mit 3.263 bekommen wir den Ausdruck für die ambipolare Diffusion zu:

$$D_{\mathrm{a},+} = D_{+} \frac{1 + \gamma + 2\gamma\alpha}{1 + \gamma\alpha}$$

$$(3.271)$$

Wir erkennen, dass wir für stark elektronegative Plasmen gemäß $\alpha\gg 1$ eine ambipolare Diffusion von

$$D_{\rm a,+} = 2D_+ \tag{3.272}$$

bekommen. Falls hingegen die Dichte an negativen Ionen gering ist, so bekommen wir  $D_{a,+} \approx \gamma D_+$ , was der normalen ambipolaren Diffusion entspricht. Diese Ableitung zeigt, dass die ambipolare Diffusion in elektronegativen Plasmen sehr stark unterdrückt ist. D.h. die Ionen strömen kaum zu den Oberflächen hin ab und der Einschluss ist viel besser als in elektropositiven Plasmen.

• negative Ionen, n\_

Bei der Bestimmung der Dichte der positiven Ionen hatten wir ja schon abgeleitet, dass der Fluss  $\Gamma_{-} \approx 0$  ist. D.h. die Dichte der negativen Ionen stellt sich aus dem Gleichgewicht von Erzeugungsund Vernichtungsprozessen ein, weniger aus der Diffusion. Die Kontinuitätsgleichung der negativen Ionen war zunächst gegeben als:

$$\nabla\Gamma_{-} = k_{\rm att} n_{\rm g} n_{\rm e} - k_{\rm recomb} n_{+} n_{-} - k_{\rm det} n_{*} n_{-} \qquad (3.273)$$

Wenn wir jetzt die Dichte an angeregten Metastabilen aus Gl. 3.254 einsetzen, erhalten wir:

$$\nabla\Gamma_{-} = k_{\text{att}} n_{\text{g}} n_{\text{e}} - k_{\text{recomb}} n_{+} n_{-} - \underbrace{\frac{k_{\text{det}} 4k_{\text{ex}}}{\gamma_{*} \bar{v}_{*}} A_{\text{g}}}_{k_{*}} n_{\text{g}} n_{\text{e}} n_{-} \qquad (3.274)$$

Die Dreiteilchenratenkonstante für die Abregung durch Stöße mit Metastabilen wollen wir durch  $k_*$  abkürzen. Die dominanten Verlustkanäle für negativen Ionen, Rekombination und Abregung mit Metastabilen, hängen vom Druck ab. Nehmen wir zunächst ein stark elektronegatives Plasma ( $\alpha \gg 1$ ) und behaupten, dass die Rekombination stärker sein soll, dann muss gelten:

$$k_{\rm recomb}n_+n_- > k_*n_{\rm e}n_-n_{\rm g}$$
 (3.275)

Dies lässt sich mit  $\alpha = \frac{n_-}{n_{\rm e}}$  umschreiben zu:

$$\alpha = \frac{n_{-}}{n_{\rm e}} > \frac{k_{*}}{k_{\rm recomb}} \frac{n_{-}}{n_{+}} n_{\rm e} \tag{3.276}$$

Falls  $\alpha$  sehr groß wird haben wir ein stark elektronegatives Plasma und  $n_{-} \approx n_{+}$ . Damit wird die Ungleichung zu:

$$\alpha > \frac{k_*}{k_{\text{recomb}}} n_{\text{g}} \tag{3.277}$$

Bei einem niedrigen Druck, entsprechend kleiner Neutralgas<br/>dichte $n_{\rm g}$ ist die Ungleichung erfüllt, und die Rekombination der negativen Ionen mit

den positiven Ionen dominiert. Bei sehr hohen Drücken allerdings, ist die Ungleichung nicht mehr erfüllt und anscheinend dominiert jetzt die Abregung durch Stöße mit den Metastabilen. Dies ist auch anschaulich einsichtig. Bei hohen Drücken gehen die Metastabilen durch Stöße mit den Oberflächen nicht so leicht verloren und eine hohe Dichte kann sich aufbauen. Dementsprechend wird die Abregung durch Stöße mit Metastabilen wahrscheinlicher.

### 3.3.2.3 Modell eines elektronegativen Plasmas

Nach dieser Betrachtung können wir jetzt ein einfaches globales Modell für ein elektronegatives Plasma aufstellen. Im Unterschied zu einem elektropositiven Plasma benötigen wir jetzt aber drei Gleichungen, da wir eine weitere Ladungsträgersorte haben. Die Teilchenbilanzen für die positiven und negativen Ionen lauten:

$$k_{\rm ion} n_{\rm e} n_{\rm g} V - k_{\rm recomb} n_{+} n_{-} V - \Gamma_{+} A = 0 \qquad (3.278)$$

$$k_{\rm att} n_{\rm e} n_{\rm g} V - k_{\rm recomb} n_{+} n_{-} - k_{*} n_{\rm g} n_{\rm e} n_{-} V = 0 \qquad (3.279)$$

Die eingekoppelte Leistung wird für die Ionisation der Ladungsträger sowie durch den Fluss auf die Oberflächen verbraucht. Hierbei ist  $E_{\rm i}$  die Energie der Ionen, die sie in der Randschicht mitnehmen und  $E_{\rm e}$  die Energie der Elektronen beim Auftreffen auf die Oberflächen  $E_{\rm e} \approx 2k_{\rm B}T_{\rm e}$ . Dieser Energieverlust durch die Elektronen lässt sich über den Energieverlust S zur Oberfläche in z-Richtung ableiten:

$$S = n \langle \frac{1}{2} m v^2 v_{\mathbf{z}} \rangle_v = 2k_{\mathrm{B}} T_{\mathrm{e}} \frac{1}{4} n \bar{v} \qquad (3.280)$$

mit der Mittelung über eine Maxwellverteilung. Nachdem der Fluss an Elektronen zur Oberfläche  $(\frac{1}{4}n\bar{v})$  wegen dem Erhalt der Quasineutralität gleich dem Ionenfluss sein muss, ergibt sich ein einfacher Elektronenbeitrag zum Verlust von  $\Gamma_+2k_{\rm B}T_{\rm e}$ . Die Energiebilanz lautet demnach:

$$P_{\rm abs} = k_{\rm ion} n_{\rm e} n_{\rm g} E_{\rm Ionisation} V + \Gamma_+ A \left( E_{\rm e} + E_{\rm i} \right) \tag{3.281}$$

Für die Bestimmung des globalen Gleichgewichts betrachten wir zwei Grenzfälle:

Volumenprozesse dominieren

Falls die Verluste im Volumen dominieren, können wir den Term  $\Gamma_+$  in 3.278 vernachlässigen. Weiterhin ist die Rate für attachment viel größer

als die für detachment, und wir erhalten direkt aus der Subtraktion von Gl. 3.278 minus Gl. 3.279:

$$k_{\rm ion} = k_{\rm att} \tag{3.282}$$

Aus dieser Gleichung lässt sich zunächst die Elektronentemperatur bestimmen. Aus der Teilchenbilanz 3.278 der positiven Ionen bekommen wir einen Zusammenhang zwischen der Elektronendichte und der positiven Ionendichte für  $n_+ \approx n_-$ , gemäß:

$$n_{\rm e} = \frac{k_{\rm recomb}}{k_{\rm att}} \frac{n_+^2}{n_{\rm g}} \tag{3.283}$$

Setzen wir dies in die Leistungsbilanz 3.281 ein, so bekommen wir die Dichte der positiven Ionen:

$$P_{\rm abs} = k_{\rm recomb} E_{\rm Ionisation} n_+^2 \tag{3.284}$$

und damit auch über Gl. 3.283 die Dichte der Elektronen.

### • Oberflächenverluste dominieren

Falls die Oberflächenverluste hingegen dominieren, so vernachlässigen wir die Rekombination und 3.278 wird zu:

$$k_{\rm ion} n_{\rm e} n_{\rm g} V = \Gamma_+ A \tag{3.285}$$

Für ein stark elektronegatives Plasma ist die ambipolare Diffusion stark reduziert und wir bekommen:

$$\Gamma_{+} = 2D_{+}\nabla n_{+} = 2D_{+}\frac{n_{+}}{d_{\text{eff}}}$$
(3.286)

Hier haben wir den Gradienten in der Ionendichte durch eine effektive Diffusionslänge  $d_{\text{eff}}$  angenähert. Aus der Leistungsbilanz 3.281 können wir jetzt direkt die Dichte der positiven Ionen bestimmen:

$$P_{\rm abs} = AE_{\rm T}2D_+\frac{n_+}{d_{\rm eff}} \tag{3.287}$$

mit  $E_{\rm T} = E_{\rm Ionisation} + E_{\rm e} + E_{\rm i}$ . Die Dichte der Elektronen bestimmen wir aus der Bilanz der negativen Ladungsträger. Zunächst gilt die Quasineutralität

$$n_{+} = (1+\alpha)n_{\rm e} \tag{3.288}$$

D.h. wir müssen  $\alpha$  aus Gl. 3.279 bestimmen indem wir durch  $k_{\rm rec}n_-n_{\rm e}$  teilen, und bekommen:

$$\alpha = \frac{k_{\rm att} n_{\rm g}}{k_{\rm rec} n_-} - \frac{k_* n_{\rm g}}{k_{\rm rec}} - 1 \tag{3.289}$$

mit  $n_+ \approx n_-$  und  $k_{\text{att}} \gg k_* n_{\text{g}}$  ergibt sich:

$$\alpha = \frac{k_{\rm att} n_{\rm g}}{k_{\rm rec} n_+} \tag{3.290}$$

Daraus bekommen wir  $\alpha$  und können schließlich  $n_{\rm e}$  bestimmen. Abschließend benutzen wir Gl. 3.278, um die Elektronentemperatur zu ermitteln:

$$k_{\rm ion} n_{\rm e} n_{\rm g} V = 2D_+ \frac{n_+}{d_{\rm eff}}$$
 (3.291)

Man erkennt, dass man bei der Anwendung der globalen Modelle auf elektronegative Plasmen die Bilanzgleichungen etwas erweitern muss. Für den häufigen Fall der stark elektronegativen Plasmen erhält man aber wieder sehr kompakte Gleichungen, wobei die Gleichgewichtstemperaturen sich sehr niedrig einstellen, da die ambipolare Diffusionskonstante kleiner als bei elektropositiven Plasmen ist. D.h. die Temperatur sinkt, wobei bei gleich bleibender Leistung die Ladungsträgerdichten entsprechend ansteigen müssen.

#### 3.3.2.4 Randbereich eines elektronegativen Plasmas

Im Randbereich eines elektronegativen Plasma bildet sich oftmals eine elektropositive Randzone aus, wie in Abb. 3.30 illustriert ist. Diese Kante ist stabil, wenn der Teilchenfluss getrieben durch die elektropositive Kante gleich dem Bohmfluss ist:

$$-D_{\rm a} \frac{{\rm d}n_+}{{\rm d}x} \bigg|_{x=d/2} = n_+ (d/2) v_{\rm B}$$
(3.292)

Falls jedoch der Strom an Ladungsträgern aus dem elektronegativen Plasmavolumen gleich oder größer als der Bohmfluss über die elektropositive Kante wird, verschwindet der elektropositive Bereich. Aus der Gleichheit der Flüsse können wir die Grenze bestimmen zu:

$$(n_{\rm e} + n_{-})v_{\rm B\alpha} = n_{e0}v_{\rm B} \tag{3.293}$$

bzw.

$$n_{\rm e0}(1+\alpha)v_{\rm B\alpha} = n_{\rm e0}v_{\rm B}$$
 (3.294)

mit  $v_{B\alpha} = \left(\frac{k_B T_e}{M} \frac{1+\alpha}{1+\gamma\alpha}\right)^{1/2}$  der Bohm-Geschwindigkeit an der Kante des elektronegativen Plasmavolumens. Für typische Werte von  $\gamma \approx 100$  bekommen wir einen Grenzwert von  $\alpha$  von ca. 8.5:

$$(1+\alpha)\left(\frac{1+\alpha}{\alpha}\right)^{1/2} = \gamma^{1/2} \tag{3.295}$$

### 3.3.3 Gepulste Plasmen

Abschließend betrachten wir ein globales Gleichgewicht für den Fall eines gepulsten Plasmas. Diese Anwendung kommt relativ häufig vor, da die Pulsung eines Plasmas eine zusätzliche Regelgröße darstellt. Durch die Pulsung kann der Energieeintrag in das System und damit die thermische Belastung der Substrate oder Werkstücke bei nahezu gleich bleibenden Plasmabedingungen gesteuert werden. Oftmals ist es das Ziel eine hohe Plasmadichte zu erzeugen, damit die Randschichtdicken klein werden und das Plasma somit auch in kleine Hohlräume der Werkstücke eindringen kann. Eine hohe kontinuierlich Plasmadichte wäre aber auch eine hohe thermische Belastung der Oberflächen. Dies wird durch eine Pulsung aufgelöst, da die *zeitlich gemittelte* Leistung klein bleibt und nur die Leistung im Puls selbst hoch ist. Das Verhältnis aus Plasma-Anzeit und -Auszeit bezeichnet man als **Duty-Cycle**. Auch dieser Fall lässt sich auf der Basis der globalen Modelle diskutieren. Für den allgemeinen Fall einer zeitabhängigen Lösung bekommen wir die Teilchenbilanz zu:

$$V\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{Ion.}}n_{\mathrm{g}}n_{\mathrm{e}}V - n_{\mathrm{e}}v_{\mathrm{B}}A \qquad (3.296)$$

bzw.

$$\frac{1}{n_{\rm e}}\frac{\mathrm{d}n_{\rm e}}{\mathrm{d}t} = \nu_{\rm ion} - \nu_{\rm loss} \tag{3.297}$$

D.h. die relative Dichteänderung hängt von der Differenz zwischen Erzeugungsrate  $\nu_{ion}$  und Verlustrate  $\nu_{loss}$  ab. Bei der Energiebilanz bekommen wir:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left(\frac{3}{2} k_{\mathrm{B}} n_{\mathrm{e}} T_{\mathrm{e}} V\right) = P_{\mathrm{abs}} -e n_{\mathrm{e}} n_{\mathrm{g}} V \sum_{i} k_{i} E_{i} -\left(e V_{\mathrm{sheath}} + \frac{5}{2} k_{\mathrm{B}} T_{\mathrm{e}}\right) n_{\mathrm{e}} v_{\mathrm{B}} A \qquad (3.298)$$

Hierbei ist die Summe  $\sum_i k_i E_i$ , die Summe über alle Verlustprozesse wie Ionisation, Anregung und elastische Stöße. Der Term  $5/2k_{\rm B}T_{\rm e}$  setzt sich zusammen aus  $1/2k_{\rm B}T_{\rm e}$  für die Beschleunigung der Ionen in der Vorschicht und  $2k_{\rm B}T_{\rm e}$  der Energie die pro Elektron an der Wand verloren geht. Mit der Zeitableitung:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{e}}T_{\mathrm{e}}V\right) = \frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{e}}V\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}t} + \frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{e}}V\frac{\mathrm{d}T_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}t} \qquad (3.299)$$

lässt sich die Energiebilanz umschreiben zu:

$$\frac{1}{T_{\rm e}} \frac{\mathrm{d}T_{\rm e}}{\mathrm{d}t} = \frac{P_{\rm abs}}{W_{\rm e}} - \left(\frac{2}{3} \frac{E_{\rm T}}{k_{\rm B} T_{\rm e}} + 1\right) \nu_{\rm ion} - \left(\frac{2}{3} \frac{eV_{\rm sheath} + 5/2k_{\rm B} T_{\rm e}}{k_{\rm B} T_{\rm e}} - 1\right) \nu_{\rm loss}$$
(3.300)

mit  $W_{\rm e} = \frac{3}{2}k_{\rm B}T_{\rm e}n_{\rm e}V$  und  $\nu_{\rm ion}E_{\rm T} = n_{\rm g}\sum_i k_i E_i$ . Diese Gleichung wollen wir jetzt für das Ein- und Ausschalten des Plasmas im Puls betrachten, wie in Abb. 3.31 illustriert ist:

• Einschalten Plasma

Zu Beginn des Plasmas ist die Verlustrate noch klein, d.h. wir bekommen:

$$\frac{1}{n_{\rm e}} \frac{\mathrm{d}n_{\rm e}}{\mathrm{d}t} \approx \nu_{\rm ion} \tag{3.301}$$

Die Leistungsbilanz wird zu:

$$\frac{1}{T_{\rm e}} \frac{\mathrm{d}T_{\rm e}}{\mathrm{d}t} \approx \frac{P_{\rm abs}}{W_{\rm e}} - \left(\frac{2}{3} \frac{E_{\rm T}}{k_{\rm B} T_{\rm e}} + 1\right) \nu_{\rm ion} \tag{3.302}$$



Abbildung 3.31: In einem gepulsten Plasma erfolgt die Änderung der Elektronentemperatur sehr viel schneller als die Änderung der Elektronendichten beim Ein- und Ausschalten.

Zu Beginn ist die Ionisationsrate noch klein, und wir bekommen ein sehr starkes Ansteigen der Elektronentemperatur gemäß einer Steigung von:

$$\frac{1}{T_{\rm e}}\frac{\mathrm{d}T_{\rm e}}{\mathrm{d}t} = \frac{P_{\rm abs}}{W_{\rm e}} \tag{3.303}$$

Die maximale Elektronentemperatur in dieser Phase bekommen wir aus aus der Leistungsbilanz mit der Bedingung  $\frac{1}{T_e} \frac{dT_e}{dt}\Big|_{T_{e,max}} = 0$ :

$$\frac{P_{\rm abs}}{W_{\rm e}} = \left(\frac{2}{3}\frac{E_{\rm T}}{k_{\rm B}T_{\rm e,max}} + 1\right)\nu_{\rm ion} \tag{3.304}$$

Die Elektronendichte steigt demnach viel langsamer als die Elektronentemperatur an. Der Effekt der sehr hohen Elektronentemperatur gerade

© A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum

am Anfang wird dazu genutzt, um ganz selektiv chemische Reaktionen in dem Plasma zu treiben. Da viele Wirkungsquerschnitte erst oberhalb einer bestimmten Schwellenergie zum Tragen kommen beschleunigt eine sehr hohe Elektronenenergie gerade diese Reaktionen.

• Abschalten des Plasmas

Beim Abschalten des Plasmas entfällt die Ionisation. D.h. wir bekommen einer Dynamik gemäß:

$$\frac{1}{n_{\rm e}}\frac{\mathrm{d}n_{\rm e}}{\mathrm{d}t} = -\nu_{\rm loss} \tag{3.305}$$

und

$$\frac{1}{T_{\rm e}} \frac{\mathrm{d}T_{\rm e}}{\mathrm{d}t} = -\left(\frac{2}{3} \frac{eV_{\rm sheath} + 5/2k_{\rm B}T_{\rm e}}{k_{\rm B}T_{\rm e}} - 1\right)\nu_{\rm loss}$$
(3.306)

Das Abklingen der Dichte hängt jetzt von der Verlustzeitkonstante ab, die zum Beispiel durch die Diffusion gegeben sein kann. Die Abklingzeitkonstante für die Elektronentemperatur ist im Vergleich aber um Größenordnung größer wie man an dem Vorfaktor proportional zu  $eV_{\rm sheath}/k_{\rm B}T_{\rm e}$  ablesen kann.

# Kapitel 4

# Plasmachemie

In der Beschreibung von chemischen Prozessen in Plasmen kann man zwei Bereiche trennen, Gleichgewichtsreaktionen und kinetische Reaktionen. In einem Plasma können je nach Randbedingungen beide Bereich auftreten bzw. für einige Reaktionen lässt sich das Gleichgesicht erreichen, während für andere Reaktionen dies nicht der Fall ist. Gerade bei geringen Drücken und endlichen Verweilzeiten der Teilchen in den Plasmen werden die Reaktionsraten wichtig, da das System keine Möglichkeiten hat ins chemische Gleichgewicht zu kommen, bei der die Vorwärts- und Rückwärtsreaktionen im Gleichgewicht sind. Im folgenden sollen diese beiden Bereiche diskutiert werden.

# 4.1 Reaktionsgleichgewicht

# 4.1.1 Thermodynamik chemischer Reaktionen

Chemische Reaktionen können die folgenden Formen annehmen, wie zum Beispiele eine Dissoziation

$$AB \leftrightarrows A + B \tag{4.1}$$

eine Umwandlung von Reaktanden A und B in die Produkte C und D

$$A + B \leftrightarrows C + D \tag{4.2}$$

sowie die Rekombination der Reaktanden A und B zu AB.

$$A + B + X \leftrightarrows AB + X \tag{4.3}$$

Bei dieser so genanten 2-zu-1 Reaktion ist oftmals ein dritter Stoßpartner X notwendig, um bei dieser Reaktion gleichzeitig Impuls und Energieerhaltung

zu gewähren. Fehlt dieser dritte Stoßpartner ist das Produkt AB zunächst angeregtes Teilchen AB<sup>\*</sup>.

Im chemischen Gleichgewicht können die unterschiedlichen Zustände des Systems durch thermodynamische Potentiale und Zustandsgrößen charakterisiert werden. Nach dem ersten Hauptsatz der Wärmelehre setzt sich die Änderung der inneren Energie dU aus der Änderung der Wärme  $\delta Q$  und der Änderung der Arbeit  $\delta W$  zusammen. Letzteres ist oftmals bei einem idealen Gas dW = -pdV. Damit ergibt sich:

$$dU = \delta Q - pdV \tag{4.4}$$

Der Ausdruck  $\delta Q$  an Stelle von dQ bringt zum Ausdruck, dass die Änderung der Wärmemenge nicht unabhängig vom Weg der Zustandsänderung sein kann (in allen praktischen Fällen wird dies allerdings vorausgesetzt). Die Änderung der Wärmemenge ist mit der Entropie verknüpft:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \tag{4.5}$$

Bei irreversiblen Änderungen nimmt dabei die Entropie immer zu. Aus dem Blickwinkel eines isolierten Systems ohne äußeren Druck ist der erste Hauptsatz durch die Änderung der inneren Energie vollständig charakterisiert. In der Chemie und Plasmachemie, erfolgen die meisten Prozesse allerdings unter konstante Bedingungen eines äußeren Drucks. In diesem Fall kann bei einer Zustandsänderung das System auch Arbeit gegen diesen äußeren Druck leisten. Deshalb spricht man hier von Enthalpie einer Zustandsänderung:

$$H = U + pV \tag{4.6}$$

bzw. deren Änderung.

$$dH = dU + pdV + Vdp \tag{4.7}$$

Der äußere Druck soll dabei konstant bleiben da Plasmen sich langsam entwickeln, d.h. wir bekommen:

$$dH = dU + pdV \approx dU \tag{4.8}$$

bzw. ungefähr dU für sehr niedrige Drücke im System. Die Enthalpie H wird oft benutzt um chemische Reaktionen in endotherme und exotherme zu unterscheiden:

$$\underbrace{A+B}_{H_1(p,T,N_i)} \stackrel{\longleftrightarrow}{\hookrightarrow} \underbrace{C+D}_{H_2(p,T,N_i')} \tag{4.9}$$

Verbindung	$H_{Bildung}(T_0)$ (kJ/mol)
СН	595.8
$\mathrm{CCl}_3$	59
SiH	377
SiF	-19.3
$\mathrm{SiF}_3$	-1025

 
 Tabelle 4.1: Bildungsenthalpien einiger ausgewählter Moleküle und Radikale

$$\Delta H = H_2 - H_1 > 0 \qquad \text{endotherm} \qquad (4.10)$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 < 0 \qquad \text{exotherm} \tag{4.11}$$

In Tabellenwerken lassen sich Bildungsenthalpien finden, die den Übergang von einzelnen Atomen zu einem Molekül beschreiben. Aus diesem Vergleich lässt sich in einem Reaktionsgemisch die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines besonders günstigen Teilchens ableiten. Einige Beispiele sind in Tab. 4.1 aufgelistet.

Die Stöchiometrie einer Reaktion lässt sich mit entsprechenden Vorfaktoren berücksichtigen, um folgende Energiebilanz aufzustellen:

$$A + B \quad \leftrightarrows \quad C + D \tag{4.12}$$

$$N_A H_A + N_B H_B \quad \leftrightarrows \quad N_C H_C + N_D H_D \tag{4.13}$$

Damit wird die Enthalpie der Reaktion als die Differenz zwischen der Enthalpie der Reaktanden und der Produkte zu:

$$\Delta H = \sum_{p} N_{p} H_{p} - \sum_{r} N_{r} H_{r} \tag{4.14}$$

# 4.1.2 Thermodynamik am Beispiel eines idealen Gases

Für die Frage ob eine Reaktion abläuft ist allerdings nicht nur der Unterschied der Enthalpien ausschlaggebend, sondern auch die etwaige Änderung der Entropie. Dies wird durch die so genannte Gibb'sche Enthalpie berücksichtigt:

$$G = H - TS \tag{4.15}$$

<sup>©</sup> A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum

4.1. REAKTIONSGLEICHGEWICHT

bzw. deren Änderung

$$dG = dH - TdS - SdT \tag{4.16}$$

Eine Reaktion bei gegebener konstanter Temperatur strebt dann immer einen Zustand niedriger Gibb'scher Enthalpie an:

$$dG = dH - TdS < 0 \tag{4.17}$$

Hierzu ist es notwendig auch die Änderung der Entropie bei einer Reaktion auszurechnen. Man erkennt an dieser Formel zum Beispiel, dass bei irreversiblen Reaktionen bei denen die Entropie zunimmt, der Faktor dS immer positiv ist und dadurch die Gibb'sche Enthalpie sich erniedrigt. D.h. solche Reaktionsrichtungen sind günstig. Hierzu betrachten wir:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_p}{T} dT \tag{4.18}$$

wegen  $dH \approx \delta Q$  für sehr kleine Drücke p und  $dV \approx 0$ .

$$S(p_0, T) = S(p_0, T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T'} dT'$$
(4.19)

• Temperaturabhängigkeit der Entropie: Die Temperaturabhängigkeit der Entropie wird dabei für konstanten Druck  $p_0$  und für  $C_p = \frac{5}{2}nRT$  zu:

$$S(p_0, T) = S(p_0, T_0) + \frac{5}{2}nRT \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$
(4.20)

Für den Fall eines konstanten Volumens bekommen wir

$$S(p_0, T) = S(p_0, T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T'} dT'$$
(4.21)

mit  $C_V = \frac{3}{2}nRT$ :

$$S(V,T) = S(V,T_0) + \frac{3}{2}nRT\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$
(4.22)

• Druckabhängigkeit der Entropie: Die Druckabhängigkeit der Entropie bekommen wir, indem wir zunächst bei konstantem Druck die Temperaturabhängigkeit der Entropie bestimmen und anschließend deren Abhängigkeit bei konstantem Volumen.

$$S(p_0, T_0) \to S(p_0, T) \to S(p, T_0)$$
 (4.23)

Dies ergibt (n ist Anzahl der Mole):

$$S(p,T_{0}) = S(p_{0},T_{0}) + \frac{5}{2}nRT\ln\left(\frac{T}{T_{0}}\right) - \frac{3}{2}nRT\ln\left(\frac{T}{T_{0}}\right)$$
  
=  $S(p_{0},T_{0}) + nRT\ln\left(\frac{T}{T_{0}}\right)$  (4.24)

 $\operatorname{mit}$ 

$$p_0 V = nRT \tag{4.25}$$

$$pV = nRT_0 \tag{4.26}$$

Damit ergibt sich

$$S(p, T_0) = S(p_0, T_0) - nRT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$
(4.27)

Mit dieser Beschreibung der Entropie können wir schließlich die Gibb'sche Enthalpie berechnen:

$$G = H - TS \tag{4.28}$$

$$dG = dH - TdS - SdT \tag{4.29}$$

$$dH = dU + pdV + Vdp \tag{4.30}$$

$$= \delta Q - pdV + pdV + Vdp \tag{4.31}$$

$$= \delta Q + V dp = T dS + V dp \tag{4.32}$$

Damit erhalten wir schließlich die Änderung der Gibb'schen Enthalpie zu:

$$dG = Vdp - SdT \tag{4.33}$$

Jetzt lassen sich für unser System, die einzelnen Abhängigkeiten von V(p) aus dem idealen Gasgesetz bzw. S(T) aus Gl. 4.27 einsetzen und die Änderung von G berechnen.

Bislang haben wir die Gibb'sche Enthalpie immer für feste Teilchenzahlen analysiert. Im folgenden soll berücksichtigt werden, dass sich die Teilchenzahlen bei chemischen Reaktionen ändern können. Dies erhält man durch:

$$dG = \underbrace{\frac{\partial G}{\partial p}}_{=V} dp - \underbrace{\frac{\partial G}{\partial T}}_{=S} dT + \sum_{j} \underbrace{\frac{\partial G}{\partial N_{j}}}_{\mu_{j}} dN_{j}$$
(4.34)

Das sogenannte chemische Potential  $\mu$  beschreibt jetzt die Änderung dieser Gibb'schen Enthalpie mit der Teilchenzahl.

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j}\right)_{p,T} \tag{4.35}$$

Das chemische Potential entspricht der Energie, die man in einem System hinzu bekommt, wenn man die Teilchenzahl ändert. Im Gleichgewicht definieren wir zunächst den Ausgangszustand bei  $p_0$  und  $T_0$  als:

$$\mu^0 \equiv G^0 \tag{4.36}$$

$$\Delta G = \sum_{Produkte} N_i \mu_i^0 - \sum_{Reaktanden} N_j \mu_j^0 \tag{4.37}$$

Die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials wird bei konstantem Druck zu:

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} \qquad \Delta \mu = \int_{T_0}^T -SdT \qquad (4.38)$$

$$\Delta \mu = \int_{T_0}^T \left[ -S(p_0, T_0) - \frac{5}{2} nR \ln \frac{T}{T_0} \right] dT$$
(4.39)

$$\Delta \mu = \mu_0(p_0, T_0) + (T - T_0) \left(-S(p_0, T_0)\right) +$$
(4.40)

$$(T - T_0)\frac{5}{2}nR - \frac{5}{2}nRT\ln\frac{1}{T_0}$$
(4.41)

Die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials wird zu.

$$V = \frac{\partial G}{\partial p} \qquad \Delta \mu = \int_{p_0}^p V dp \qquad (4.42)$$

$$\Delta \mu = \mu_0(p_0, T_0) + nR \ln \frac{p}{p_0}$$
(4.43)

In einem chemischen Gleichgewicht ändert sich allerdings der Druck bei den Reaktionen. Im allgemeinen spricht man von Partialdrücken  $p_i$ :

$$p = \sum p_j \tag{4.44}$$

Für jeden Bestandteil eines Gasgemisches lässt sich ein chemisches Potential festlegen, dass sich mit dem Partialdruck ändert gemäß:

$$\mu_j(p) = \mu_j(T) + RT \ln\left(\frac{p_j}{p_0}\right) \tag{4.45}$$

bzw. mit einem Molanteil  $x_i = p_i/p$ 

$$\mu_j(p) = \mu_j(T) + RT \ln\left(x_j \frac{p}{p_0}\right) \tag{4.46}$$

Bei Festkörpern und Flüssigkeiten wird das Druckverhältnis durch die Aktivität  $a_j = \gamma_j x_j$  ersetzt, mit  $\gamma_j$  dem Aktivitätskoeffizienten. Bei reinen Festkörpern und Flüssigkeiten ist  $x_j = 1$  und  $\gamma_j = 1$ . Somit hat das chemische Potential dann keine Druckabhängigkeit.

### 4.1.3 Reaktionsgleichgewichte

### 4.1.3.1 Energiebilanz

Betrachten wir jetzt das chemische Gleichgewicht in einem geschlossenen System. Als Beispiel haben wir:

$$3A + B \leftrightarrows 2C + 4D \tag{4.47}$$

mit  $J_1 = A$ ,  $J_2 = B$ ,  $J_3 = C$ ,  $J_4 = D$ ,  $\alpha_1 = -3$ ,  $\alpha_2 = -1$ ,  $\alpha_3 = 2$  und  $\alpha_4 = 4$  können wir die Stöchiometrie der Reaktionen festlegen als:

$$\sum_{i} \alpha_i J_i = 0 \tag{4.48}$$

wobei die stöchiometrischen Faktoren der Reaktanden negativ und die der Produkte positiv gezählt werden.

Für Reaktionen bei konstanter Temperatur und Druck gilt demnach:

$$dG = \sum_{i} \mu_{i} dN_{i} = \sum_{i} \alpha_{i} \mu_{i} dN \qquad (4.49)$$

Das System wird sich dann in den Zustand begeben für den gilt:  $\sum_{i}^{M} \alpha_{i} \mu_{i} = 0$ . Wir setzen jetzt das chemische Potential ein mit:

© A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum

$$\mu_j(p) = \mu_j^0(T) + RT \ln\left(\frac{\bar{p}_j}{p}\right) \tag{4.50}$$

mit  $\bar{p}_j$  dem Gleichgewichtsdruck von Spezies *j*. Für Festkörper bekommen wir einfach  $\mu_j(p) = \mu_j^0(T)$ . Damit bekommen wir:

$$\underbrace{-RT\sum_{j=1}^{M}\alpha_{j}\ln\left(\frac{\bar{p_{j}}}{p}\right)}_{j=1} = \sum_{j=1}^{M}\alpha_{j}\mu_{j}^{0}(T)$$
(4.51)

Der Logarithmus auf der linken Seite lässt sich umwandeln zu:

$$\prod_{j=1}^{M} \left(\frac{\bar{p}_j}{p}\right)^{\alpha_j} = \kappa(T) \tag{4.52}$$

mit einer Gleichgewichtskonstante  $\kappa(T)$  gemäß

$$\kappa(T) = \exp\left(-\frac{G_r^0(T)}{RT}\right) \tag{4.53}$$

Der Index r bezieht sich jetzt auf die chemische Reaktion, die betrachtet wird. Damit bekommt man schließlich die zentrale Gleichung die das chemische Gleichgewicht beschreibt als:

$$\prod_{j=1}^{M} \left(\frac{\bar{p}_j}{p}\right)^{\alpha_j} = \exp\left(-\frac{G_r^0(T)}{RT}\right)$$
(4.54)

Für die obige Reaktion ergibt sich deshalb:

$$\kappa(T) = \frac{\bar{p}_C^2 \bar{p}_D^4}{\bar{p}_A^3 \bar{p}_B^1} \frac{1}{p_0^{-3-1+2+4}}$$
(4.55)

$$\kappa = \prod_{j=1}^{M_g} \bar{x}_j^{\alpha_j} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\alpha_g} \tag{4.56}$$

mit  $\alpha_g = \sum_{j=1}^{M_g} \alpha_j$ .

Die Druckabhängigkeit der Gleichgesichtskonzentrationen ergibt sich wie folgt. Die Gleichgewichtskonstante  $\kappa(T)$  ist zunächst unabhängig vom Druck aber die Gleichgewichtskonzentrationen ändern sich:

$$\prod_{j=1}^{M_g} \bar{x}_j^{\alpha_j} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-\alpha_g} \kappa(T) \tag{4.57}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgesichtskonzentration ergibt sich aus  $G_r(T)/(RT)$  wie:

$$G = H + T \frac{\partial G}{\partial T} \tag{4.58}$$

mit  $1/T^2$  multipliziert bekommen wir:

$$-\frac{H}{T^2} = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T}\frac{\partial G}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)$$
(4.59)

Die bezeichnet man als die Gibbs-Helmholz Gleichung. Mit  $\ln \kappa(T) = -\frac{G_r^0}{RT}$  bekommt man:

$$\frac{\partial}{\partial T}\ln\kappa(T) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G_r^0}{RT}\right) = \frac{H_r^0}{RT^2}$$
(4.60)

mit  $H_r^0 \simeq const.$  bekommt man schließlich:

$$\kappa(T) = \kappa(T_0) \exp\left(\frac{H_r^0}{T} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$
(4.61)

### 4.1.3.2 Richtung der chemischen Reaktion

In welche Richtung bewegt sich die chemische Reaktion

$$G_r = G_r^0(T_0) + RT \ln Q(T)$$
(4.62)

mit Q dem Reaktionskoeffizienten:

$$Q(T) = \prod_{j=1}^{M} \left(\frac{p_j}{p_0}\right)^{\alpha_j}$$
(4.63)

Falls  $Q(T) > \kappa(T)$  verschiebt sich die Reaktion in Richtung der Reaktanden, falls  $Q(T) < \kappa(T)$  verschiebt sich die Reaktion in Richtung der Produkte. Im Gleichgewicht gilt  $Q(T) = \kappa(T)$ .

# 4.1.4 Das chemische Gleichgewicht in einem System mit mehreren Phasen

Bei mehreren Phasen (g... gas, l...liquid, s...solid) spricht man von einem heterogenen Gleichgewicht. D.h.

$$dG = -\mu_g dN + \mu_l dN \tag{4.64}$$

Im Gleichgewicht gilt  $\mu_g = \mu_l = \mu_s \equiv \mu$ . Bei kleinen Änderungen von N bekommt man:

$$d\mu_g = -S_g dT + V_g dp \tag{4.65}$$

$$d\mu_l = -S_l dT + V_g dp \tag{4.66}$$

und

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_g - S_l}{V_q - V_l} \tag{4.67}$$

Für den Übergang des Systems von einer Phase in die andere muss latente Wärme aufgebracht werden, wie zum Beispiel die Verdampfungsenthalpie  $H_{Verdampfung}$  oder die Sublimationsenthalpie  $H_{Sublimation}$ . Für  $S_g - S_l = \Delta S = H_{Verdampfung}/T$  und  $V_g \gg V_l \simeq 0$  erhält man schließlich die Clausius-Clapeyrongleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{H_{Verdampfung}}{RT^2}p \tag{4.68}$$

Für den Fall, dass die Verdampfungsenthalpie  $H_{Verdampfung} \neq H_{Verdampfung}(T)$  ist, ergibt sich:

$$p_j = p_{0j} \exp\left(-\frac{H_{Verdampfung}}{RT}\right) \tag{4.69}$$

oder

$$p_j = p'_{0j} \exp\left(-\frac{H_{Sublimation}}{RT}\right) \tag{4.70}$$

# 4.2 Reaktionskinetik

Die Untersuchung von Reaktionsgleichgewichten setzt voraus, dass das System genügend Stöße innerhalb der Verweilzeit der Moleküle und Atome in einem Plasma durchlaufen kann, so dass die Vorwärts- und Rückwärtsreaktionen im Gleichgewicht sind. Dies ist nur sehr selten der Fall, da Plasmen oftmals genutzt werden, um genau dieses Gleichgewicht zu vermeiden. Ausnahme dazu wären thermische Plasmen wie sie z.B. für das Schweißen eingesetzt werden. Innerhalb des Plasmas kann aber unter Berücksichtigung der elektronisch getriebenen Prozesse auch ein quasi-Gleichgewicht beschrieben werden [43].

### 4.2.1 Ratenkonstanten

Oftmals ist eine so genannte kinetische Betrachtung viel leistungsfähiger bei der man einen Gasstrom betrachtet der durch ein Plasma hindurchströmt. Je nach Verweilzeit und Reaktionsraten kann die Umwandlung der Teilchensorten unterschiedlich weit voran schreiten. Zunächst betrachten wir noch einmal eine typische Reaktion:

$$\alpha_1 A + \alpha_2 B \leftrightarrows \alpha_3 C + \alpha_4 B \tag{4.71}$$

bzw. die Erhaltungsgleichung für die Stöchiometrie gemäß

$$\sum_{j} \alpha_j J_j = 0 \tag{4.72}$$

Die Reaktionsrate ist dann

$$R_{reaction}(T, p, n_i) = \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial n_i}{\partial t}$$
(4.73)

und die Änderung einer der Teilchensorten damit:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \alpha_i R_{reaction}(T, p, n_i) \tag{4.74}$$

Diese Reaktionsrate R ist eine Funktion von T, p und  $n_i$  und kann in einem Plasmaprozess oder direkt in Teilchenstrahlexperimenten untersucht werden. Wir unterscheiden mehrere Arten von Reaktionen. Zunächst ist eine Elementarreaktion wie folgt definiert:

Eine Reaktion ist dann eine Elementareaktion wenn bei dem gleichzeitigen Stoß von allen Reaktanden in einem Schritt die Produkte erzeugt werden. Beispiel:  $2 \text{ NO} + O_2 \rightarrow 2 \text{ NO}_2$ . Aus den Messungen weiß man, dass eine Reaktionsrate aus dem Produkt von zwei Faktoren besteht, zum einen Ausdrücke gemäß der Dichte der beteiligten Teilchen und zum anderen einem Parameter, der von der Temperatur abhängt:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\underbrace{[n_i]^x [n_j]^y}_{Dichten} \underbrace{k(T)}_{[m^{3(x+y-1)}s^{-1}]}$$
(4.75)

Hierzu einige Beispiele unterschiedlicher Reaktionsordnung:

• Unimolecular - Reaktion 1. Ordnung

$$AB \to A + B$$
  $\qquad \qquad \frac{\partial n_{AB}}{\partial t} = -[n_{AB}]^1 k_1(T) \qquad (4.76)$ 

• Bimolecular - Reaktion 2. Ordnung

$$A + B \to C + D$$
  $\qquad \qquad \frac{\partial n_A}{\partial t} = \frac{\partial n_B}{\partial t} = -[n_A]^1 [n_B]^1 k_2(T) \quad (4.77)$ 

• Termolecular - Reaktion 3. Ordnung

$$A + B + X \to AB + X$$
  $\qquad \qquad \frac{\partial n_A}{\partial t} = -[n_A]^1 [n_B]^1 [n_X]^1 k_3(T) \quad (4.78)$ 

An den Einheiten des Ratenkoeffizienten kkann man oftmals auch die Ordnung der Reaktion erkennen.

Vergleichen wir noch einmal die Reaktionskinetik mit dem chemischen Gleichgewicht für die Reaktion:

$$A + B \leftrightarrow C + D \tag{4.79}$$

mit dem Ratenkoeffizienten für die Vorwärtsreaktion  $k_1$  und die Rückwärtsreaktion  $k_{-1}$ 

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = \frac{\partial n_B}{\partial t} = -[n_A]^1 [n_B]^1 k_1(T)$$
(4.80)

$$\frac{\partial n_C}{\partial t} = \frac{\partial n_D}{\partial t} = +[n_A]^1 [n_B]^1 k_1(T)$$
(4.81)

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = \frac{\partial n_B}{\partial t} = [n_C]^1 [n_D]^1 k_{-1}(T)$$
(4.82)

$$\frac{\partial n_C}{\partial t} = \frac{\partial n_D}{\partial t} = -[n_C]^1 [n_D]^1 k_{-1}(T)$$
(4.83)

Nehmen wir an, dass die Teilchensorte A im Gleichgewicht ist, d.h.

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = 0 = -[n_A]^1 [n_B]^1 k_1(T) + [n_C]^1 [n_D]^1 k_{-1}(T)$$
(4.84)

Daraus lässt sich eine Gleichgewichtskonstante ableiten:

$$\frac{k_1(T)}{k_{-1}(T)} = \frac{[n_C]^1 [n_D]^1}{[n_A]^1 [n_B]^1}$$
(4.85)

Es gilt:

$$\frac{k_1(T)}{k_{-1}(T)} = k(T) \exp\left(-\frac{G_r^0(T)}{RT}\right)$$
(4.86)

 $\operatorname{oder}$ 

$$k(T) = \prod_{j=1}^{M_g} \left(\frac{\bar{p}_j}{p_0}\right)^{\alpha_j} \tag{4.87}$$

Betrachten wir jetzt die Reaktionskinetik an einem theoretischen Beispiel einer Reaktionskette:

$$A \to B \to C \tag{4.88}$$

mit den Ratenkoeffizienten  $k_A$  und  $k_B$ . Zu Beginn sei nur die Spezies A vorhanden. Die zeitliche Entwicklung der Dichten ist für den Fall  $k_A \ll k_B$ und für  $k_A \gg k_B$  in Abb. 4.1 gezeigt. Man erkennt, dass die langsamste Reaktion der Raten limitierende Schritt ist.

Aus dem Verlauf der Dichten mit der Zeit kann man auch etwas über die Reihenfolge der einzelnen Reaktionen lernen. Abb. 4.2 zeigt ein Experiment bei der ein geschlossener Reaktor zunächst mit Methan gefüllt ist und der Verlauf der Dichten nach der Zündung des Plasmas beobachtet wird. Man erkennt, dass die Dichte an Methan sinkt und dafür die Dichten der Reaktionsprodukte ansteigen. Weiterhin erkennt man auch, dass die Dichten von  $C_2H_6$  und  $C_2H_4$  linear ansteigen, was darauf hindeutet, dass dies primäre Produkte sind. Die Bildung von  $C_2H_2$  steigt hingegen sehr langsam an, d.h. Methan ist hier nicht direkt in den Bildungskanal involviert - dies sind sekundäre Reaktionen.



**Abbildung 4.1:** Variation der Dichten für unterschiedliche Ratenkonstanten  $k_A$  und  $k_B$ .



FIG. 5.  $C_2$  partial pressures versus time for a 30 mTorr  $CH_4$  discharge. Crosses;  $CH_4$ : circles:  $C_2H_6$ ; squares:  $C_2H_4$ ; triangles:  $C_2H_2$ . Solid lines are model results.

Abbildung 4.2: Variation der Partialdrücke in einem Methanplasma nach dem Einschalten des Plasmas. Aus Dagel, Mallouris, Doyle, J. Appl. Phys. 79, (1996).

# 4.2.2 Wirkungsquerschnitte, freie Weglänge, Stoßfrequenz

Zur Bestimmung von Reaktionsraten lassen sich chemische Gleichgewichte berechnen bzw. deren Variation unter dem Einfluss von der Änderung der äußeren Randbedingungen wie Druck und Temperatur. Im mikroskopischen Sinne kann jeder Ratenkoeffizient allerdings durch einen elementaren Stoßprozeß zwischen zwei Teilchen charakterisiert werden. Betrachten wir zunächst die Wahrscheinlichkeit für einen Stoß  $p_{Stoss}$  entlang einer Flugbahn dx zwischen einem Teilchen A mit Geschwindigkeit  $v_A$  und einer ruhenden Teilchensorte B mit der Dichte  $n_B$  (siehe Abb. 4.3). Diese Wahrscheinlichkeit ist mit einer Trefferfläche  $\sigma_{AB}$  verknüpft, dem so genannten Wirkungsquerschnitt.



**Abbildung 4.3:** Stoßprozesse zwischen Teilchen A und B mit unterschiedlichen Wirkungsquerschnitten (a) bzw. als Transportproblem bei dem ein Projektil A eine Menge an Teilchen B durchfliegt (b).

$$p_{Stoss} = dx n_B \sigma_{AB}(v_A) \tag{4.89}$$

Die Häufigkeit mit der diese Stöße vorkommen - die so genannte Stoßfrequenz - ist:

$$\nu_{AB} = v_A \sigma_{AB}(v_A) n_B \tag{4.90}$$

Daraus lässt sich die mittlere freie Weglänge ableiten, indem man bei der Betrachtung der Änderung eines Teilchenflusses  $\Gamma_A$ 

$$d\Gamma_A(x) = \Gamma_A(x) n_B \sigma_{AB}(v_A) dx \tag{4.91}$$

von dem Ansatz  $\Gamma_A(x) = \Gamma_{A,0} \exp(-x/\lambda)$  ausgeht:

$$\lambda = \frac{1}{n_B \sigma_{AB}} \tag{4.92}$$

Daraus lässt sich jetzt die Reaktionsrate ableiten von:

O – A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum

$$R_{AB} = n_A v_A \sigma_{AB}(v_A) n_B = n_A n_B v_A \sigma_{AB}(v_A) = n_A n_B k_{AB}(T)$$

$$(4.93)$$

Im Allgemeinen ist die Reaktionsrate gegeben als:

$$R_{AB} = n_A n_B \int \int (v_A - v_B) \sigma_{AB} (v_A - v_B) f(v_A) f(v_B) dv_a dv_b = n_A n_B \langle \sigma(v) v \rangle$$
(4.94)

Der Ratenkoeffizient ist dann

$$k_{AB} = \langle \sigma(v)v \rangle \tag{4.95}$$

Die Mittelung, die durch die Symbole  $\langle$  und  $\rangle$  ausgedrückt ist, benötigt eine Verteilungsfunktion für die Häufigkeit in der einzelne Geschwindigkeiten in dem Ensemble vorkommen. Im einfachsten Fall ist auch dies eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$
(4.96)

Datenbanken für die einzelnen Wirkungsquerschnitte finden sich bei NIST<sup>1</sup>, bei Gaphyor<sup>2</sup> und für Astrochemicsche Daten bei UMIST<sup>3</sup>

## 4.2.3 Der Stoßprozeß

Für die Berechnung von Wirkungsquerschnitten benötigen wir die Berechnung einer Trajektorie der beiden stoßenden Teilchen in Abhängigkeit von der Wechselwirkung, ausgedrückt durch ein Potential V(r), durch eine Relativgeschwindigkeit v, sowie einen Stoßparameter der den Abstand des Projektils zur Symmetrieachse beschreibt (siehe Abb. 4.4). Die Teilchen der Massen  $m_1$  und  $m_2$  sowie der Geschwindigkeiten  $v_1$  und  $v_2$  erfahren Kraft und Gegenkraft  $F_{12}$  bzw.  $F_{21}$  gemäß:

$$m_1 \, \dot{\vec{y}} = \vec{F}_{12} = -\vec{F}_{21} = -m_2 \, \dot{\vec{y}} \tag{4.97}$$

Die Koordinate des Schwerpunktes (cm center of mass)  $r_{cm}$  und dessen Geschwindigkeit  $v_{cm}$  ist

© A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>NIST Chemical Kinetics Database http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp Detailed Chemical Kinetic Combustion Model Database http://kinetics.nist.gov/CKMech/

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Gaphyor A Database for Atoms, Molecules, Gases and Plasmas http://gaphyor.lpgp.u-psud.fr/gaphyor/gaphyor.html

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>The UMIST database for astrochemistry http://www.udfa.net/

$$r_{cm} = \frac{m_1 r_1 + m_2 r_2}{m_1 + m_2} \tag{4.98}$$

$$v_{cm} = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} \tag{4.99}$$

Gehen wir ins Schwerpunktsystem, bekommen wir neue Koordinaten des Abstands der beiden Körper r sowie die Relativgeschwindigkeit  $v_r$  und die reduzierte Masse  $m_r$  als:

$$r = r_1 - r_2 \tag{4.100}$$

$$v_r = v_1 - v_2 \tag{4.101}$$

$$m_r \dot{v}_r = F_{12}(r) \tag{4.102}$$

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_2 + m_2} \tag{4.103}$$

Die jeweiligen Komponenten im Laborsystem und im Schwerpunktsystem sind in Abb. 4.4 gezeigt. Als Streuwinkel bekommen wir

$$\tan \theta_1 = \frac{\sin \theta}{(m_1/m_2)(v_r/v_r') + \cos \theta}$$
(4.104)

$$\tan \theta_2 = \frac{\sin \theta}{v_r/v_r' - \cos \theta} \tag{4.105}$$



Abbildung 4.4: Stoßprozesse in Laborsystem und im Schwerpunktsystem.

Bei elastischer Streuung gilt  $v_r = v'_r$ . Der differentielle Wirkungsquerschnitt ist

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin\theta} \frac{db}{d\theta} \tag{4.106}$$



D.h. ein Stoß unter einem bestimmten Stoßparameter führt zu einer charakteristischen Ablenkung  $\sigma$  wie in Abb. 4.5 illustriert ist. Daraus lässt sich durch Integration über alle Stoßparameter, der totale Wirkungsquerschnitt für die Streuung (*sc* - scattering) berechnen zu:

© A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum

$$\sigma_{sc} = 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin\theta d\theta \qquad (4.107)$$

Der Wirkungsquerschnitt für Impulsübertrag (m - momentum) ergibt sich direkt daraus:

$$\sigma_m = 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos\theta) \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin\theta d\theta \qquad (4.108)$$

Der zusätzliche Faktor  $(1 - \cos \theta)$  gewichtet die Änderung des Impulses bei einer Streuung. Ist zum Beispiel der Ablenkwinkel sehr klein  $\theta \ll 1$ , so findet zwar Streuung statt, aber dabei ändert sich der Impuls nur sehr wenig, da  $\Delta p \simeq (1 - \cos \theta)$ . Im Falle eines Zentralpotentials lässt sich der Streuwinkel berechnen zu:



**Abbildung 4.5:** Ein Stoß unter einem Stoßparameter *b* führt zu einer Ablenkung in einen Raumwinkel  $2\pi d\Theta$ .

### • Coulombstreuung:

Bei der Streuung zwischen zwei Ladungsträgern gilt zunächst das Coloumbpotential  $V(r) = \frac{q_1q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$  und wir bekommen:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{b_0}{4\sin^2(\theta/2)}\right]^2 \tag{4.110}$$

mit  $b_0 = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 E_0}$  dem Abstand größter Annäherung, wenn E der kinetischen Energie im Schwerpunktsystem entspricht. Das Stoßintegral geht allerdings gegen unendlich. Weshalb man als maximalen Abstand in Plasmen hier die Debyelänge einsetzen könnte. Allerdings zeigt sich, dass das bei dem Transport von Teilchen in Plasmen die Summe über viele Kleinwinkelstöße dominiert. Man bekommt:

$$\sigma_{90} = \frac{1}{4}\pi b_0^2 \tag{4.111}$$

für einen einzelnen Stoß und

$$\sigma_{90} = \frac{8}{\pi} b_0^2 \ln \Lambda \tag{4.112}$$

mit  $\Lambda = \lambda_d/b_0 \gg 1$  (oftmals gilt für den sogenannten Coulomb-Logarithmus ungefähr ln  $\Lambda \simeq 10$  in vielen Plasmen)

### • Polarisationsstreuung

Bei der Streuung zwischen einem geladenen Teilchen und einem neutralen Atom oder Molekül ist die Wechselwirkung die Induktion eines Dipolmoments durch das vorbeifliegende Teilchen A in dem Atom oder Molekül B, wie in Abb. 4.6. Dort entsteht ein Dipolmoment  $p_d$ 



**Abbildung 4.6:** Polarisationsstreuung für Stöße zwischen geladenen und ungeladenen Teilchen. Für Stoßparameter kleiner als  $b_L$  findet Rekombination statt.

$$p_d = q_0 d = \frac{q a^3}{r^2} \tag{4.113}$$

Die Kraft zwischen einem geladenen Teilchen und einem solchen Dipolmoment ist:

$$F = \frac{2p_d q}{4\pi\epsilon r^3} \hat{r} = \frac{2q^2 a^3}{4\pi\epsilon_0 r^5} \hat{r}$$
(4.114)

Daraus ergibt sich ein Zentralpotential der Form:

$$V(r) = -\frac{q^2 a^3}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^4}$$
(4.115)

Der so genannte Langevin-Wirkungsquerschnitt wird dann zu:

$$\sigma_L = \pi b_L^2 = \left(\frac{\pi \alpha_p q^2}{\epsilon_0 m}\right)^{1/2} \frac{1}{v_0} \tag{4.116}$$

mit  $E_0 = \frac{1}{2}mv_0^2$ . Abb. 4.6 illustriert, dass bei Teilchen mit einem Stoßparameter kleiner als  $b_L$ , mit dem Molekül rekombinieren können, man spricht vom Teilcheneinfang.

#### • Zentrifugalbarriere

Für diese Wechselwirkung kann allerdings die Zentrifugalkraft wichtig werden, die unter Umständen wie eine Barriere wirkt. Man bekommt eine Korrektur der Form:

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{m_r b^2 v_0^2}{2r^2}$$
(4.117)

Das eigentliche Wechselwirkungspotential kann jetzt beliebig angesetzt werden  $V(r) = C/r^i$  (im Falle des Coulombpotential wäre i = 1, im Falle der Polarisationsstreuung i = 3). Abb 4.7 zeigt, dass bei der normalen Coulombstreuung keine Barriere auftritt. Bei höheren Exponenten i entsteht allerdings diese Zentrifugalbarriere.

#### • Näherung für Kleinwinkelstöße

Im Falle der Coulombstreuung in Plasmen lässt sich jetzt wie oben der Coulombwirkungsquerschnitt ausrechnen. Durch die hohen Ladungsträgerdichten entsteht aber der Effekt, dass die Effizienz des Aufeinanderfolgens von sehr vielen Stößen bei kleinen Ablenkwinkeln, die häufiger auftreten, also der Wirkungsquerschnitt für die Summe dieser Kleinwinkelstöße größer sein kann, als der Wirkungsquerschnitt für einen einzelnen Stoß mit einer Ablenkung von 90 Grad. Nehmen wir an, dass der Ablenkungswinkel  $\theta \ll 1$  sei. Damit bekommen wir:



**Abbildung 4.7:** Je nach Exponent der Abstandabhängigkeit des Potentials  $\propto 1/r^i$  bekommt man eine Aktivierungsbarriere, da die Zentrifugalkraft überwunden werden muss.



Abbildung 4.8: Näherung für Kleinwinkelstöße.

Die Änderung im Senkrechtimpulses wird

$$\Delta p_{\perp} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{b}{r} \left| \frac{dV}{dr} \right| dr \tag{4.119}$$

Sowie

$$dt = \frac{r}{v_r} \frac{dr}{(r^2 - b^2)^{1/2}}$$
(4.120)

Der Ablenkwinkel wird dann

$$\theta = \frac{\Delta p_{\perp}}{p_{\parallel}} = \frac{2b}{m_r v_r^2} \int_b^\infty \left| \frac{dV}{dr} \right| \frac{dr}{\sqrt{r^2 - b^2}} \tag{4.121}$$

Nehmen wir jetzt an, dass die kinetische Energie zu Anfang  $E_0$  sei. Weiterhin soll die Wechselwirkung durch ein Potential gekennzeichnet sein in der Form  $V(r) = \frac{C}{r^i}$ . Mit diesem Ansatz lässt sich eine analytische Lösung ableiten in der Form:

$$\theta = \frac{A}{E_0 b^i} \tag{4.122}$$

mit dem Faktor A, der sich aus der Gammafunktion  $\Gamma$  ableitet als:

$$A = \frac{C\sqrt{\pi}\Gamma((i+1)/2)}{2\Gamma((i+2)/2))}$$
(4.123)

Damit bekommt man schließlich einen allgemeine Ausdruck für den differentiellen Wirkungsquerschnitt von:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{i} \left(\frac{A}{E_0}\right)^{2/i} \frac{1}{\theta^{2+2/i}} \tag{4.124}$$

Einige Beispiele für die Streuung von Elektronen an Edelgasatomen bzw. an Wasserstoffmolekülen sind in Abb. 4.9 gezeigt. Man erkennt zunächst, dass der Wirkungsquerschnitt für große Energien hier ausgedrückt als Wurzel der Beschleunigungsspannung absinkt. Allerdings beobachtet man für die Edelgase Ar, Kr, Xe ein Minimum bei kleinen Energien. Dies ist der so genannte **Ramsauereffekt**, bei der die deBroglie Wellenlänge des streuenden Elektrons ca. dem Durchmesser des Atoms entspricht. Für diesen Fall wird die Streuung sehr ineffektiv, d.h. ein Minimum entsteht. Dies tritt nur bei größeren Edelgasatomen auf und nicht bei Helium.

• Ionisation nach dem Thomson Modell

Die Ionisation durch Elektronenstoß kann korrekterweise nur durch die Gesetze der Quantenmechanik beschrieben werden. Als einfache klassische Näherung kann man auch den Impulsübertrag auf ein gebundenes



Abbildung 4.9: Stoßwahrscheinlichkeiten von Elektronen.

Elektron in der Atomhülle betrachten. Der Energieübertrag in so einem Stoßprozess ist:

$$\Delta E = E \ 2 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} (1 - \cos \Theta_{cm}) \tag{4.125}$$

Da kleine Winkel dominieren, machen wir die Näherung

$$\cos\Theta_{cm} \simeq 1 - \frac{\Theta_{cm}^2}{2} \tag{4.126}$$

Gl. gilt für den Streuwinkel im Schwerpunktsystem (cm - center of mass). Im Laborsystem (lb - labor) wird  $\Theta_{lb} \rightarrow \Theta_{cm}/2$  für Stoßpartner mit gleicher Masse  $m_1 = m_2$ . Im folgenden bezeichnen wir mit  $\Theta$  den Streuwinkel im Laborsystem. Der Energieübertrag im Laborsystem wird zu

$$\Delta E = \Theta^2 E \tag{4.127}$$

Genauso läßt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt im Schwerpunktsystem (*cm*) für kleine Streuwinkel  $\Theta$  schreiben ( $\sin^4 \Theta_{cm}/2 = \Theta^4$ ):

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{cm} = \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{E^2} \frac{1}{\Theta^4} \tag{4.128}$$



Abbildung 4.10: Ionisation nach dem Thomson Modell.

in das Laborsystem umrechnen via  $E_{cm} = \frac{1}{2}E_{lb}$  und  $m_{cm} = \frac{1}{2}m_{lb}$ :

$$d\sigma|_{lb} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{E^2} \frac{1}{\Theta^4} 2\pi \underbrace{\sin\Theta}_{\propto\Theta} d\Theta \qquad (4.129)$$

wir gehen über von einem Raumwinkele<br/>lement zu einem Energie<br/>übertrag $\Delta E$  mit:

$$d(\Delta E) = E2\Theta d\Theta \tag{4.130}$$

damit wird

$$d\sigma = \pi \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{E} \frac{1}{(\Delta E)^2} d(\Delta E)$$
(4.131)

Diese Gleichung integrieren wir vom minimalen Energieübertrag gegeben durch die Ionisationsenergie bis zur Gesamtenergie E des Elektrons.

$$\sigma(E) = \int_{E_{Ionisation}}^{E} \pi \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{E} \frac{1}{(\Delta E)^2} d(\Delta E)$$
(4.132)

damit erhalten wir schließlich den **Thomson Wirkungsquerschnitt** für Ionisation (siehe Abb. 4.10):

$$\sigma_{Ionisation} = \pi \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{E} \left(\frac{1}{E_{Ionisation}} - \frac{1}{E}\right)$$
(4.133)

Einige Beispiel für Ionisationswirkungsquerschnitte sind in Abb. 4.11 gezeigt.



Abbildung 4.11: Ionisationswirkungsquerschnitte. Aus Stano, Matejcik, Skalny, Märk, J. Phys. B 36, 261 (2003) und Straub, Renault, Lindsay, Smith, Stebbings, Phy. Rev A. 52(1995).

# 4.2.4 Stoßprozesse von Molekülen

Die Stoßprozesse wie Ionisation, Polarisationsstreuung können das Verhalten von Plasmen schon gut beschreiben. Allerdings existieren bei Molekülen in Plasmen noch die zusätzlichen Freiheitsgrade, wie Rotation und Vibration. Weiterhin können Stöße der Teilchen untereinander auch zu Dissoziation führen bzw. zum Entstehen innerer Anregungen.

### 4.2.4.1 Die Molekülbindung

• elektronischer Anteil der Bindung:

Betrachten wir zunächst ein einfaches  $H_2$  Molekül, dass je nach Vorzeichen der beiden 1s Wellenfunktion bei der Überlagerung der atomaren Orbitale (LCAO - linear combination of atomic orbitals) einen bindenden und einen nicht-bindenden Zustand einnehmen kann, wie in Abb. 4.12 illustriert ist. Bei einer bindenden Überlagerung der Orbitale kann das System seine Energie erniedrigen und ein gebundener Zustand entsteht. Dieses Elektron lässt sich in den nicht-bindenden Zustand anregen und damit findet die Dissoziation durch Elektronentransfer statt. Die Stärke dieser Bindung hängt vom Überlapp der Wellenfunktionen ab. Variiert man den Abstand der beiden Atome im  $H_2$ Molekül, so ändert sich die potentielle Energie des bindenden und des nicht-bindenden Zustandes. Bei großer Entfernung gleichen diese sich an, Dissoziation tritt auf.



**Abbildung 4.12:** Überlagerung von 1s Wellenfunktion im H<sub>2</sub> Molekül führt zu einem bindenden  $\sigma$  und nicht-bindenden Zustand  $\sigma^*$ .

Ein Beispiel für die potentielle Energie in Abhängigkeit vom Atomabstand des  $H_2$ ,  $H_2^+$  und  $H_2^-$  Moleküls ist in Abb. 4.13 gezeigt. Der Grund-
zustand des bindenden Zustandes von  $H_2$  ist in blau, der des nichtbindenden Zustandes in rot markiert. Man erkennt neben dem Grundzustand eine große Anzahl an angeregten Zuständen. Dies illustriert zum Beispiel, dass Dissoziation nicht nur durch eine Trennung der beiden Atome zu großen Atomabständen erfolgen kann, sondern viel einfacher durch Anregung mit Elektronen oder Photonen von einem bindenden unteren Zustand zu einem nicht-bindenden oberen Zustand.



FIGURE 8.3. Potential energy curves for H<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub><sup>+</sup>. (From Jeffery I. Steinfeld, Molecules and Radiation: An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy, 2d ed. © MIT Press, 1985.)

**Abbildung 4.13:** Energiediagramm von  $H_2$ ,  $H_2^+$ . Aus Jeffry, Steinfeld *Molecules and Radiation: An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy*, MIT Press 1985.

• vibratorischer Anteil der Bindung:

Die Auslenkung der Atomrümpfe aus der Gleichgewichtslage kann zur Anregung von Schwingungen führen. Solche Schwingungen werden mit einer potentiellen Energie entsprechend einer Parabel dargestellt und man bekommt äquidistante Energieniveaus für kleine Anregungen. Das Energiediagramm ist dazu in Abb. 4.14 gezeigt.



Abbildung 4.14: Energiediagramm einer Molekülschwingung.

Das Oszillatorpotential lässt sich annähern zu:

$$E_{pot}(r) = A \left[ 1 - \exp(-a(r - r_0)) \right]$$
(4.134)

mit  $r_0$  dem Gleichgewichtsabstand und Konstanten A und a. Die Energieeigenwerte in diesem Potenzialtopf sind:

$$E_n = \Delta E_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) - \Delta E_0 x_e \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \tag{4.135}$$

mit der Anharmonizität  $x_e = \Delta E_0/(4A)$  und  $\Delta E_0 = \hbar \omega_0$ . Man erkennt in Fig. 4.14a, dass das Oszillatorpotential nur eine Näherung ist für die unteren Zustände mit kleinen Quantenzahlen n. Bei höheren Anregungen rücken die Niveaus immer enger zusammen. Im Falle von CO<sub>2</sub> zum Beispiel wird die Dissoziationsschwelle für n = 21 erreicht. In diesem Sinne kann die Dissoziation in einem Plasma auch erhöht werden, wenn der Stoßpartner für die Elektronenstoß induzierte Dissoziation ein vibratorisch angeregtes Molekül ist.

Der Wirkungsquerschnitt für die elektronische Anregung von vibratorisch angeregten Molekülen ist dann besonders groß, wenn der Überlapp der Wellenfunktion im unteren und oberen Zustand besonders groß sind. Ein typischer Fall ist in Abb. 4.14c gezeigt. Man erkennt aus der Wellenfunktion des Grundzustandes (siehe Abb. 4.14b), dass das Elektron zunächst im Bereich von  $r_0$  dem Gleichgewichtsabstand lokalisiert ist. Nach der Born'schen Näherung erfolgt die Bewegung der Atomrümpfe immer sehr viel langsamer als die Bewegung der Elektronen in dem Atom, d.h. elektronische Anregungen erfolgen in dem Energiediagramm immer senkrecht nach oben. Man spricht von dem **Frank-Condon-Prinzip**. Man erkennt, dass die elektronische Anregung aus dem unteren Grundzustand in einen vibratorisch angeregten höheren Zustand sehr effizient erfolgt, wenn dort die Wellenfunktion ebenfalls eine lokales Extremum zeigt (bei gleich bleibendem Ort  $r_0$ ). Im hier dargestellten Fall also für  $\Psi_2, \Psi_4, \Psi_6$ .

#### • rotatorischer Anteil der Bindung:

Die Quantisierung der Rotation eines einfachen zwei-atomigen Moleküls wird aus der Äquivalenz eines klassischen Rotators mit Trägheitsmoment I und Kreisfrequenz  $\omega$  abgeleitet. Durch die Symmetrie in der Quantenphysik ist der Drehimpuls quantisiert und man bekommt eine Rotationsenergie, die mit den Quantenzahlen j(j + 1)skaliert. Die Rotationsenergien sind sehr viel kleiner als die der Schwingungsenergien, so dass in einem Energiediagramm (Abb. 4.15) an jedem Vibrationsniveau eine Serie von Rotationsniveaus hängt. Auch hier gilt wieder das Frank-Condon-Prinzip, so dass Übergänge mit großen Überlapp der Wellenfunktionen im Grund- und angeregten Zustand sehr wahrscheinlich sind.

$$E_{rot} = \frac{1}{2}I\omega^2 \tag{4.136}$$

$$L = I\omega = \hbar\sqrt{j(j+1)} \tag{4.137}$$

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I}(j(j+1)) \tag{4.138}$$

D.h. die Rotationsbanden steigen ca. quadratisch mit der Quantenzahl j an. Interessant ist hierbei die Absorption eines Photons und die Erzeugung einer Anregung, die sowohl elektronisch, vibratorisch und rotatorisch sein kann. Hierbei muss allerdings die Drehimpulserhaltung bzgl. der Vernichtung des Drehimpulses des Photons durch die Drehimpulsänderung des angeregten Elektrons oder der Rotation des ganzen Molekül berücksichtigt werden. Bei Anregungen im Infraroten können elektronische Anregungen auf Grund der zu geringen Photonenenergien nicht erfolgen, sondern nur vibratorisch-rotatorische Anregungen. Eine reine vibratorische Anregung eines zweiatomigen Moleküls kann allerdings durch Absorption eines Photons nicht erfolgen, da die Drehimpulserhaltung verletzt würde. Aus diesem Grunde erfolgt immer eine Vibrations-Rotations Anregung. Diese Drehimpulserhaltung bedingt einen Übergang zwischen jeweils zwei Rotationsniveaus mit unterschiedlichen Quantenzahlen j (aus unterschiedlichen Vibrationsnive



Abbildung 4.15: Energiediagramm der Rotationsbanden.

aus für einen ro-vibronischen Übergang). Nachdem die Energie der einzelnen Rotationsniveaus quadratisch mit der Quantenzahl ansteigen, bekommt man auch unterschiedliche Energien bei denen ein solches Molekül Licht absorbiert, da  $\Delta E_{j,j+1}$  wie  $\simeq j$  skaliert.

Die Energieaustausch- bzw. die Zeitkonstanten für die einzelnen Molekülanregungen sind wie folgt:

$$\tau_{e-collision} = 10^{-16} \dots 10^{-15} s \tag{4.139}$$

$$\tau_{vibration} = 10^{-14} \dots 10^{-13} s \tag{4.140}$$

$$\tau_{radiation} = 10^{-9} \dots 10^{-8} s \tag{4.141}$$

D.h., dass zum Beispiel elektronische Anregungen sehr viel schneller erfolgen als die typische Periode einer Schwingung. Dies hatten wir schon mit dem Frank-Condon-Prinzip ausgedrückt. Die Zeitkonstante für eine Schwingung ist auch maßgebend für die Dissoziation. Dies muss man in Relation setzen zur Möglichkeit einer Abregung oder Energietransfers bei einem Stoß mit einem anderen Teilchen oder bei einer Abregung durch die Emission eines Photons. Die Zeitkonstante für die Abregung per Photons ist im Bereich Nanosekunden, die Stoßzeit in Niederdruckplasmen ist sehr viel kürzer. Es gilt typischerweise

 $\tau_{electronic\ excitation} \ll \tau_{vibration} \simeq \tau_{dissociation} \ll \tau_{collisions} \ll \tau_{radiation}$  (4.142)

Allerdings können bei Stößen der Moleküle untereinander auch zuerst angeregte Zustände entstehen. Dies ist typischerweise bei Rekombination der Fall (2-zu-1 Reaktionen), da die gleichzeitige Erfüllung der Energie- und Impulserhaltung nur dann möglich ist.

#### 4.2.4.2 Elektronen Stoßprozesse mit Molekülen

Für die Reaktionen von Elektronen mit Molekülen gibt es mehrere Fälle:

• Dissoziation durch Elektronenstoß

$$e + AB \to A + B + e \tag{4.143}$$

Im einfachsten Fall, erfolgt der Transfer eines Elektrons in einen nichtbindenden Zustand des Moleküls. Dadurch streben die Fragmente auseinander und besitzen eine kinetische Energie entsprechend dem Anfangszustand, wie in Abb. 4.16a illustriert ist.



Abbildung 4.16: (a) Energiediagramm der Dissoziation bei der der angeregte Zustand dissoziativ (a) oder bindend (b) ist. Hierbei entstehen thermisch heiße (a) oder kalte (b) Reaktionsprodukte.

Der Wirkungsquerschnitt für solch einen Übergang wird analog zur Berechnung der Anregung von Atomen mit einer Schwellenenergie  $E_a$  und einem Energieübertrag  $\Delta E$  durchgeführt.

$$d\sigma_i(E) = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\pi e^4}{E(\Delta E)^2} d(\Delta E)$$
(4.144)

 $\operatorname{mit}$ 

© A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum

$$\sigma_i(E) = \int_{E_a}^{\infty} d\sigma_i(E) \tag{4.145}$$

Eine solche Dissoziation muss nicht nur über einen nicht-bindenden sondern kann auch über einen gebundenen angeregten Zustand erfolgen, wie in Abb. 4.16b illustriert ist. Hierbei können aber auch Fälle existieren bei denen kalte Reaktionsprodukte entstehen.

Im angeregten Zustand können sich die bindenden und nicht-bindenden Zustände überlagern, wie in Abb. 4.17a illustriert ist. Immer wenn sich die Kurven der potentiellen Energie kreuzen ist es möglich, dass eine Konfiguration sich in eine andere energetisch günstigere umwandelt. In diesem Fall erzeugt die Anregung entweder direkt aus dem Molekül AB zwei Atome A<sup>\*</sup> und B oder zunächst ein angeregten gebundenen Zustand AB<sup>\*</sup>. Durch das Kreuzen der potentiellen Energie, kann dieser Zerfallen in A<sup>\*</sup> + B, oder das angeregte Molekül gibt seine Energie über ein Photon ab, gelangt dabei aber nicht in den Grundzustand sondern in den nicht-bindenden Zustand von A + B.



Abbildung 4.17: (a) Energiediagramm der Dissoziation  $AB \rightarrow AB^* \rightarrow A^*$ + B. (b) Energiediagramm der Ionisation und der dissoziativen Ionisation.

Eine ähnliche Art der Dissoziation muss nicht nur über angeregte Moleküle erfolgen, sondern kann auch direkt in die Ionisation führen über die Bildung eines Molekülions  $AB^+$  bzw. direkt zu  $A + B^+$ , wie in Abb. 4.17b illustriert ist. Die Art der dissoziativen Ionisation lässt sich sehr gut mit der Schwellenmassenspektrometrie (appearance mass spectrometry) vermessen. Hierbei wird die Elektronenenergie variiert und an der Schwelle für die dissoziative Ionisation des entsprechende Fragments misst das Massenspektrometer ein Signal. Dies ist am Beispiel von  $C_2H_2$  in Abb. 4.18 gezeigt. Man erkennt, dass die niedrigste Schwelle die einfache Ionisation von  $C_2H_2$  darstellt. Hierbei muss nur ein Elektron von dem Molekül entfernt werden. Je mehr Wasserstoffatome bei diesem Stoßprozess losgelöst werden, desto höher ist die Schwellenenergie, die in der Reihenfolge  $C_2H_2$ ,  $C_2H$ ,  $C_2$  ansteigt. Schließlich existiert noch die Möglichkeit die CC Bindung in dem Molekül zu brechen und man bekommt eine Abfolge von CH, CH<sub>2</sub> und C.



**Abbildung 4.18:** Energieabhängigkeit der dissoziativen Ionisation von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Aus Plessis, Marmet Int. J. Mass Spec. and ion Proc. 70, 23 (1986).

• Dissoziation durch Elektronenanlagerung (dissociative electron attachement):

Eine weitere Möglichkeit der Dissoziation ist die Anlagerung von Elektronen. Hierbei wird zunächst ein *negatives Ion* gebildet, wie in Abb. 4.19a illustriert ist. Für diesen Prozess sind oftmals langsame Elektronen wichtig, d.h. dieser Prozess tritt zum Beispiel im Afterglow von Plasmen auf bei denen die Elektronentemperatur klein ist aber die Dichte der Elektronen noch hoch. Zunächst wird das Elektron in eine unbesetzten angeregten Zustand eingefangen, man spricht von einer **negativen Ionenresonanz**. Bei der Abregung kann dieses Elektron wieder abgespalten werden (auto-detachment, blaue Kurve in Abb. 4.19a). Oder bei dem Prozess bricht das Molekül auseinander und es entsteht ein neutrales und ein negative geladenes Ionenfragment (rote Kurve in Fig. 4.19a). Im Ausgangskanal dieser beiden Möglichkeiten entsteht entweder ein freies Elektron oder ein negativ geladenes Ion. Der energetische Unterschied dieser beiden Möglichkeiten ist genau die Elektronenaffinität (vgl. Abb. 4.19a und b).



**Abbildung 4.19:** Negative Ionen Resonanz für eine kleine (a) und große (b) Elektronenaffinität, bzw. für die Bildung eines energetisch günstigeren Grundzustandes des Ions (c). Die energetische Lage der Übergänge vom Grundzustand in den angeregten Zustand bestimmt zum Teil den Wirkungsquerschnitt dieser Reaktion, bzw. den Energiebereich der Elektronen, die eine solche Resonanz bilden können. Bei einer kleinen Elektronenaffinität ist die Elektronenergie zur Bildung relativ hoch.

Schließlich gibt es noch die Möglichkeit (siehe Abb. 4.19c), dass der Zustand des negativen Ions energetisch günstiger als der des Molekül ist. In diesem Fall beobachtet man, dass auch sehr niederenergetische Elektronen zur Bildung dieses negativen Ions führen können. Daneben gibt es immer noch den zweiten Beitrag der Bildung eines angeregten negativen Molekülions, das dann nachfolgend zerfällt in eine negativen Fragmentation oder ein freies Elektron (auto-detachment). Einige Beispiele für Anlagerungswirkungsquerschnitte sind in Abb. 4.20 und 4.21 gezeigt.



Abbildung 4.20: Wirkungsquerschnitte für die dissoziative Anlagerung.





Abbildung 4.21: Wirkungsquerschnitte für die dissoziative Anlagerung von Elektronen an  $O_2$ .

#### • Dissoziation durch Rekombination:

Bei der dissoziativen Rekombination betrachtet man folgende Reaktion, wie in Abb. 4.22 illustriert ist:

$$AB^+ + e^- \to A + B \tag{4.146}$$

Hierbei wird zunächst ein Elektrons durch ein Molekülion eingefangen. Nachdem dies eine 2-zu-1 Reaktion ist, gelangt man zwangsläufig in einen angeregten Molekülionenzustand, der nachfolgend zerfällt. Die Rate für einen solchen Prozess hängt von dem Coulombwirkungsquerschnitt ab, d.h. bei hohen Elektronenenergien ist die Wechselwirkung entsprechend geringer und die Rate der Dissoziation durch Rekombination klein.



Abbildung 4.22: Dissoziation durch Rekombination.

Bei den Zerfallskanälen existieren dann zahlreiche Möglichkeiten. Diese werden typischerweise in Ionenspeicherringen vermessen bei denen eine Elektronenwolke und eine Ionenwolke längere Zeit überlappt werden kann. Das Verzweigungsverhältnis für die Rekombination eines Acetlyenmoleküls ist zum Beispiel:

$$C_2H_2^+ + e^- \rightarrow C_2H + H + 5.8eV$$
 (50%) (4.147)

$$\rightarrow CH + CH + 1.2eV \qquad (13\%) \qquad (4.148)$$

$$\rightarrow C_2 + H + H + 0.2eV$$
 (30%) (4.149)

$$\rightarrow CH_2 + C + 2.4eV$$
 (5%) (4.150)

$$\rightarrow C_2 + H_2 + 5.1 eV$$
 (2%) (4.151)

Man erkennt, dass die CH Bindung im Acetylenmolekül am einfachsten zu brechen ist. Im Falle von Plasmen existieren allerdings auch angeregte Zustände der Reaktanden, weshalb hier die Bildung von  $C_2H +$ H und  $C_2 + H_2$  häufiger auftreten.

Betrachten wir schließlich noch den Vergleich zur Rekombination von Edelgasionen. Insbesondere bei hohen Drücken bilden sich dort Excimerionen, die dann anschließend durch Rekombination mit den Elektronen wieder zerfallen können. Die Wirkungsquerschnitte für die Excimerbildung sind:

$$\begin{array}{rcl} He^+ + He + He & \rightarrow & He_2^+ + He & (9 \cdot 10^{-32} cm^6/s) \ (4.152) \\ Ar^+ + Ar + Ar & \rightarrow & Ar_2^+ + He & (3 \cdot 10^{-31} cm^6/s) \ (4.153) \\ Xe^+ + Xe + Xe & \rightarrow & Xe_2^+ + Xe & (4 \cdot 10^{-31} cm^6/s) \ (4.154) \end{array}$$

Man erkennt, dass die Wirkungsquerschnitte für die Excimerbildung mit der Größe der Atome entsprechend zunehmen.

#### 4.2.4.3 Stoßprozesse von Molekülen untereinander

Bislang hatten wir Elektronenstoßreaktionen untersucht. Bei der Wechselwirkung von schweren Molekülen untereinander gibt es (i) den Ladungstransfer zwischen Ionen, (ii) die positive- negativ Ionenrekombination, (iii) das assoziative Attachment bei einem Ionenstoß und schließlich der Anregungstransfer bei Stößen von neutralen Molekülen untereinander. Der Energietransfer bei gleich schweren Teilchen ist dabei sehr viel effizienter als bei einem Stoß zwischen einem Molekül und einem Elektron. Die Raten können allerdings wieder ähnlich sein, da die leichteren Elektronen sich sehr viel schneller bewegen. Ob so ein Transfer stattfinden kann, kann man über das adiabatische Massey-Kriterium abschätzen (entspricht einer Unschärferelation):

$$\tau_{collision} = \frac{R_x}{v_i} \le \frac{\hbar}{e\Delta E} \tag{4.155}$$

<sup>©</sup> A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum

mit  $R_x$  dem Moleküldurchmesser,  $v_i$  der Relativgeschwindigkeit und  $\Delta E$  dem Energietransfer. Im folgenden wollen wir einige Methoden dieses Energietransfers genauer betrachten.

• Ladungstransfer

Betrachten wir zur Berechnung des Ladungstransfer die Wechselwirkung zwischen einem Ion A<sup>+</sup> und einem neutralen Atom oder Molekül B, wie in Abb. 4.23 illustriert ist. Das Coulombpotential zwischen einem Ion A<sup>+</sup> und einem Atom B im Abstand  $r_{AB}$  zueinander skaliert wie:



Abbildung 4.23: Ladungstransfer zwischen zwei Teilchen A und B.

$$V(z) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 z} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_{AB} - z|}$$
(4.156)

Die Potentialbarriere hat entsprechend Abb. 4.23 eine Höhe von  $V_{max}$ .

$$V_{max} = -\frac{e^2}{\pi\epsilon_0 r_{AB}} \tag{4.157}$$

Nähern sich die beiden Teilchen  $A^+$  und B, so lässt sich die Bindungsenergie des Elektrons im Teilchen B wie folgt beschreiben. Die Bindungsenergie eines Elektrons am Ort des Atoms B setzt sich dann aus der Ionisationsenergie von B (n sind die Quantenzahlen der angeregten Zustände in B) und der anziehenden Wechselwirkung bzgl. der Coloumbanziehung von  $A^+$  zusammen (hier wird die quantenmechanische Beschreibung im Nahfeld mit der klassischen Beschreibung im Fernfeld kombiniert).

$$E_B = -\frac{I_B}{n^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \le V_{max}$$
(4.158)

Ein Transfer kann dann stattfinden, wenn die Bindungsenergie kleiner wird im Vergleich zur Potentialbarriere  $V_{max}$ . Dies erfolgt bei einer Annäherung der beiden Teilchen auf den Abstand  $r_{AB}^{max} = \frac{3e^2n^2}{4\pi\epsilon_0 I_B}$ . Damit lässt sich ein Wirkungsquerschnitt ableiten zu:

$$\sigma_{CX}^{class} = \pi r_{AB}^2 = \frac{9e^4 n^4}{16\pi\epsilon_0^2 I_B^2} \tag{4.159}$$

oder

$$\sigma_{CX} \simeq 36\pi \left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 I_B}\right)^2 \tag{4.160}$$

Berücksichtigt man neben diesem klassischen Bild auch noch den Tunneleffekt, so bekommt man:

$$\sigma_{CX}^{tunnel} \simeq \frac{1}{I_B} \left( \frac{\pi \hbar^2}{8me} \right) \left( \ln \frac{I_B d}{\hbar} - \ln v \right)^2 \tag{4.161}$$

Bei niedrigen Energien gilt oftmals  $\sigma_{cs} = \frac{1}{2}\sigma_l$ . Der Ladungstransfer ist dann besonders effizient, wenn er zwischen gleichartigen Ionen/Atomen stattfindet, da hier die Energieniveaus im Atom und Ion nahezu identisch sind und der Überlapp der Wellenfunktionen beim Tunneln sehr groß wird. Man spricht von einem **resonanten Ladungstransfer**. Ein Beispiel für solche Reaktionswirkungsquerschnitte ist in Abb. 4.24 gezeigt. Man erkennt, dass der Wirkungsquerschnitt mit der Relativgeschwindigkeit abnimmt, wie es typisch für viele Wirkungsquerschnitte ist. Zum anderen ist auch der Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung (s) kleiner als die für den Ladungstransfer (T).

Abb. 4.25 betrachtet jetzt einen **nicht-resonanten** Ladungstransfer zwischen Stickstoff und Sauerstoffatomen gemäß:

$$N^+ + O \rightarrow N + O^+ \tag{4.162}$$

$$O^+ + N \rightarrow N^+ + O \tag{4.163}$$



Abbildung 4.24: Wirkungsquerschnitt für Ladungstransfer zwischen zwei Atomen in Abhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit ausgedrückt als Wurzel der Beschleunigungsspannung. Hier wird der Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung (s) mit dem für den Ladungstransfer (T)) verglichen. (t) beschreibt die Summe beider Wirkungsquerschnitte.

Man kann diese beiden Reaktionen zunächst betrachten aus der Sicht der Bildung eines Molkeülions NO<sup>+</sup>. Je nach Aufeinandertreffen gibt es unterschiedliche Kurven für den bindenden und nicht-bindenden Zustand je nachdem welches Ion O<sup>+</sup> oder N<sup>+</sup> beteiligt ist. Bei der Annäherung der beiden Teilchen kreuzen sich allerdings die Potentialkurven (markiert als  $R_x$  in Abb. 4.25). An dieser Stelle kann dann ein Ladungstransfer stattfinden und sich zum Beispiel N<sup>+</sup> + O in N + O<sup>+</sup> umwandeln. Man erkennt, dass sich aus energetischen Gründen die Ladung ändert und sich das energetisch günstigste Ion bildet. Hier ist der Unterschied 0.92 eV. Ein typisches Beispiel wie es in Plasmen öfters auftaucht ist die Bildung von Wasserclusterionen, die oftmals die günstigste Bildungsenergie für ein Ion besitzen. D.h. in vielen Stößen zwischen geladenen Edelgasionen und Wasserclusterionen wird die Ladung am Ende auf den Wasserclusterionen vorliegen.

• Positiv-Negativ Ionen Ladungsaustausch

Auch der Ladungsaustausch von positiven und negativen Ionen



Abbildung 4.25: Nicht-resonanter Ladungstransfer zwischen ungleichen Atomen.

Rekombination	Ratenkoeffizient $(cm^3/s)$	
$H^- + H^+ \rightarrow H + H$	$3.9 \cdot 10^{-7}$	
$O^- + O^+ \to O + O$	$2.7 \cdot 10^{-7}$	
$O^- + N^+ \rightarrow O + N$	$2.6 \cdot 10^{-7}$	
$  F^- + F^+ \rightarrow F + F$	$3 \cdot 10^{-8}$	

Tabelle 4.2: Ratenkoeffizienten für einige Rekombinationsreaktionen

(Ladungs-Rekombination) lässt sich in einem Energiediagramm auftragen ähnlich zum Ladungstransfer. Bei zwei schweren Teilchen A und B können wir die Potentialkurve auftragen, die zur Bildung des Molekülions  $AB^+$  führt, sowie die Potentialkurven für  $A^-$  und  $B^+$  sowie für  $A + B^*$ . Die Größe der Elektronenaffinität unterscheidet dabei die Energieskala bzgl.  $A + B^+$  und  $A^-$  und  $B^+$ . Bei dieser Rekombination bekommt man wieder eine 2-zu-1 Reaktion, d.h. nach der Rekombination bleibt ein angeregtes Atom übrig. In diesem Sinne ist in Abb. 4.26 noch die Potentialkurve für  $A + B^*$  eingezeichnet. Nähern sich jetzt die beiden Bestandteile  $A^-$  und  $B^+$ , so erfolgt an einem bestimmten Abstand der Kreuzungspunkt zu der Potentialkurve  $A + B^*$ . Der Ladungstransfer findet statt und die beiden Teilchen tauschen das Elektron aus und fliegen wieder auseinander. Ein paar typische Ratenkoeffizienten sind in Tab. 4.2 gelistet.

Die Wirkungsquerschnitte sind hierbei typischerweise von der Größenordnung  $\sigma = 3000 - 10000 \cdot \pi a_0^2$ . Dieser skaliert mit der kinetischen Energie und der Elektronenaffinität wie  $\sigma \propto E_{kin}^{-0.5} \epsilon_{affinity}^{-0.5}$ .



Abbildung 4.26: Rekombination positiver und negativer Ionen.

Rekombination	Aktivierungsenergie (eV)	Ratenkoeffizient $(cm^3/s)$
$O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e$	0.4	$10^{-12}$
$O_2^- + O \to O_3 + e$	-0.6	$3 \cdot 10^{-10}$

**Tabelle 4.3:** Ratenkoeffizienten und Aktivierungsenergien für einige Rekombinationsreaktionen

#### • Assoziatives Detachment

Beim so genannten assoziativen Detachment rekombinieren ein Atom und ein Ion, wobei allerdings das Elektron frei gesetzt wird. Auch hier lassen sich die Verhältnisse über den Vergleich der Potentialkurven ableiten. Zunächst betrachten wir die Bildung eines Molekülions AB<sup>-</sup>, das oberhalb des Grundzustandes des Molekül AB liegt. Dadurch ergibt sich eine Kreuzung der beiden Potentialkurven (Abb. 4.27) bei der das Elektron entfernt wird und sich ein Molekül AB bilden kann. Falls die Bildung eines Molekülions günstiger als die des Moleküls ist, muss bei dem Stoß eine Aktivierungsbarriere überwunden werden für die Bildung von AB. Ein Beispiel ist der Stoß von O<sup>-</sup> mit O<sub>2</sub> bzw. von O<sup>-</sup><sub>2</sub> und O zur Bildung von Ozon und einem Elektron, wie in Tab. 4.3 gezeigt ist:

Man erkennt, dass die Reaktion eines negativen Sauerstoffmolekülions exothermisch erfolgt und damit die Bildung von Ozon mit einem hohen Ratenkoeffizienten erfolgt im Vergleich zur Reaktion von  $O^-$  mit  $O_2$ .



Abbildung 4.27: Assoziatives Detachement.

• Penningstöße

Schließlich betrachten wir noch die Übertragung der Anregungsenergie. Hierbei kann im Ausgangskanal die Anregung übertragen werden, aber auch eine Ionisation erfolgen. Es lassen sich folgende Fälle unterschieden:

$$A + B^* \rightarrow A^+ + B + e \tag{4.164}$$

$$A + B^* \rightarrow AB^+ + e \tag{4.165}$$

$$A + B^* \rightarrow A^* + B \tag{4.166}$$

Ein typischer Fall ist die sogenannte Penningionisation (Abb. 4.28a). Hierbei wird die Anregungsenergie von Metastabilen Spezies freigesetzt wie zum Beispiel Heliumatome im Singulett oder Triplett Zustand bei denen das zweite Elektronen sich in der n = 2 Zustand befindet. Die Anregungsenergie sind hier bei 19.82 bzw. 20.6 eV, was sehr viel größer als die Ionisationsenergie von vielen anderen Teichen liegt. Der Radius dieser angeregten Atome ist sehr groß, weshalb solche Penningstöße normalerweise einen großen Wirkungsquerschnitt besitzen. Zum Beispiel:

$$He^* + Ar \to Ar^+ + e + He \qquad \sigma = 10^{-15} cm^{-2}$$
 (4.167)

Auch diese Prozesse lassen sich wieder in den Potentialdiagrammen veranschaulichen bei denen je nach energetischer Lage der Kreuzungspunkte sich unterschiedliche Endprodukte ergeben (siehe Abb. 4.28).



**Abbildung 4.28:** Anregungstransfer durch Penningstöße (a) oder durch assoziative Ionisation (b).

• Assoziative Ionisation

Bei der assoziativen Ionisation ist die potentielle Energie des Molekülions günstiger als die des Moleküls. Dementsprechend entsteht als Produkt dieses Ion, wie in Abb. 4.28b illustriert ist.

# Kapitel 5

# Niederdruckplasmen

# 5.1 DC-Plasmen

Die technisch einfachste Variante eine Entladung zu erzeugen ist das Anlegen einer Gleichspannung. Man bezeichnet diese Plasmen als DC-Entladungen oder Glimmentladungen. Dies erfordert allerdings, dass ein Gleichstrom durch die Entladung fließen kann, insbesondere durch die angrenzenden Randschichten des Plasmas sowie durch die Oberflächen des Reaktors, die zum Beispiel beschichtet sein könnten. Die Aufrechterhaltung dieses Stromes ist entscheidend für die Charakteristika einer DC-Entladung.

# 5.1.1 Zonen einer DC-Entladung

Nach ihrem äußeren Erscheinungsbild kann eine Glimmentladung zunächst in mehrere Zonen unterteilt werden, wie in Abb. 5.1 veranschaulicht ist:



Abbildung 5.1: Zonen einer DC Glimmentladung.

## • Kathoden-Glimmlicht

Der Kathodensaum oder das Kathoden-Glimmlicht wird durch Sekundärelektronen erzeugt, die an der Kathode durch die Ionen herausgeschlagen werden. Diese Elektronen werden im elektrischen Feld beschleunigt. Anfangs haben sie noch niedrige Energien und können bei Stößen mit den Gasatomen diese effektiv zum Leuchten anregen. Bei weiterer Beschleunigung sinkt der Wirkungsquerschnitt für die Anregung und ein Dunkelraum folgt.

#### • kathodischer Dunkelraum

Im kathodischen Dunkelraum werden die Elektronen stark beschleunigt und ihre Dichte ist demnach noch klein. Dieser Dunkelraum entspricht der Raumladungszone der Randschicht.

#### • negatives Glimmlicht

Die Elektronen, die in der Randschicht beschleunigt werden, können durch Gas-Stöße vervielfältigt werden. Ihr Strom und die Dichte steigen exponentiell an. Irgendwann ist der Elektronenstrom so groß, dass er effektiv zum Anregen der Neutralteilchen ausreicht und das negative Glimmlicht entsteht. Durch diese Lawine ist am Ende des kathodischen Dunkelraumes eine hohe Dichte an Elektronen entstanden, die eine negative Raumladungszone entstehen lässt. Das entsprechende elektrische Feld begrenzt dieses negative Glimmlicht zum Faraday'schen Dunkelraum hin.

## • Faraday'scher Dunkelraum

Der Faraday'sche Dunkelraum trennt das negative Glimmlicht von der positiven Säule.

#### • positive Säule

Die positive Säule stellt die Verbindung zwischen den einzelnen Kathodenschichten und der Gegenelektrode dar. Die positive Säule kann beliebig lang sein. Ihre Existenz ist für den Betrieb der Entladung nicht wesentlich.

## • anodischer Dunkelraum

Im anodischen Dunkelraum gelten die selben Bedingungen wie im kathodischen Dunkelraum. Er ist weniger stark ausgedehnt, da hier nur eine kleine Spannung abfällt. Die einzelnen Schichten einer DC-Entladung werden auch am Verlauf der Ladungsträgerdichte und des Potentials sichtbar, wie es in Abb. 5.2 dargestellt ist. Insbesondere die negative Netto-Ladungsträgerdichte am Ort des negativen Glimmlichtes erzeugt ein internes elektrische Feld, das die Elektronen aus der positiven Säule in Richtung dieses negativen Glimmlichtes beschleunigt.



**Abbildung 5.2:** Verläufe der Ladungsträgerdichte und des elektrischen Potentials entlang einer DC-Entladung.

# 5.1.2 Kennlinie einer DC-Entladung

Für den Betrieb einer Gleichspannungsentladung ist es sehr wesentlich diese mit einem Vorwiderstand R zu betreiben (siehe Abb. 5.3). Nachdem die Leitfähigkeit eines Plasmas durch die Ionisation mit zunehmender Spannung steigt, bekommen wir eine negative Widerstandskennlinie, d.h. ohne Vorwiderstand würde ein zu großer Strom nach dem Zünden des Plasmas gezogen, der das Netzgerät zerstören würde bzw. die Spannung zusammenbrechen lässt. Aus diesem Grund verwendet man den Vorwiderstand, der den Strom durch das Plasma begrenzt. Es gilt:

$$V_{\rm DC} = V_{\rm Plasma} + RI \tag{5.1}$$

Durch eine Variation des Vorwiderstandes lässt sich der Strom so einstellen um die Strom-Spannungs-Kennlinie dieser DC-Glimmentladung zu durchfahren. Dabei stellt sich eine Spannung  $V_{\text{Plasma}}$  ein, wie sie in Abb. 5.3 gezeigt ist. Man kann mehrere Regime der Entladung unterscheiden:

### • Townsendentladung:

Bei kleinen Strömen brennt die Entladung unselbstständig. Um einen höheren Strom fließen zu lassen, muss die Spannung erhöht werden, bis alle Ladungsträger abgesaugt werden. Darüber kann der Strom nicht erhöht werden. Erst wenn die Spannung bzw. die Feldstärke ausreicht, um die Ladungsträger zu vervielfältigen (gemäß dem ersten Townsend Koeffizienten  $\alpha$ ), steigt die Ladungsträgerdichte und damit der Strom weiter an.

#### • subnormale Glimmentladung:

Die Zündbedingung gemäß der Paschen-Kurve wird erreicht und die Entladung beginnt selbständig zu brennen. Dabei reduziert sich zunächst die Ausdehnung des Plasmas auf eine bestimmte Größe so dass die Stromdichte zu einer minimalen Spannung führt, die für den Betrieb der Entladung notwendig ist.

#### • normale Glimmentladung:

Eine weiter Erhöhung des Stromes führt bei gleich bleibender Stromdichte zu einer Vergrößerung des Plasmas.

#### • anomale Glimmentladung:

Ist die ganze Elektrode ausgefüllt, kann eine weitere Stromerhöhung nur noch durch eine höhere Spannung erzielt werden. Nach dem Child-Langmuir-Gesetz steigt der Strom proportional zu  $V^{3/2}$ .

## • Bogenentladung:

Wird der Strom sehr groß, heizt sich die Oberfläche stark auf und durch thermionische Emission werden neue Ladungsträger gebildet. Der Übergang zu einem Bogenplasma findet statt. Dieses Bogenplasma ist durch einen hohen Strom bei kleiner Spannung charakterisiert.

Der Übergang von der unselbständigen zur selbstständigen Entladung bzw. von der dunkeln Entladung oder Townsendentladung ohne Quasineutralität zu der Glimmentladung mit der Schichtung und einer positiven Säule in der Quasineutralität herrscht tritt ab einer bestimmten Raumladungsdichte ein. Ab dieser Ladungsträgerdichte wird das äußere Feld soweit abgeschirmt, dass sich in dem Volumen eine Randschicht und eine quasineutrale positive Säule ausbildet. Der Strom durch die Entladung bleibt konstant und ist:



**Abbildung 5.3:** Strom-Spannungs-Kennlinie einer DC-Entladung. Der Strom wird durch die Wahl des Vorwiderstandes R fest gelegt. Die Spannung des Plasmas  $V_{\text{plasma}}$  stellt sich dementsprechend ein.

$$j = j_+ + j_e$$
 (5.2)

Gemäß Abb. 5.4 gilt für die Elektronen- und Ionenströme:

$$\frac{\mathrm{d}j_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}x} = \alpha j_{\mathrm{e}} \tag{5.3}$$

$$\frac{\mathrm{d}j_+}{\mathrm{d}x} = -\alpha j_+ \tag{5.4}$$

$$j_{\rm e}(x=0) = \gamma j_+(x=0)$$
 (5.5)

mit den zusätzlichen Randbedingungen  $j_+(x = d_0) = 0$  und  $j_e(x = d_0) = j$ . Das elektrische Feld im Gaszwischenraum ist zunächst gegeben als:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = \frac{1}{\epsilon_0} e \left( n_+ - n_- \right) \tag{5.6}$$

Im Plasmavolumen einer Townsendentladung können wir zunächst die negative Ladungsträgerdichte vernachlässigen. Die Ladungsträgerdichte der Ionen ist damit  $n_+ = \frac{j}{e\mu_+E}$ . Als Lösung erhalten wir:

$$E = E_{\rm c} \sqrt{1 - \frac{x}{x_{\rm c}}} \tag{5.7}$$

<sup>©</sup> A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum

mit  $x_c = \frac{\epsilon_0 \mu_+ E_c^2}{2j}$  einem virtuellen Punkt, hinter der Anode an dem das elektrische Feld Null wäre und  $E_c$  die Feldstärke am Ort der Kathode. Eine kritische Stromdichte  $j_c$  ist jetzt erreicht, wenn dieser Punkt  $x_c$  genau an den Ort der Anode rückt:  $x_c = d_0$ . Dann gilt:

$$d_0 = \frac{\epsilon_0 \mu_+ E_c^2}{2j_c} \tag{5.8}$$

D.h. ab dieser Stromstärke beginnt der Übergang von der Townsend- zur Glimmentladung.



Abbildung 5.4: Übergang von der Townsendentladung zur Glimmentladung. Mit steigender Raumladungsdichte fällt das elektrische Feld im Gaszwischenraum immer stärker ab, bis es vollständig in der Randschicht des Plasmas abgebaut werden kann. Das Plasma unterteilt sich dann in Kathodenschicht und die quasineutrale positive Säule.

Nachdem die Glimmentladung sich gebildet hat, wird der Stromtransport durch die Kathodenrandschicht limitiert. Hierfür betrachten wir jetzt die Verhältnisse in dieser Schicht, für die wir eine Matrixschicht annehmen in denen die Ionen gemäß ihrer Beweglichkeit zur Kathode strömen. Das elektrische Feld in der Randschicht mit einer Ausdehnung d ist gegeben als:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = \frac{1}{\epsilon_0} n_+ e \tag{5.9}$$

Das Feld an der Kathode ist  $E_c$  und wird zu:

$$\frac{E_{\rm c}}{d} = \frac{1}{\epsilon_0} n_+ e \tag{5.10}$$

Der Strom an der Kathode setzt sich aus Ionenstrom und Elektronenstrom zusammen. Der Elektronenstrom allerdings wird allein durch die Sekundärelektronen gebildet. Damit bekommen wir:

$$j = j_{e} + j_{+} = j_{+} + \gamma j_{+} = (1 + \gamma)j_{+}$$
(5.11)

Wenn wir den Ionenstrom an der Kathode wieder durch die Beweglichkeit  $\mu_+$  und die Feldstärke  $E_c$  an der Kathode ausdrücken, bekommen wir:

$$j = (1+\gamma)en_{+}\mu_{+}E_{c} = (1+\gamma)\epsilon_{0}\mu_{+}\frac{E_{c}^{2}}{d}$$
(5.12)

mit  $E_c = 2\frac{V_c}{d}$  können wir die von außen angelegte Spannung  $V_c = V_{\text{plasma}}$  einsetzen. Das Feld direkt vor der Kathode ist genau doppelt so groß wie  $V_c/d$  eines leeren Gasspaltes mit konstantem E-Feld, da die Ladungsträgerdichte in der Randschicht konstant ist und das elektrische Feld linear zunehmen muss. Wir bekommen schließlich:

$$j = (1+\gamma)\epsilon_0\mu_+ 4\frac{V_c^2}{d^3}$$
(5.13)

Die Bedingungen für die angelegte Spannung an der Kathodenschicht sind vergleichbar mit dem Zündkriterium in der Paschenkurve. Der Verlust an Ladungsträgern durch den Ionenfluss muss kompensiert werden durch die Ladungsträgervervielfältigung durch die Elektronen in der Randschicht. Diese so genannte Sekundärverstärkung war gegeben als:

$$\frac{1}{1 - \gamma \left(e^{\alpha d} - 1\right)}$$

Diese Bedingung ergab eine bestimmte Randschichtspannung  $V_c$  bei der Zündung stattfand. Diese Spannung war dabei eine Funktion des Produktes pd. Nachdem die Gleichgewichtsbedingung für die Zündung einer Entladung und den Stromerhalt in der Randschicht identisch ist, erwarten wir auch für die Kathodenschichtspannung  $V_c$  eine Abhängigkeit von dem Produkt aus pd, wobei die Dicke d diesmal die Dicke der Randschicht ist. Für den Vergleich von Gl. 5.13 mit der Paschenkurve wandeln wir zunächst die rechte Seite von Gl. 5.13 in eine Funktion von pd um. Dazu betrachten wir zunächst die Druckabhängigkeit von  $\mu_+$  gemäß  $\mu_+ = \mu_+(p_0)\frac{p_0}{p}$  und teilen Gl. 5.13 durch  $p^2$ . Damit erhalten wir:

$$\frac{j}{p^2} = (1+\gamma)\epsilon_0\mu_+(p_0)p_04\frac{V_c^2}{(pd)^3}$$
(5.14)

Jetzt benötigen wir nur noch eine Beziehung zwischen  $V_c$  und der Ausdehnung der Kathodenschicht *d*. Die Sekundärverstärkung in der Randschicht muss mindestens den Ionenstrom erhalten. Dies führt zur Bedingung:

$$\alpha d = \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \tag{5.15}$$

Mit dem Zusammenhang zur Spannung  $V_{\rm c}$  über die Formulierung von  $\alpha$ 

$$\alpha = Ape^{-B\frac{p}{E}} \tag{5.16}$$

mit  $E = E_c \left(1 - \frac{z}{d}\right)$  und  $E_c = 2\frac{V_c}{d}$ . In der Randschicht ist das elektrische Feld allerdings nicht konstant, sondern erhöht sich, d.h. wir müssen über die Randschicht integrieren und bekommen:

$$\int_{0}^{d} \alpha(z) \mathrm{d}z = \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \tag{5.17}$$

bzw.

$$\int_{0}^{d} Ap e^{-Bp \frac{1}{E_{c}\left(1-\frac{z}{d}\right)}} \mathrm{d}z = \ln\left(1+\frac{1}{\gamma}\right)$$
(5.18)

Dieses Integral lässt sich nicht einfach analytisch berechnen und in die Form  $V_c = f(pd)$  bringen. Die Lösung der Abhängigkeit von  $V_c$  von  $j/p^2$  ist in Abb. 5.5 gezeigt. Man erkennt eine Kurve, die der Paschenkurve ähnlich ist. Bei kleinen Stromdichten steigt die Spannung stark an, da die Ladungsträgerdichte in der Raumladungszone zu gering wird, um eine ausreichende Vervielfältigung der Ladungsträger zu gewährleisten. Bei sehr hohen Stromdichten nehmen die Stöße derart zu, dass auch dies durch eine hohe Spannung kompensiert werden muss. Man erkennt eine ähnliche Argumentation wie bei der Paschenkurve, nur mit dem Unterschied, dass die Steuergröße hier  $j/p^2$  ist.

Bei einer Erhöhung des Stromes entlang unserer Kennlinie in Abb. 5.3 befindet man sich zunächst bei geringen Stromdichten und somit auf der linken Seite der Kurve. An dieser Stelle kann sich die Spannung reduzieren bei gleichzeitiger Erhöhung der Stromdichte. In dem Stromkreis der Gleichspannungsentladung bedeutet dies eine Kontraktion des Plasmas bei gleichzeitigem Abfall der Spannung. Der Arbeitspunkt entsprechend dem Minimum



Abbildung 5.5:  $j/p^2$ -Skalierung der Spannung einer Gleichspannungsentladung. Die Entladung reduziert automatisch die Spannung  $V_{\rm c} = V_{\rm plasma}$ durch eine Erhöhung der Stromdichte bzw. durch ein Kontraktion der Entladung.

der Kurve stellt sich ein. Dies ist der Übergang, der sich bei der subnormalen Glimmentladung einstellt.

Diese Verhalten lässt sich verallgemeinern: das so genannte **Steenbeck Minimum Power Principle** besagt, dass sich die Spannung über das Plasma immer minimal einstellt. Dies ist äquivalent zu einem Energieminimierungsprinzip. Diese Beobachtung ist zunächst nur empirisch lässt sich aber auf viele Phänomene der Plasmaphysik anwenden, wie Kontraktion von Lichtbögen, Instabilitäten etc.

Bei der normalen DC-Glimmentladung lassen sich je nach Druck der Entladung zwei Erscheinungsformen unterscheiden, den  $\alpha$  und den  $\gamma$ -Mode<sup>1</sup>. Diese Unterscheidung bezieht sich auf den wesentlichen Ionisationsmechanismus, der durch die beiden Townsendkoeffizienten charakterisiert ist.

- Bei dem α-Mode einer DC-Entladung wird die Ionisation von den beschleunigten Elektronen im Volumen getragen. Die Leuchtemission in einer Parallelplattenanordnung findet im wesentlichen homogen verteilt zwischen den Platten statt.
- Bei dem  $\gamma$ -Mode wird die Ionisation durch Sekundärelektronen an den Elektroden getragen. Diese werden durch das hohe elektrische Feld in der Randschicht in die Entladung injiziert und führen dort zu einer

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Dies ist im Unterschied zu sehen zu den Emissionsprofilen in einer Hochfrequenzentladung bei der auch zwischen einem  $\alpha$  und  $\gamma$ -Mode unterschieden wird.

starken Leuchterscheinung direkt vor den jeweiligen Elektroden. Die Leuchtemission in einer Parallelplattenanordnung ist stark inhomogen.

Bei höheren Strömen, wenn die Elektrode vollständig ausgefüllt ist, muss die Stromdichte größer werden. D.h. wir wandern auf der Kurve in Abb. 5.5 auf die rechte Seite und die Spannung erhöht sich. Dies ist der Bereich der anomalen Glimmentladung.

Die Variation von der subnormalen, normalen zur anomalen Glimmentladung sind anhand experimenteller VI-Kurven sowie Emissionsmuster in Abb. 5.6 gezeigt. Man erkennt zunächst eine Townsendentladung, die Emission ist auf die ganze Oberfläche verteilt, und die Entladung leuchtet am stärksten vor der Anode, da dort die Elektronen ihre höchste Energie erreichen haben. Die Entladung selber leuchtet sehr schwach und ist diffus. Bei dem Übergang zur Glimmentladung reduziert sich die Spannung und das Plasma zieht sich zusammen, um die kritische Stromdichte zu halten. Die Emission ist maximal im ganzen Plasmavolumen. Bei sehr hohen Strömen ist die gesamte Entladungskammer ausgefüllt, der Strom steigt wieder an, da die Spannung steigt. Jetzt ist die maximale Emission am Ort des negativen Glimmlichtes, d.h. an der Kante des Kathodenfalls.

# 5.1.3 Instabilitäten einer Entladung

Eine Gleichspannungsentladung kann instabil werden. Man unterscheidet *longitudinale* und *transversale Instabilitäten*: longitudinale Instabilitäten zeigen eine Variation der Plasmaparameter entlang des elektrischen Feldes, während transversale senkrecht zum elektrischen Feld variieren.

• Thermische Instabilität

Eine der einfachsten Instabilitäten ist die thermische Instabilität, eine transversale Instabilität, wie in Abb. 5.7 illustriert ist. Eine lokale Störung der Elektronendichte erhöht die Gastemperatur, was wiederum die Neutralgasdichte sinken lässt, da der Druck in der Entladung konstant bleibt. Daraufhin steigt aber das reduzierte E-Feld $E/n_{\rm g}$  und damit auch die Ionisation. D.h. die Elektronendichte steigt:

$$\delta n_{\rm e} \uparrow \Rightarrow \delta T_{\rm g} \uparrow \Rightarrow \delta n_{\rm g} \downarrow \Rightarrow \delta \frac{E}{n_{\rm g}} \uparrow \Rightarrow \delta n_{\rm e} \uparrow$$

Diese Instabilität tritt erst bei höheren Drücken auf, da erst dann der thermische Kontakt zwischen Elektronen und Neutralteilchen groß genug ist, so dass eine Erhöhung der Elektronendichte auch zu einer



Abbildung 5.6: Messung der  $j/p^2$ -Skalierung für eine Argon Gleichspannungsentladung bei 200 Pa. Die Falschfarbendarstellung zeigen die Ausdehnung der Entladung in dem Bereich zwischen subnormaler Entladung, normaler Entladung und anomaler Entladung - obere Reihe von oben betrachtet, untere Reihe von der Seite betrachtet (Kathode ist bei z = 0 und die Anode bei z = 1.1). Man sieht deutlich wie sich die Entladung mit zunehmendem Strom ausdehnt [31].

Erhöhung der Temperatur führt. Es bildet sich eine Filamentierung aus bei denen in dünnen Filamenten die lokale Ionisation erhöht ist und die Entladung somit kurzgeschlossen wird. Wird der Stromfluss nicht begrenzt, so kann der Übergang zu einem Bogen stattfinden. Eine Möglichkeit diese Instabilität zu unterdrücken ist die Verwendung von Helium. Helium besitzt eine gute Wärmeleitfähigkeit, so dass sich Inhomogenitäten im Temperaturprofil nicht stabil halten können.

• Anlagerungsinstabilität

In elektronegativen Plasmen können sich Anlagerungsinstabilitäten ausbilden. Hierbei führt eine Erhöhung der Elektronendichte zunächst zu einer leichten Erniedrigung des elektrischen Feldes, da die Elektronen das äußere Feld abschirmen. D.h. es gilt:



Abbildung 5.7: Die thermische Instabilität führt zu einer Filamentierung der Entladung. Eine lokale Erhöhung der Elektronendichte führt zu einer Erwärmung des Gases und damit zu einer lokalen Reduktion der Neutralgasdichte.

$$\frac{\delta n_{\rm e}}{n_{\rm e}} = -\frac{\delta E}{E} \tag{5.19}$$

Diese Erniedrigung des elektrischen Feldes reduziert auch die Elektronentemperatur und damit die Anlagerungsfrequenz. Wenn aber die Anlagerungsfrequenz sinkt, so sinkt auch der Verlust an Elektronen und die Elektronendichte kann weiter ansteigen.

$$\delta n_{\rm e} \uparrow \Rightarrow \delta E \downarrow \Rightarrow \delta T_{\rm e} \downarrow \Rightarrow \nu_{\rm attachment} \downarrow \Rightarrow \delta n_{\rm e} \uparrow$$

#### • Schichten einer Entladung, Striations

Die berühmtesten Instabilitäten einer Gleichspannungsentladung sind Schichten, die sich bilden können (Striations). Hierbei können sich Ionisationswellen oder Ionen-akustische Wellen entlang der positiven Säule einer Entladung ausbilden. Die faszinierenden Erscheinungen sind in Abb. 5.8 gezeigt. Man erkennt, dass mit Variation des Gases und dem Druck in der Entladung, sich die Existenz der Schichten und ihre Periodizität ändert.

Der Mechanismus der Striations ist in Abb. 5.9 veranschaulicht. Zunächst betrachten wir eine Störung in der Form einer Oszillation der Ionendichte. Die Variation in der Ionendichte wird wegen dem Erhalt



**Abbildung 5.8:** Longitudinale Instabilitäten einer Gleichspannungsentladung bei unterschiedlichen Drücken (p bezieht sich auf Torr) und Plasmagasen.

der Quasineutralität durch die Elektronen ausgeglichen. Allerdings ist die Oszillation in der Elektronendichte geringer, da die Elektronen sehr beweglich sind und jede Dichteerhöhung durch die ambipolare Diffusion ausgeglichen wird. Als Resultat erhalten wir eine räumlich alternierende Verteilung von positiver und negativer Raumladungsdichte.

Diese lokalen Dichten führen zu alternierenden elektrischen Feldern, die sich dem äußeren Feld überlagern. Dies führt zu Regionen mit hoher und niedriger Feldstärke. An Stellen hoher Feldstärke steigt die Ionisation und damit die lokale Elektronendichte, die die Störung noch weiter verstärkt. Es entsteht eine Instabilität mit Maxima in der Elektronendichte, die an einer größeren Emission des Plasmas an diesen Stellen sichtbar werden. Die so gebildeten Schichten in der Entladung können stehend vorliegen oder auch die Entladung entlang laufen.

# 5.1.4 Hohlkathodenplasma

Bislang hatten wir für die Plasmaerzeugung den Stromerhalt in einer Kathodenrandschicht ausgenutzt. Die Elektronen, die in der Randschicht ver-



Abbildung 5.9: Mechanismus der Bildung einer Ionisationsinstabilität als Ursache für die Schichten einer Entladung. Eine Oszillation der Ionendichte kann nicht komplett durch die Oszillation der Elektronendichte ausgeglichen werden. Als Resultat erhält man eine lokale Überhöhung der elektrischen Felder und damit eine verstärkte Ionisation an diesen Stellen.

vielfältigt wurden tragen zur Elektronendichte in der positiven Säule bei und verschwinden aus der Entladung gemäß dem Strom zur Anode. Es existieren aber Konfigurationen in denen der Elektronenfluss nicht an der gegenüberliegenden Elektrode gleich verloren gehen muss, sondern er kann durch eine zweite Randschicht mit hoher Randschichtspannung eingefangen werden. Diese Situation ist bei so genannten Hohlkathoden gegeben, die bei manchen Plasmaentladungen eine intensive Plasmaemission in Flanschen der Anlage oder Bohrungen im Werkstück sichtbar werden.



Die Verhältnisse eines Hohlkathodenplasmas erhalten wir, wenn wir anneh-

men, dass sich in der Kathode eine Vertiefung befindet mit einem Radius R, wie in Abb. 5.10 gezeigt. Die Ausdehnung der Randschicht im Verhältnis zu R ist gerade so groß, dass sich gegenüberliegende Bereiche der Randschicht nahezu überlagern können. An einer Seite der Hohlkathode entstehen zunächst durch den Ionenbeschuss Sekundärelektronen, die in der Randschicht beschleunigt werden. Dabei werden sie so schnell, dass sie die gegenüber liegende Randschicht erreichen und dort wiederum reflektiert werden. Diese Gruppe an heißen Elektronen *pendelt* sehr effizient zwischen den beiden Randschichten und bleibt gut eingeschlossen. Dies ist der wesentliche Unterschied zu einer einfachen Geometrie bei der die Elektronen nach ihrer Beschleunigung in einer Randschicht schnell wieder an der Anode verloren gehen. Auf ihrem pendelnden Weg zwischen den Elektroden geben diese heißen Elektronen die Energie über Ionisation ab. Es entsteht ein intensives Plasma. Die Elektronen, die bei der Ionisation entstehen, sind generell kalt und bilden die wesentliche Elektronendichte im Plasmavolumen.



Abbildung 5.10: Bei dem Hohlkathodeneffekt pendeln die Elektronen zwischen gegenüber liegenden Randschichten. Es bildet sich eine Gruppe an heißen Elektronen.

Ein solches Hohlkathodenplasma lässt sich durch ein einfaches globales Modell in einer radialen Geometrie beschreiben bei dem die Verluste an Ionen durch ambipolare Diffusion durch Ionisation durch die heißen Elektronen kompensiert wird:

$$-D_{\rm a}\frac{1}{r}\frac{\rm d}{{\rm d}r}\left(r\frac{{\rm d}n_+}{{\rm d}r}\right) = k_{\rm Ionisation}n_{\rm g}n_{\rm e,h}$$
(5.20)

Diese Gleichung wird durch eine Parabel gelöst. Dies ist im Unterschied zu einem einfachen Diffusionsproblem bei dem auf der linken und rechten Seite ein Abhängigkeit von der Elektronen- oder Ionendichte steht. Hier betrachten wir aber die Dichte der heißen Elektronen als räumlich konstant. Dies ist eine gute Näherung, da diese Elektronen auf Grund ihrer hohen Energie ein lange freie Weglänge haben (weshalb sie auch gut zwischen den Randschichten pendeln können). Die Parabellösung ist:

$$n_{+} = n_{\rm e,h} + n_{\rm e,0} - \frac{k_{\rm Ionisation} n_{\rm g} n_{\rm e,h}}{4D_{\rm a}} r^2$$
(5.21)

Die Ionenflüsse und Elektronenflüsse auf die Elektroden ergeben sich dann wieder aus den normalen Bilanzen am Ort R der Oberfläche:

$$\Gamma_{+}(R) = 2D_{a}\frac{n_{e,0}}{R}$$
 (5.22)

$$\Gamma_{\rm e,h}(R) = \gamma \Gamma_+(R) \tag{5.23}$$

#### 5.1.5 Magnetronplasmen

Bei einer Hohlkathodenentladung erzeugt man eine hohe Effizienz, da die Elektronen zwischen zwei Kathodenschichten hin und her pendeln. Denselben Effekt kann man auch auf einer Oberfläche erzeugen, indem man ein Magnetfeld benutzt, um die Sekundärelektronen wieder auf die Oberfläche zu führen. Man bezeichnet dies als Magnetronplasma.

#### 5.1.5.1 Elektronen-Einschluss

Bei einer sog. Magnetronentladung werden hinter einer DC-Elektrode Magneten angebracht. In diesem Magnetfeld sind die Elektronen magnetisiert und können den Feldlinien folgen. Diese Magnetisierung der Ladungsträger hängt von der freien Weglänge und der Geometrie und Stärke des Magnetfeldes ab. Die Gyrationsradien für Elektronen  $r_{\rm L,e}$  und Ionen  $r_{\rm L,i}$  sind bei typischen Werten für technische Magnetronplasmen, die mit einer DC-Spannung  $V_{\rm DC}$ betrieben werden:

$$r_{\rm L,e} = \frac{1}{B_0} \left(\frac{2mV_{\rm DC}}{e}\right)^{1/2} \approx 0.5 \ cm$$
 (5.24)

$$r_{\rm L,i} = \frac{1}{B_0} \left(\frac{2MV_{\rm DC}}{e}\right)^{1/2} \approx 1.3 \, m$$
 (5.25)

mit m und M der Elektronen- und Ionenmasse. Man erkennt, dass die Elektronen bei niedrigen Drücken gut magnetisiert werden können, während die

Ionen nicht den Feldlinien folgen können bevor sie durch Stöße wieder abgelenkt werden.



Bei geeigneter Geometrie und Magnetfeld werden die Sekundärelektronen zunächst in der Randschicht beschleunigt und können auf ihrem Gyrationspfad auf einer Elektrode hin- und her pendeln, gemäß Abb. 5.11. Dieses Pendeln der Elektronen in dem Magnetfeld ist analog zur Bewegung in einer magnetischen Flasche bei der das magnetische Moment eine Erhaltungsgröße ist. Zusätzlich zu der Pendelbewegung erfahren die Elektronen aber auch eine  $E \times B$ -Drift, wobei das statische B-Feld und das E-Feld in der Randschicht senkrecht aufeinander stehen. D.h. die Fußpunkte der Elektronen wandern auf der Oberfläche in eine definierte Richtung.

Magnetrons gibt es in unterschiedlichen Bauformen mit dem Ziel metallische oder keramischen Werkstoffe herzustellen. Die Oberfläche der Elektrode an die die Spannung angelegt wird, bezeichnet man als Target. Die Ionen aus dem Plasma sollen dieses Target zerstäuben und die abgetragenen Atome schlagen sich auf einem gegenüberliegenden Substrat ab. Durch die Magnetfeldanordnung wird eine Zone intensiven Plasmas erzeugt. An dieser Stelle ist der Abtrag der Oberfläche besonders effizient, was an einem charakteristischen Erosionsprofil sichtbar wird. Dieser so genannte *racetrack* auf der Targetoberfläche verdeutlicht den sehr inhomogenen Abtrag der Targetmaterials was gerade bei teuren Beschichtungen von Nachteil ist. Dies kann behoben werden, indem man die Magnete hinter den Elektroden beweglich gestaltet, um mit dem variablen Magnetfeld auch die Erosion über das ganze Target zu führen. Das lokalisierte Plasma eines Magnetrons bedeutet allerdings auch eine inhomogene Beschichtung auf dem Substrat oder Werkstück. Aus diesem Grund werden in der Regel die Substrate während der Beschichtung rotiert, um eine gleichmäßige Oberflächenbearbeitung zu erreichen.



Abbildung 5.11: Aufbau einer Magnetronentladung. Durch die Pendelbewegung bleiben die Elektronen sehr gut eingeschlossen und ein intensives Plasma wird erzeugt, das die Magnetfeldtopologie abbildet. An dem Ort des intensivsten Plasmas wird die Oberfläche auch stark abgetragen. (Fotos Fraunhofer FEP: zirkulares Magnetron im Betrieb, Magnetronquelle, quadratisches Magnetron.)

Die Entladung brennt besonders optimal in einer Region, die durch diejenige Feldlinie gegeben ist, deren Krümmungsradius zum Lamor-Radius in einem bestimmten Verhältnis steht. Zunächst werden die Sekundärelektronen in der Randschicht beschleunigt. Je nach dem Krümmungsradius, der an diesem Ort austretenden Feldlinien, ergibt sich ein unterschiedlicher Lamor-Radius. Ist der Krümmungsradius sehr groß, so bleibt der Lamor-Radius sehr klein.
Allerdings treffen die Feldlinien dann nicht mehr auf die Oberfläche auf und eine Pendelbewegung findet nicht statt. Ist der Krümmungsradius sehr klein, so ist der Lamor-Radius sehr groß und die Elektronen treffen nach einem Umlauf auch nicht mehr auf die Oberfläche auf. Ein Optimum wird erzielt für eine Ausdehnung des Plasmas w (entsprechend der Breite eines Ringes auf einer zylindrischen Elektrode) gemäß Abb. 5.11. Aus der Abbildung erkennen wir zunächst das gelten muss:

$$\frac{w/2}{R_c} = \sin\Theta \tag{5.26}$$

$$R_{\rm c} \approx r_{\rm L,e} + R_{\rm c} \cos \Theta$$
 (5.27)

wobei hier die Randschichtdicke s<br/> vernachlässigt wurde. Für den Grenzfall, dass  $w/2 \ll R_c$  ergibt sich:

$$w \simeq 2(2r_{\rm L,e}R_{\rm c})^{1/2}$$
 (5.28)

mit  $r_{\rm L,e}$  dem Lamor-Radius gemäß Gl. 5.24. Die Zahl an Sekundärelektronen N, die innerhalb einer Pendelbewegung erzeugt werden ergibt sich aus:

$$N = \frac{V}{\epsilon_{\text{Ionisation}}} \tag{5.29}$$

mit der mittleren Energie, die ein Elektron aufgenommen haben muss, um effektiv einmal zu ionisieren ( $\epsilon_{\text{Ionisation}} \sim 30 eV$ ). Wegen Ladungserhaltung muss die Zahl der Ionen, die Sekundärelektronen auslösen und die Zahl der Elektronen, die durch die Pendelbewegung pro Periode entstehen gleich sein. Demnach gilt:

$$1 = \gamma N \tag{5.30}$$

Der Strom über die Randschicht sei wieder durch das Child-Langmuir-Gesetz beschrieben.

Magnetron-Entladungen können sehr vielseitig eingesetzt werden, da viele Materialien in fester Form in den Plasmazustand überführt werden können. Dazu verwendet man als Target zum Beispiel ein Metall der Wahl und zerstäubt dieses mit einem Argonplasma. Die zerstäubten Atome kondensieren auf einem Werkstück und bilden dort einen metallischen Überzug. Mit dem Hinzufügen eines reaktiven Gases lassen sich auf den Substratoberflächen auch Oxide, Nitride oder Carbide herstellen. Die Eigenschaften dieser Materialsysteme hängen sehr stark von der Energie der auftreffenden Ionen sowie vom Ionen-zu-Neutralteilchen-Verhältnis im Fluss ab. Ein sehr grober Steuerparameter ist dabei die Energie pro eingebautem Teilchen in die Schicht. Hierbei sind Energien im Bereich 20 eV am günstigsten, da sie die Oberflächemobilität der Teilchen auf den Schichten erhöhen. Durch eine Veränderung des Ionen-zu-Neutralteilchen-Verhältnisses im Fluss lässt sich damit festlegen wie mobil die Spezies im Mittel auf der Oberfläche sind. Diese Einstellung des Ionen-zu-Neutralteilchen-Verhältnisses gelingt am besten durch eine Anpassung der Magnetfeld-Konfiguration. Bei einem so genannten *balanced magnetron* führen die Magnetfeldlinien auf dem Target wieder auf das Target zurück. Bei einem *unbalanced magnetron* verwendet man Magneten unterschiedlicher Stärke, wie in Abb. 5.12 illustriert. Dadurch entstehen Feldlinien, die direkt von dem Target bis zum Substrat reichen und so einen Teil des Ionenstroms zum Substrat führen. Dadurch erhöht sich das Ionen-zu-Neutralteilchen-Verhältnis sehr deutlich.



Abbildung 5.12: Balanced vs. Unbalanced Magnetron. Bei einem balanced magnetron gelangen die Magnetfeldlinien, die aus dem Target austreten wieder direkt in das Target zurück. Bei einem unbalanced magnetron verwendet man unterschiedlich starke Magnete. Dadurch erzeugt man Feldlinien die zum Teil direkt vom Target zum Substrat gelangen.

## 5.1.5.2 Hysteres beim Magnetron Sputtering

Magnetronplasmne werden zur Depoosition von anorganischen Schichten verwendet. Die Beschichtung von Oberflächen kann durch Zerstäubung eines Targets geschehen. Hierbei werden Targetatome durch auftreffende Ionen aus der Oberfläche herausgeschlagen und deponieren auf einem Substrat. Typisches Beispiel ist die Beschichtung von metallischen Filmen in einer Argon Entladung. Um die Effizienz der Entladung zu Erhöhen verwendet man eine Magnetfeldunterstützung. Hierbei sind die Elektronen magnetisiert und der 10

- -

gute Plasmaeinschluss führt zu einem intensiven Plasma und demnach zu einer effizienten Zerstäubungsrate.

Das Verfahren der Zerstäubung in Magnetronentladungen läßt sich erweitern indem man reaktive Gase dem Argonplasma zusetzt. Man spricht vom reaktiven Magnetron Zerstäuben. Typische Beispiel sind Oxide, die durch Zerstäuben eines Metallischen Targets in einer Argon Sauerstoff Atmosphäre entstehen. Bei der reaktiven Magnetronzerstäubung beobachte man allerdings eine ausgeprägte Hysterese da nicht nur das Substrat mit einer Oxidschicht belegt wird sondern auch das Target. Dieses Verhalten läßt sich auf der Basis von Bilanzgleichung herleiten. Bei der Bilanzgleichung des Targets dominiert die Zerstäubung, da die Ionenenergie der auftreffenden Ionen sehr hoch ist:

$$n_0 \frac{d\Theta_t}{dt} = \underbrace{\Gamma_r s_r (1 - \Theta_t)}_{Beschichtung \ Target} \underbrace{\Gamma_{ins} Y_{film} \Theta_t}_{(1)^*} - \underbrace{\Gamma_{ions} Y_{film} \Theta_t}_{Sputtering \ Target} = 0$$
(5.31)

Hierbei ist  $\Gamma_r$  der auftreffende Fluß an reaktive Teilchen (z.B. O-Atome) und  $\Gamma_{ions}$  der auftreffende Ionenfluß.  $n_0$  ist die Anzahl der Oberflächenplätze pro Fläche (typischerweise  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup>)  $\Theta_t$  bzw.  $\Theta_s$  sind die Sauerstoffbedeckungen von Target und Substrat.  $s_r$  ist der Haftkoeffizient der Reaktivteilchen und  $Y_{film}$  der Zerstäubungskoeffizient am Target. Der erste Term in Gl. 5.31 beschreibt die Deposition von Oxid direkt aus dem Plasma.

Bei der Bilanzgleichung des Substrates ist die Zerstäubung vernachlässigbar, da die Ionenenergie der auftreffenden Ionen sehr klein ist. Allerdings werden durch die Zerstäubung am Target. Targetatome zum Substrat transportiert. Diese Terme sind proportional zu den jeweiligen Bedeckungen auf Substrat und Target:

$$n_{0}\frac{d\Theta_{s}}{dt} = \underbrace{\Gamma_{r}s_{r}(1-\Theta_{s})}_{Beschichtung Substrat (1)^{**}} + (5.32)$$

$$- \underbrace{\Gamma_{ions}Y_{film}\Theta_{t}(1-\Theta_{s})}_{Transport Film Target \to Substrat (2)} - \underbrace{\Gamma_{ions}Y_{metall}(1-\Theta_{t})(\Theta_{s})}_{Transport Metall Target \to Substrat (3)}$$

hier ist  $Y_{metall}$  die Zerstäubungsausbeute der Metallatome auf dem Substrat. Aus diesen beiden Gleichungen läßt sich der Verbrauch des Quellgases ableiten zu:



**Abbildung 5.13:** Teilchenflüsse zwischen Target und Substrat beim Magnetron Sputtering.

$$\frac{dN_r}{dt} = \Gamma_r s_r \left[ \underbrace{(1 - \Theta_t) A_{Target}}_{Proze\beta \ (1)^*} + \underbrace{(1 - \Theta_s) A_{Substrat}}_{Proze\beta \ (1)^{**}} \right]$$
(5.33)

Der Verbrauch an Reaktivteilchen wird durch diese Gleichung beschrieben. Die Zerstäubungsausbeute von Metallatomen am Target ist:

$$\Gamma_{sputtering Metall} = \Gamma_i \left[ Y_{Metall} (1 - \Theta_t) + Y_{film} \Theta_t \right]$$
(5.34)

Um eine bestimmte Zusammensetzung eines Filmes zu erhalten, muss die Ausbeute an Zerstäubten Metallatomen und der Verbrauch an Reaktivteilchen in einem festen Verhältnis zueinander stehen. Allerdings regelt man zunächst nicht den Partialdruck in der Kammer sondern eher den Fluß, der in die Kammer eingelassen wird.

$$\Phi_{IN} = \Phi_{pump} + \Phi_{Target} + \Phi_{Substrat} \tag{5.35}$$

Der Partialdruck stellt sich dann ein aus den Verlusten zur Oberfläche und zur Pumpe. Trägt man jetzt die Zerstäubungsrate  $\Gamma_{sputtering}$  als Funktion des verrauchten Reaktivgases  $\frac{dn_r}{dt}$  dar, so erhält man Abb. 5.14 (die Kurve wird mit wachsender Bedeckung  $\Theta_t$  durchlaufen).

Man erkennt, daß bei kleinem Reaktivgasverbrauch, die Zerstäubungsausbeute an Metall hoch ist und das Target im sogenannten metallischen Mode betrieben wird. Bei hohen Reaktivgasverbrauch, ist die Metallzerstäubungsrate klein und das Target ist im beschichteten Mode



Abbildung 5.14: Hysterese beim Magnetron Sputtering: bei einer Variation der zugeführten Reaktivgasmenge  $\Phi_{IN}$  bekommt man eine nicht-lineare Abhängigkeit des Reaktivgasverbrauchs  $\frac{dN_r}{dt}$  von der Oberflächenbedeckung. Die Entladung springt bei einer Erhöhung von  $\Phi_{IN}$  direkt von A nach B, bzw. bei einer Erniedrigung von  $\Phi_{IN}$  direkt von C nach D.

(oftmals als Oxid-Mode bezeichnet, da Oxide eine häufige Anwendung von reaktiver Magnetron Zerstäubung ist).

Im mittleren Bereich ist die Entladung allerdings bistabil und springt spontan direkt vom metallischen in den oxidischen Mode über (A nach B) bzw. vom oxidischen in den metallischen (C nach D). Woran liegt das?

Betrachten wir dazu folgendes Experiment. Mit einem externen Flowcontroller erhöhen wir langsam die Zufuhr von Reaktivgas  $\Phi_{IN}$ . Damit steigt die Bedeckung  $\Theta_t$  und der Verbrauch an Reaktivgas durch die Oberflächenprozesse. Irgendwann erreichen wir Punkt A. Bei einer weiteren Erhöhung von  $\Phi_{IN}$  verringert sich jetzt aber der Reaktivgasverbrauch  $\frac{dn_r}{dt}$ , obwohl die Bedeckung  $\Theta_t$  weiter steigt! Nachdem die Oberflächenverluste gemäß  $\frac{dn_r}{dt}$  kleiner werden, steigt der Partialdruck  $p_{Reaktivgas}$  weiter an, was zu einem höheren Fluß  $\Gamma_r$ führt und damit zu einer weiteren Erhöhung von  $\Theta_r$ . D.h. es entsteht ein runaway-Effekt bis endlich Punkt B erreicht ist. Aus einer ähnlichen Argumentation kann man ableiten, daß man bei einer Verringerung des eingestellten Flußes  $\Phi_{IN}$  von Punkt C und spontan zu Punkt D gelangt. Diese Hysterese entsteht, da man zwar den Fluß  $\Phi_{IN}$  kontrolliert nicht aber den Partialdruck  $p_{Reaktivgas}$ , der für die Bedeckung wesentlich ist!

Dies läßt sich nur erreichen, wenn man den Partialdruck  $p_{Reaktivgas}$  in dem Plasma *aktiv* kontrolliert. Oftmals wird eine Messgröße für den Partialdruck an Reaktivteilchen (z.B. Emissionslinie von O Atomen) verwendet, um den Gasflussregler nach zu regeln. Dies erlaubt einen stabilen Betrieb der Entladung in dem Übergangsbereich AC. Durch diese Kontrolle kann man eine beliebige Bedeckung an dem Magnetrontarget einstellen und kontrolliert damit gleichzeitig die Stöchiometrie der deponierten Filme, die eine direkte Abbildung der Zusammensetzung des Targets sind.

Die Morphologie vieler anorganischer Materialien, die mittels Magnetronzerstäubung hergestellt werden hängen vom Druck und der Substrattemperatur ab. Mit Variation des Druckes ändert sich die Ionenenergieverteilung der auftreffenden Ionen. Zum einen sinkt die Randschichtspannung und die Stöße der Ionen in der Randschicht führen zu einer kleineren mittleren Ionenenergie. Entsprechend dem Eintrag von Ionenbombardement und Substrattemperatur ergibt sich eine unterschiedliche Mikrostruktur, die von komplett amorph bis zu polykristallin reicht, wie im sog. Thornton-Diagramm in Abb. 5.15 veranschaulicht. Die einzelnen Phasengrenzen zeigen, daß eine niedrigere Substrattemperatur teils durch eine Erhöhung des Ionenbombardements kompensiert wird. D.h. die Kristallinität eines Materials kann selbst bei geringerer Substrattemperatur erreicht werden, wenn das Ionenbombardement nur genügend zum Filmwachstum beiträgt. Der Steuerparameter ist hier die dissipierte Energie pro eingebautem Atom in die Schicht. Wenn wir annehmen das alle Ionen mit dem Fluss  $\Gamma_{Ionen}$  und Energie  $E_{Ionen}$  zum Schichtwachstum beitragen, sowie der Fluss an Neutralen Teilchen  $\Gamma_{Neutrale}$ , so bekommen wir als charakteristische Energie pro eingebautem Teilchen  $E_{dissipated}$ :

$$E_{dissipated} = \frac{\Gamma_{Ionen} E_{Ionen}}{\Gamma_{Ionen} + \Gamma_{Neutrale}}$$
(5.36)

Man sieht, dass man bei signifikantem Ionenfluss im Vergleich zum Neutralenfluss hohe Werte für  $E_{dissipated}$  erreichen kann. Bei der Betrachtung der Morphologie der entstehenden Schichten, lassen sich 4 Bereiche unterscheiden:

### • I

Der Film zeigt eine Säulenwachstum mit einer relativ porösen Struktur. Bei den geringen Substrattemperaturen lassen sich die Porositäten nicht auffüllen.

• II

Der Film zeigt immer noch Säulenwachstum, aber die Porosität nimmt stark ab, da jetzt die Oberflächendiffusion ausreicht um die Hohlräume zu füllen. Die Oberfläche ist durch das Ionenbombardement relativ glatt. Diese Filme sind für viele Anwendungen geeignet.

• III

Die Diffusion wird so stark, dass sich kristalline Säulen bilden. Die Oberflächen werden rauer, da die Kristallinität des Materials überwiegt.

• IV

Die Diffusion wird so stark, dass sich ein polykristallines Material mit entsprechend kompakter Struktur und rauer Oberfläche bildet.



Abbildung 5.15: Thornton-Diagramm.

## 5.1.5.3 Deposition von isolierenden Schichten Bipolar-Sputtering, Dual Magnetron Sputtering, Dual Anode Sputtering

Bei der Herstellung von Oxiden und Nitriden mittels Magnetronplasmen erzeugt man elektrisch isolierende Beschichtungen auf den Oberflächen des Substrates und den Kammerwänden. Damit wird der Stromfluss in dem DC-Plasma behindert und die Effizienz sinkt mit zunehmender Prozessdauer. Man spricht von dem Problem der *verschwindenden Anode*. Durch die isolierenden Schichten entsteht eine Aufladung der Oberflächen, die im schlimmsten Fall zu der Entstehung von Kurzschlussbögen (arcing) zwischen Oberfläche und Plasma oder zwischen Oberseite der Isolationsschicht und der darunter liegenden leitenden Elektrode führt. Ein Ausweg wären Hochfrequenzplasmen bzw. RF-Magnetrons mit einer kapazitiven Kopplung und einem verschwindenden Nettostrom zur Oberfläche. Bei dieser Konfiguration wird aber durch den Verschiebungsstrom geheizt und der Pendeleffekt der Elektronen in der magnetischen Flasche nicht mehr ausgenutzt. In diesem Sinne ist ein RF-Magnetron konzeptionell unsinnig. In Abgrenzung zu dem Magnetroneffekt wäre die bessere Formulierung eigentlich ein RF-Plasma bei dem der Einschluss durch ein zusätzliches Magnetfeld unterstützt wird<sup>2</sup>. Allerdings existiert noch ein weiterer Grund der Hochfrequenz-Magnetrons ungünstig erscheinen lässt, da die technische Realisierung eines Plasma bei hoher Leistungsdichte mit einer Gleichspannungsversorgung wesentlich einfacher und kostengünstiger ist. Aus diesem Grund existieren mehrere Schemata, um trotz DC-Plasmen den Aufladungseffekten entgegenzuwirken.

• Bipolar Sputtering

Bei dem so genannten Bipolar Sputtering wird die Polarität des Netzteils für kurze Zeit invertiert (deshalb Bipolar), wie in Abb. 5.16 illustriert. In dieser Phase werden Elektronen aus dem Plasma aufgesammelt. Dies geschieht direkt auf der Kathode. Über die Einstellung des entsprechenden Duty-Cycles lässt sich so Ladungserhaltung für das Plasma erreichen. Durch die hohen Randschichtspannungen an der Kathode wird diese Oberfläche immer sauber gehalten und behält seine metallische Leitfähigkeit.

• Dual Magnetron Sputtering

Beim Bipolar Sputtering muss die zeitliche Struktur der Pulsung genau gewählt werden damit sich nicht über die Zeit eine langsame Aufladung der Oberflächen einstellt. Dies lässt sich vermeiden, wenn man zwei Magnetrons verwendet, die im Wechsel mit einer positiven bzw. negativen Spannung angesteuert werden (siehe Abb. 5.17). Damit wechseln sich Kathode und Anode jeweils ab. In der kathodischen Phase wird eine etwaige isolierende Beschichtung auf der Anode wieder entfernt. Diese Entladungen sind räumlich ausgedehnt. Allerdings werden damit oftmals große Glassubstrate beschichtet, die unter den Magnetrons entlang gefahren werden, um eine gleichmäßige Schichtdicke zu erreichen.

• Dual Anode Magnetron Sputtering

 $<sup>^2{\</sup>rm Ein}$  praktisches Beispiel wären MERIE-Plasmen (magnetically enhanced reactive ion etching) bei denen ein Magnetfeld parallel zur Oberfläche den Verlust an Elektronen reduziert



Abbildung 5.16: Beim Bipolar-Sputtering wird die Polarität an der Kathode für kurze Zeit invertiert, um gezielt Elektronen anzusammeln.

Schließlich ist es noch möglich nur die Anode selbst wahlweise mit einer negativen oder positiven Spannung zu beaufschlagen. Durch das Umschalten zwischen zwei Anoden lässt ich jeweils diejenige mit der negativsten Spannung frei sputtern (siehe Abb. 5.18). Dies gelingt zum Beispiel mit der Überlagerung eines AC-Signals auf eine Doppelanode so dass beide Anoden wahlweise negativer als das DC-Potential werden und damit Teil der Kathode werden, die effektiv zerstäubt wird.

Die genannten Verfahren können nur funktionieren, wenn die Kathodenoberfläche nicht auch noch mit einer isolierenden Schicht bedeckt würde. Dies ist der Fall bei der so genannten **Targetvergiftung**. D.h. bei einem reaktiven Plasmaprozess (Zugabe von  $O_2$ ,  $N_2$  zu dem Argonplasma) kann das Reaktivgas auch an dem Target selbst reagieren. Falls dies geschieht, so schlägt die Oberfläche in einen oxidierten Modus um, und kann dadurch schlechter zerstäubt werden. Damit verschwindet die Senke für die Reaktivteilchen und der Partialdruck steigt weiter an. Diese Situation ist instabil und der Prozess kann in Abhängigkeit vom Reaktivteilchenangebot nur in zwei stark unterschiedlichen Modi gefahren werden: dem metallischen Modus mit hoher Zerstäubungsrate und dem oxidischen Modus mit sehr geringer Zerstäubungsrate. Das Anfahren eines Zwischenzustandes ist ohne aktive Regelung nicht möglich. Bei einer Variation der Reaktivgaszufuhr werden beide Regime nicht gleichmäßig erreicht, sondern es bildet sich eine Hysterese aus.



**Abbildung 5.17:** Dual-Magnetron Sputtering (Fotos Fraunhofer FEP). Durch eine abwechselnde Beschaltung als Kathode und Anode, werden die Oberflächen des Targets immer metallisch sauber gehalten.

## 5.1.5.4 High Power Pulsed Magnetron Sputtering (HPPMS)

Wie eingangs erwähnt ist eine Kontrolle der Schichteigenschaften durch eine Kontrolle der Ionenenergien möglich. Eine ultimative Kontrolle erfordert aber voll ionisierte Plasmen, da nur geladenen Teilchen durch das Anlegen von elektrischen und magnetischen Feldern in ihrer Energie manipuliert werden können. Genau dies wird mittels so genannter HPPMS-Plasmen erreicht (HPPMS - High Power Pulsed Magnetron Sputtering).

Dabei wird für kurze Zeit( $\approx 100 \ \mu s$ ) ein Puls mit hoher Spannung (1..4 kV) an das Target angelegt. Die Netzgeräte sind so ausgelegt, dass sie in dieser Zeit auch einen hohen Strom liefern können (bis 1000 A). D.h. in dieser kurzen Phase des Plasmapulses werden Leistungen im Bereich MW umgesetzt. Bei einem kontinuierlichen Betrieb würde die Anlage und die Substrate dabei thermisch zerstört. Aus diesem Grund werden diese Entladungen nur gepulst betrieben mit einem Duty-Cycle von 1 % und einer Pulsfrequenz im Bereich  $\approx 100 \text{ Hz}^3$ .

Die Entwicklung des HPPMS-Plasma erzeugt einige Besonderheiten, wie in

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Ein aktueller Review zu HIPIMS findet man in J.T. Gudmundsson "High power impulse magnetron sputtering discharge", Journal of Vacuum Science & Technology A 30 (2012) 030801



Abbildung 5.18: Dual Anode Magnetron Sputtering.

Abb. 5.19 illustriert ist. Mit dem Einschalten des Plasmas wird zunächst ein nahezu voll ionisiertes Argonplasma erzeugt und damit ein hoher Ionenstrom zur Targetoberfläche. Dies wiederum bedingt einen hohen Abtrag der Metallatome, die in dem hoch dichten Plasma vor der Oberfläche effektiv ionisiert werden. Diese Metallatome können ihrerseits wieder zur Targetoberfläche gelangen und dort zerstäuben. Hier liegt ein Lawineneffekt verborgen, da die Ausbeute für Selbstzerstäubung (d.h. Metall zerstäubt Metall) größer als eins werden kann in Abhängigkeit von dem Metall und der Ionenenergie. Als Resultat vervielfältigt sich die Dichte an Metallatomen und verdrängt durch die hohe Dichte, die sich aufbaut die Argonionen (rarefaction). Nachdem die Ionisationsenergie der Metallatome in der Regel sehr viel kleiner als die der Edelgasatome ist, entsteht somit ein sehr intensives reines Metallplasma, das vollständig ionisiert ist. Dieser Übergang zur Selbstzerstäubung geschieht nicht instantan mit Einschalten des Pulses, sondern muss sich erst entwickeln, was man an einem zeitverzögerten Anstieg des Stromes ablesen  $kann^4$ .

Im folgenden wollen wir einige Eigenschaften der HiPIMS Plasmen skizzieren:

• Pulslänge und Duty Cylce: Der Duty cycle ist in der Regel 11% um

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Ein aktuelles Tutorium zum reaktiven Magnetron Sputtern findet man in A. Anders Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS)"; Journal of Applied Physics 121, 171101 (2017)



**Abbildung 5.19:** Bei einem High Power Pulsed Magnetron Sputtering (HPPMS) Prozess wird von einem Netzteil eine hohe Leistung zur Verfügung gestellt. In dem Plasmapuls selber bildet sich durch Selbstzerstäubung ein voll ionisiertes Metallplasma aus.

die thermische Belastung des Targets gering zu halten. Die Pulslängen ca. 100  $\mu$ s. Nach ca. 50  $\mu$ s findet der Umschlag von einem Argon- in ein Metallplasma statt.

- Gasverarmung: Durch die intensive Zerstäubung, verdrängen die Metallatome nach ca. 40  $\mu$ s die Argonatome vor dem Target. Nachdem die Ionisationsenergie von Metallen in der Regel kleiner als die von Argon sind, entsteht ein Metallplasma.
- Ionisationsgrad, Leistungsdichten: HiPIMS Plasmen benötigen Leistungen im Bereich von kW/cm<sup>2</sup> Targetfläche oder Stromdichten im Bereich ¿1 A/cm<sup>2</sup>. Dabei entsteht dann ein Ionisationsgrad von 50% und größer.
- Strom/Spannungskennlinien: Viele Netzgeräte erzeugen zunächst einen rechteckigen Spannungspuls. Geregelt wird die Spannung oder die Leistung über eine gleichzeitige Strommessung. Bei dem Stromverlauf

sieht man entweder ein kontinuierlichen Anstieg bis zu einem Plateau, oder einen kontinuierlichen Anstieg bis zum Ende des Pulses, wenn die Selbstzerstäubung sehr hoch ist.

- Returneffekt: Vor dem Target im Bereich des magnetischen Einschlusses existiert ein elektrisches Feld in Richtung des Targets. Falls die Energie der Ionen zu gering ist, können sie diese Region in Richtung Substrat nicht verlassen und kehren zum Target zurück (return effect). D.h. der hohe Ionisationsgrad kann nur zum Teil genutzt werden. Normiert man die Beschichtung auf die mittlere (über die Zeit integriert) Leistung, ist die Wachstumsrate bei HiPIMS bis nur noch 30% der von DCMS Plasmen.
- Instabilitäten, Strukturbildung: Durch die hohen Dichten und Gradienten bilden sich Wellen und Instabilitäten. Prominent sind hier die "Spokes" meit einer Dispersion von Gradientenwellen, die typischerweise mit 10 km/s entlang des Sputtergrabens rotieren. Deren Geschwindigkeit ist größer als die der Ionen mit 1 km/s und kleiner als die der Elektronen in der ExB Bewegung mit ca. 100 km/s. Diese Wellen erzeugen azimuthale elektrische Felder, die den Transport vom Target zum Substrat verstärken.

# 5.2 Kapazitiv gekoppelte Plasmen (CCP)

# 5.2.1 Strom-Spannungs-Charakteristik

Bei einer DC-Entladung ist die Leistungseinkopplung an den ohmschen DC-Strom gebunden, der zwischen den Parallelplatten fließt. Betreibt man dieses System mit Wechselstrom können sehr viel höhere Ladungsträgerdichten erreicht werden, da das Plasma durch den **Verschiebungsstrom** geheizt wird und der ohmsche Strom nur einen sehr kleinen Anteil darstellt. Die Wechselspannung verschiebt das Plasmavolumen zwischen den Elektroden hin und her und treibt diesen Verschiebungsstrom durch die Randschichten mit den Ausdehnungen  $s_a$  und  $s_b$ , wie in Abb. 5.20 illustriert ist. Man spricht von einer **kapazitiven Kopplung (CCP capacitively coupled plasma)**.



Abbildung 5.20: Modell einer kapazitiv gekoppelten RF-Entladung.

Die Bedingungen für Hochfrequenzplasmen bezüglich Abmessungen und Frequenzen lassen sich wie folgt definieren:

• Ionen sehen nur das zeitlich gemittelte E-Feld

Falls die Plasmafrequenz der Ionen  $\omega_{\rm pi}$  sehr viel kleiner als die anregende Hochfrequenz  $\omega_{\rm rf}$  ist, so sehen die Ionen nur die zeitlich gemittelten elektrischen Felder. Es muss gelten:

$$\omega_{\rm pi} \ll \omega_{\rm rf} \tag{5.37}$$

• Elektronen sehen direkt das E-Feld

Nachdem die Plasmafrequenz der Elektronen  $\omega_{pe}$  sehr viel größer als die anregende Frequenz ist, können die Elektronen den elektrischen Feldern folgen und geheizt werden. Dies ist erfüllt für:

$$\omega_{\rm pe}^2 \gg \omega_{\rm rf}^2 \left(1 + \frac{\nu_{\rm m}^2}{\omega_{\rm rf}^2}\right)^{1/2} \tag{5.38}$$

• verschwindende Elektronendichte in der Randschicht

Bei den betrachteten hohen Spannungen sind die Ausdehnungen der Randschichten signifikant. In erster Näherung können wir die Elektronendichte in der Randschicht zu Null annehmen, falls gilt:

$$\lambda_{\rm D} \ll s \tag{5.39}$$

• keine stehenden Wellen-Effekte

Schließlich wollen wir die Betrachtung zunächst auf kleinere CCP beschränken in denen noch keine stehenden Wellen gebildet werden können. D.h. es muss gelten:

$$\lambda_{\rm rf} \gg d$$
 (5.40)

Bei typischen Plasmadichten im Bereich  $n_{\rm e} \simeq 10^{10}$  cm<sup>-3</sup> ergibt dies Frequenzen im Bereich MHz. Oftmals verwendet man als HF-Frequenz 13.56 MHz, nachdem diese Frequenz für den technischen Gebrauch freigegeben ist. Diese Freigabe kann aber von Plasmen nicht notwendigerweise erfüllt werden. Wegen der Nichtlinearität der Randschicht (siehe stochastische Heizung), werden auch höhere Harmonische angeregt, die dann nicht mehr in das freigegebene Frequenzband fallen. Aus diesem Grund ist es immer notwendig einen Reaktor für ein Hochfrequenzplasma gut gegen ausgestreute HF-Leistung abzuschirmen.

#### Animation

RF Plasma.

1d3v PIC Simulation eines Hochfrequenzplasmas.

Raumladungszone berechnet sich zu:



Der Verlauf der Spannung in einem symmetrischen Hochfrequenzplasma mit gleich großen Elektrodenflächen ist in Abb. 5.21 gezeigt. Eine Elektrode bezeichnet man als getrieben, da dort die Spannung sinusförmig zwischen  $\pm V_0$ oszilliert. Die andere Elektrode ist geerdet. Falls die Spannung Null ist, so haben wir vor beiden Elektroden einen kleinen Spannungsabfall bezüglich des positiven Plasmapotentials. Falls die Spannung negativ wird  $(-V_0)$  so haben wir den Potentialverlauf mit einer großen Randschicht vor der getriebenen Elektrode. Falls die Spannung aber positiv wird, so dreht sich das Bild um, und der große Spannungsabfall findet vor der geerdeten Elektrode statt. Die Randschichtspannung ist auch ein Maß für den Ionenbeschuss der Oberflächen und so werden bei einer symmetrischen Anordnung beide Elektrodenoberflächen gleichermaßen dem Ionenbombardement ausgesetzt. Zur Beschreibung der Spannungscharakteristika einer Hochfrequenz-Entladung gehen wir von dem einfachsten Randschicht-Modell, einer Matrixschicht, aus. Die Vorzeichen aller Spannungen und Ströme beziehen sich auf die Richtungen wie sie in Abb. 5.20 eingezeichnet sind. Das Feld in der

$$\nabla E = \frac{e}{\epsilon_0} n \tag{5.41}$$

$$E(x,t) = \frac{en}{\epsilon_0} \left[ x - s_{\mathbf{a}}(t) \right]$$
(5.42)

Der Verschiebungsstrom, der durch die Oszillation der Randschicht zwischen der Elektrode  $\mathbf{a}$  und dem Plasma entsteht (siehe Abb. 5.20), ist gegeben durch:

$$I_{\rm a} = \epsilon_0 A \frac{\partial E}{\partial t} = -enA \frac{\partial s_{\rm a}}{\partial t} \tag{5.43}$$

<sup>©</sup> A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum



Abbildung 5.21: Spannungsverläufe zwischen Plasma und Oberfläche sowie zwischen den Elektroden (links). Potentialverlauf in einer symmetrischen Anordnung (rechts). Dabei ist  $V_{ab} = V_a - V_b$ .

mit A der Fläche der Elektrode a. Dieser Verschiebungsstrom muss gleich dem RF-Strom im äußeren Stromkreis sein:

$$I_{\rm a} = I_{\rm rf} \cos \omega t \tag{5.44}$$

Daraus folgt, dass sich die Dicke der Randschicht durch Integration von Gl. 5.43 ergibt zu:

$$s_{\rm a}(t) = -\underbrace{\frac{I_{\rm rf}}{en\omega A}}_{s_0} \sin \omega t + \bar{s}$$
(5.45)

Hier ist  $\bar{s}$  die Integrations-Konstante. Die Spannung über die Randschicht **a** aus Gl. 5.42 ist gemäß  $V_{\rm a} = \int_0^{s_{\rm a}} E dx$ :

$$V_{\rm a} = \frac{e}{\epsilon_0} n \frac{1}{2} s_{\rm a}^2(t) \tag{5.46}$$

Mit Einsetzen von  $s_{a}(t)$  bekommt man:

$$V_a = \frac{1}{2} \frac{en}{\epsilon_0} (\bar{s}^2 + \frac{1}{2} s_0^2 - 2\bar{s}s_0 \sin \omega t - \frac{1}{2} s_0^2 \cos 2\omega t)$$
(5.47)

Analog dazu ist der Verschiebungsstrom an der Elektrode b<br/> mit der FlächeB:

$$I_{\rm b} = -enB\frac{\partial s_{\rm b}}{\partial t} \tag{5.48}$$

Nachdem der Strom in der Ladung enthalten ist, muss gemäß unserer Pfeilrichtungen für die Ströme in Abb. 5.20 gelten  $I_{\rm a} = -I_{\rm b}$ . Damit bekommt man:

$$I_{\rm a} + I_{\rm b} = 0 = -en\frac{\rm d}{{\rm d}t}(As_{\rm a} + Bs_{\rm b}) = 0$$
 (5.49)

Die Größe  $As_a + Bs_b$  entspricht dem gesamten Volumen der Randschichten und ist damit proportional zur gesamten Nettoladung in der Parallelplattenanordnung. Diese Gesamtladung bleibt erhalten, was eine äquivalente Formulierung der Stromerhaltung ist.

Im Folgenden wollen wir den einfachen Fall einer symmetrischen Entladung betrachten bei der die Elektrodenflächen A und B gleich sind. Für diesen Fall muss gelten:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(s_{\mathrm{a}}+s_{\mathrm{b}})=0\tag{5.50}$$

D.h. die Ausdehnung des Plasmavolumens (Plattenabstand- $(s_a + s_b)$ ) ändert sich nicht, sondern oszilliert in seiner Position während des RF-Zyklus zwischen den Elektroden hin und her. Die Lösung für  $s_a$  muss bei einer symmetrischen Entladung damit invers zu der Lösung für  $s_b$  sein, damit die Summe konstant bleibt. D.h. es gilt:

$$s_{\rm b}(t) = \underbrace{\frac{I_{\rm rf}}{en\omega A}}_{s_0} \sin \omega t + \bar{s} \tag{5.51}$$

und  $s_{\rm a} + s_{\rm b} = 2\bar{s}$ . Die Spannung über die Randschicht **b** ist:

$$V_{\rm b} = \frac{1}{2} \frac{en}{\epsilon_0} (\bar{s}^2 + \frac{1}{2} s_0^2 + 2\bar{s}s_0 \sin \omega t - \frac{1}{2} s_0^2 \cos 2\omega t)$$
(5.52)

Gemäß unserer Konvention der Spannungen über die Randschichten setzt sich die äußere Spannung  $V_{\rm rf}$  aus den Spannungen über die Randschichten zusammen:

$$V_{\rm rf} = V_{\rm ab} = V_{\rm a} - V_{\rm b}$$
 (5.53)

Dies ergibt:

$$V_{\rm rf} = \frac{2e}{\epsilon_0} n\bar{s} \frac{I_{\rm rf}}{en\omega A} \sin \omega t \tag{5.54}$$

Man erkennt, dass die Spannung um 90 ° phasenverschoben zu dem Strom  $(I = I_{\rm rf} \cos \omega t)$  oszilliert. Dies ist ein Resultat der Tatsache, dass die Spannung eine Kapazität, die Randschicht, treibt.

Bislang wurde die Integrationskonstante  $\bar{s}$  noch nicht spezifiziert. Diese erhält man aus der Bedingung, dass der Elektronenfluss zu einer Oberfläche den Bohmfluss der Ionen kompensieren muss. Dies kann man für den Fall der Matrixschicht nur erreichen, wenn man annimmt, dass während eines RF-Zyklus die Schicht kurzzeitig kollabiert ( $s_a(t) = 0$ ). D.h. nach Gl. 5.45 muss gelten:

$$0 = -s_0 + \bar{s} \tag{5.55}$$

Daraus wird ersichtlich, dass die Größe  $\bar{s}$  der *mittleren* Randschichtdicke entspricht. Mit dieser Randbedingung ergibt sich der Spannungsabfall über eine Randschicht zu:

$$V_{\rm a} = \frac{e}{2\epsilon_0} n s_0^2 (1 - \sin \omega t)^2 = \frac{1}{2\epsilon_0} \frac{I_{\rm rf}^2}{e n A^2} \frac{1}{\omega^2} (1 - \sin \omega t)^2$$
(5.56)

Damit ergibt sich als Zusammenhang zwischen RF-Strom und RF-Spannung:

$$V_{\rm rf} = \frac{2e}{\epsilon_0} n \left(\frac{I_{\rm rf}}{e n \omega A}\right)^2 \sin \omega t \tag{5.57}$$

Der Verlauf der einzelnen Anteile an der Spannung ist in Abb. 5.21 gezeigt. Man erkennt, dass die Randschichtspannungen vor den Elektroden über lange Zeiten innerhalb des RF-Zyklus klein sind. Die Randschichtspannung ist dazwischen abwechselnd an der Elektrode a und danach an b groß. Im äußeren Stromkreis folgt die Spannung allerdings wieder einem einfachen Gesetz  $V_{\rm rf} \propto \sin \omega t$ .

Abb. 5.21 zeigt zudem die räumliche Verteilung des Potentials unter der Annahme, dass die Elektrode b geerdet sei, und eine Wechselspannung an Elektrode a angelegt wird. Dieser Verlauf lässt sich einfach verstehen, wenn man sich verdeutlicht dass das *Potential des Plasmas immer das positivste in dem System Elektrode-Plasma-Elektrode sein muss.* Wäre dies nicht der Fall, so könnten die Elektronen das Plasma einfach verlassen<sup>5</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Nur in wenigen Fällen gilt diese Regel nicht. So entsteht bei Wasserstoffplasmen für eine kurze Zeitspanne im RF-Zyklus eine sog. **Feldumkehr**, bei der das elektrisch Feld nicht mehr in Richtung Plasmavolumen zeigt. Dadurch wird der Elektronenstrom aus dem

In der positiven Halbwelle der Spannungsquelle folgt das Plasmapotential dem Potential von Elektrode a, um immer positiver als die äußeren Potentiale zu bleiben. Die Potentialdifferenz fällt vor der Elektrode b ab. In der negativen Halbwelle bildet sich die Randschicht vor der Elektrode a aus, während die Randschichtspannung an der Elektrode b gering bleibt.

Die Ionenenergieverteilung der Ionen, die auf die Oberflächen treffen in einer symmetrischen RF-Entladung ergibt sich aus der Statistik über die Zeitspannen in der die Randschichtspannung bestimmte Werte annimmt. Aus Abb. 5.21 ersieht man, dass die Anzahl der Ionen, die bei niedrigeren Randschichtspannung und damit niedrigeren Ionenenergien auf die Oberflächen auftreffen größer ist als diejenigen bei hohen Energien. Dadurch wird eine **bimodale Verteilung** (wie in Abb. 3.14) eigentlich asymmetrisch mit einem höheren Peak bei niedrigen Energien. Diese Asymmetrie wird allerdings wieder kleiner, wenn man zu sehr asymmetrischen Entladungen geht. Für eine große Elektrode b wird die Amplitude der Randschichtspannung  $V_{\rm b}$  sehr klein und der von außen aufgeprägte sinusförmige Verlauf von  $V_{\rm rf}$  wird allein durch die Oszillation von  $V_{\rm a}$  getragen, die demnach auch nahezu perfekt sinus förmig verlaufen muss. Nachdem die meisten Messungen von Ionenenergieverteilungen in stark asymmetrischen Entladungen durchgeführt werden, zeigen zahlreiche Veröffentlichungen nahezu perfekt symmetrische bimodale Verteilungen.

# 5.2.2 Absorbierte Leistung einer RF-Entladung

## 5.2.2.1 Leistungsskalierung

Die absorbierte Leistung in einer Hochfrequenzentladung setzt sich aus ohmscher und stochastischer Heizung zusammen:

$$P_{\rm ohm} = \frac{1}{2} I_{\rm rf}^2 \frac{m\nu_{\rm m}}{e^2 n} d \qquad (5.58)$$

$$P_{\text{stochastisch}} = \frac{1}{2} I_{\text{rf}}^2 \frac{m v_{\text{th}}}{e^2 n}$$
(5.59)

Die absorbierte Leistung nach diesen Mechanismen ist gemäß einem globalen Modell im Gleichgewicht mit dem Verlust an Leistung durch Ionisation und Energietransport durch die Randschichten. Dieser Verlust findet in der Parallelplattenanordnung an beiden Randschichten statt, so bekommen wir:

Plasma heraus verstärkt. Dies wird notwendig, da ansonsten die Quasineutralität nicht aufrecht erhalten werden kann, da der Ionenstrom durch die sehr leichten und damit schnellen Wasserstoffionen durch den Verlust an thermischen Elektronen vor der Oberfläche nicht kompensiert werden kann

 $P_{\rm ohm} + P_{\rm stochastisch} = 2Aenv_{\rm B} \left( E_{\rm Randschicht} + E_{\rm Ionisation} + E_{\rm e} \right)$ (5.60) Die Leistungsbilanz bestimmt die Elektronendichte zu:

$$n = \frac{1}{2} I_{\rm rf} \left[ \frac{m \left( \nu_{\rm m} d + 2v_{\rm th} \right)}{A e^3 v_{\rm B} \left( E_{\rm Randschicht} + E_{\rm Ionisation} + E_{\rm e} \right)} \right]^{1/2} \tag{5.61}$$

Bei dem Betrieb eines Hochfrequenzplasmas wird oftmals von außen die Spannung frei eingestellt. Diese war:

$$V_{\rm ab} = \frac{1}{2} \frac{en}{\epsilon_0} s_0^2 \sin \omega t \tag{5.62}$$

Diese Spannung steuert die Spannung an der Randschicht  $V_a$ :

$$V_{\rm a} = \frac{en}{2\epsilon_0} s_0^2 \left(1 - \sin\omega t\right)^2 \tag{5.63}$$

Wir setzen den Strom gemäß  $s_0 = \frac{I_{\rm rf}}{en\omega A}$  ein und betrachten die zeitliche Mittelung von  $\langle (1 - \sin \omega t)^2 \rangle_{\rm t} = \frac{3}{2}$ :

$$\bar{V}_{\rm a} = \frac{3}{4} \frac{I_{\rm rf}^2}{A^2 e \epsilon_0 n \omega^2} \tag{5.64}$$

Falls wir den Strom in Gl. 5.59 einsetzen, erhalten wir ein Skalierung der Leistung gemäß:

$$P_{\text{ges}} = P_{\text{ohm}} + P_{\text{stoch.}} = \frac{1}{2} \frac{4}{3} \bar{V}_{a} \omega^{2} e \epsilon_{0} n A^{2} \left(\frac{m\nu_{\text{m}}}{e^{2}n} d + \frac{m\nu_{\text{th}}}{e^{2}n}\right)$$
(5.65)

Nachdem die thermische Elektronengeschwindigkeit sowie die Stoßrate der Elektronen mit  $\sqrt{T_{\rm e}}$  skaliert, bekommt man eine absorbierte Leistung mit einer Abhängigkeit von:

$$P_{\rm ges} \propto \omega^2 \bar{V}_{\rm a} \sqrt{T_{\rm e}}$$
(5.66)

An dieser Stelle erkennt man ein prinzipielles Problem der Hochfrequenzentladungen. In der Anwendung will man oftmals zwei Größen, die Plasmadichte und damit die Rate des Prozesses (z.B. Ätzrate oder Wachstumsrate) sowie die Energie, der auf die Oberflächen treffenden Ionen, unabhängig voneinander steuern. Dies ist nicht möglich. Die Plasmadichte hängt über das globale Modell direkt von der absorbierten Leistung ab, die wiederum nur durch eine Erhöhung der Randschichtspannung eingestellt werden kann. D.h. eine hohe Plasmadichte bedingt auch eine hohe Randschichtspannung und damit einen hohen Ionenbeschuss. Dies ist von besonderem Nachteil für das Gebiet des Plasmaätzens in der Mikroelektronik bei der die Strukturen schnell geätzt werden sollen, aber durch den Ionenbeschuss keine elektronischen Defekte eingebaut werden dürfen. Einen Ausweg aus diesem Dilemma bieten andere Entladungstypen sowie die Verwendung von mehreren und höheren Frequenzen, wie unten diskutiert wird.

## 5.2.2.2 $\alpha$ -, $\gamma$ und $\Omega$ -Modus eines RF-Plasmas

In der äußeren Erscheinung eines Hochfrequenzplasmas kann man mehrere Heizmodi unterscheiden je nachdem welche Prozesse dominant zum Energieübertrag vom elektrischen Feld auf die Elektronen beitragen. Diese Heizmodi sind:

- $\alpha$ -Modus: stochastische Heizung der Elektronen in Stößen mit der Randschicht.
- $\gamma$ -Modus: Heizung des Plasmas durch Injektion von Sekundärelektronen von der Oberfläche.
- $\Omega$ -Modus: Heizung in Driftfeldern im Plasmavolumen bei Plasmen bei hohen Drücken.

Zunächst unterscheidet man einen  $\alpha$ - und einen  $\gamma$ -Modus. Der  $\gamma$ -Modus wird signifikant durch die Sekundärelektronenvervielfältigung an den Elektroden getragen. Durch die starken Elektronenflüsse in das Plasma bildet sich eine Struktur aus, die, ähnlich zu der Abfolge einer DC-Entladung, aus negativem Glimmlicht, Faraday-Dunkelraum und positiver Säule besteht. Im der Emission wird das sichtbar an drei Maxima der Emission zwischen den Elektroden. Im  $\alpha$ -Modus hingegen findet die Heizung vornehmlich durch Verschiebungsstrom statt insbesondere vor den Elektroden an denen die oszillierenden Randschichten die Elektronen beschleunigen und in das Plasma schießen. Dieses Verhalten kann man im Experiment beobachten, wie es in Abb. 5.22 gezeigt ist. Durch die hohe Stromdichte im  $\gamma$ -Modus zieht sich die Entladung zudem zusammen.

Bei der Betrachtung des  $\Omega$ -Modus müssen wir zunächst motivieren, dass bei Atmosphärendruckplasmen ein elektrisches Driftfeld im Plasmavolumen entsteht. Dazu betrachten wir ein einfaches globales Modell bestehend aus Kontinuitäts- und Impulsgleichung für den Elektronenstrom  $j_e$ :

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \frac{\partial n_e v_e}{\partial x} = S \tag{5.67}$$

mit S der Ionisationsrate. Die Impulsbilanz ist:



Abbildung 5.22:  $\alpha$ - und  $\gamma$ -RF-Entladung [50].

$$m_e n_e \left[ \frac{\partial v_e}{\partial t} + v_e \frac{\partial v_e}{\partial x} \right] = -eEn_e - \frac{\partial p_e}{\partial x} - m_e n_e v_e \nu_m \tag{5.68}$$

mit dem Elektronenfluss $\Gamma_e=n_ev_e$  bekommt man:

$$\frac{\partial \Gamma_e}{\partial t} = -\frac{eE}{m_e} n_e - \frac{1}{m_e} \frac{\partial p_e}{\partial x} - \Gamma_e \nu_m - \frac{\partial v_e \Gamma_e}{\partial x}$$
(5.69)

Jetzt benutzen wir die elektrischen Stromdichten  $j_e = en_e v_e$  und  $j_{therm} = en_e \sqrt{k_B T_e/m_e}$  und  $p_e = n_e k_B T_e$  und lösen alles nach dem elektrischen Feld E auf:

$$E = \frac{m_e}{n_e e^2} \left( \underbrace{\frac{\partial j_e}{\partial t}}_{Verschiebungsfeld} + \underbrace{\nu_m j_e}_{Driftfeld} + \underbrace{\frac{1}{en_e^2} \left(j_e^2 - j_{therm}^2\right) \frac{\partial n_e}{\partial x}}_{ambipolares \ Feld} + \underbrace{\frac{j_e S}{n_e}}_{(5.70)} \right)$$

© A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum

Man erkennt mehrere Beiträge zum elektrischen Feld in dem Plasma. Das ambipolare Feld ist insbesondere groß in Regionen mit starkem Dichtegradienten wie an den Rändern der Entladung in der Nähe der Randschichten. Es entsteht aber auch ein großes Driftfeld für den Fall hoher Stoßfrequenzen  $\nu_m$ , d.h. dieses elektrische Feld muss die Elektronen im Volumen gegen die hohe Stoßrate beschleunigen, um die Stromkontinuität im Volumen sicherzustellen. Der Name  $\Omega$ -Mode leitet sich aus dem Ohm'schen Heizen im Plasmavolumen ab.

# 5.2.3 Geometrie einer RF-Entladung

Bei einer symmetrischen RF-Entladung ist aus Symmetriegründen der Spannungshub an beiden Randschichten identisch. Legt man eine Parallelplattenanordnung mit unterschiedlichen Elektrodenflächen aus, kann man einen unterschiedlichen Spannungsabfall erzwingen. Dies ist eine direkte Folge des Erhaltes des RF-Stromes in der Anordnung. Für zwei Elektroden a und b muss gelten, dass, gemäß der Konvention für die Stromrichtung in Abb. 5.23, gilt:

$$I_{\rm a} = I_{\rm b} \tag{5.71}$$

Dieser Verschiebungsstrom wird durch die Änderung der Ladungsmenge in der Randschicht getragen:

$$\dot{Q}_{\rm a} = \dot{Q}_{\rm b} \tag{5.72}$$

Bei einem periodischen Signal können wir dies auch über eine Periode integrieren und müssen deshalb fordern, dass auch die Ladungsmenge selbst im zeitlichen Mittel identisch sein muss.

$$\frac{1}{T} \int_0^T \dot{Q}_{\rm a} \mathrm{d}t = \frac{1}{T} \int_0^T \dot{Q}_{\rm b} \mathrm{d}t \qquad (5.73)$$

$$\bar{Q}_{\rm a} = \bar{Q}_{\rm b} \tag{5.74}$$

Wenn jetzt die Flächen der Elektroden bei einer asymmetrischen RF-Entladung unterschiedlich groß sind, kann die mittlere Ladungsmenge in der Randschicht vor dieser kleinen Elektrode nur dadurch gleich bleiben zur Ladungsmenge vor der großen Elektrode, wenn die Dicke dieser Randschicht im Vergleich zu einer symmetrischen Entladung zunimmt. Genau dieses Gleichgewicht stellt sich ein und an der kleinen Elektrode bildet sich eine negative Spannung aus, die zu einer Ausdehnung der Randschicht führt. Diesen so genannten **Self-Bias Effekt** wollen wir jetzt quantifizieren.



Abbildung 5.23: Schema einer asymmetrischen RF-Entladung.

Das Plasma kann als Serienschaltung von zwei Kapazitäten  $C_{\rm a}$  und  $C_{\rm b}$  gesehen werden. Jede Randschicht (bzw. Kapazität) trägt einer mittlere Ladungsmenge  $\bar{Q}$ , die von der zeitlich gemittelten Spannung  $\bar{V}_{\rm a}$  bzw.  $\bar{V}_{\rm b}$  aufrecht erhalten wird. Nach dem Ausdruck für die Kapazität eines Plattenkondensators bekommt man für die beiden Randschichten:

$$\bar{Q}_{a} = \bar{V}_{a}C_{a} = \bar{V}_{a}\frac{A}{\bar{s}_{a}}\epsilon_{0}$$
(5.75)

$$\bar{Q}_{\rm b} = \bar{V}_{\rm b}C_{\rm b} = \bar{V}_{\rm b}\frac{B}{\bar{s}_{\rm b}}\epsilon_0 \tag{5.76}$$

mit A und B den Flächen der Elektroden a und b und  $\bar{s}_{a}$  und  $\bar{s}_{b}$  den mittleren Dicken der Randschichten. Nachdem  $\bar{Q}_{a} = \bar{Q}_{b}$  gilt, folgt sofort:

$$\frac{\bar{V}_{a}}{\bar{s}_{a}}A = \frac{\bar{V}_{b}}{\bar{s}_{b}}B \tag{5.77}$$

Da das Plasma durch eine eindeutige Dichte gekennzeichnet ist, kann man einen zweiten Zusammenhang zwischen Randschichtdicken und Randschichtspannungen ableiten. Nach dem Child-Langmuir-Gesetz sind Randschichtspannung und Randschichtdicke verknüpft wie:

$$j_0 \propto n v_{\rm B} \propto \frac{\bar{V}^{3/2}}{\bar{s}^2} \tag{5.78}$$

Da die Stromdichte auf beide Elektroden a und b gleich sein muss, erhält man als eine zweite Gleichung:

$$\frac{\bar{V}_{\rm a}^{3/2}}{\bar{s}_{\rm a}^2} = \frac{\bar{V}_{\rm b}^{3/2}}{\bar{s}_{\rm b}^2} \tag{5.79}$$

Teilt man Gleichung 5.77 durch Gl. 5.79, so erhält man:

$$\frac{\bar{V}_{\rm a}}{\bar{V}_{\rm b}} = \left(\frac{B}{A}\right)^4 \tag{5.80}$$

D.h. durch eine sehr asymmetrische Auswahl der Elektrodenflächen wird die mittlere Spannung, die zwischen Oberfläche und Plasma abfällt, bei kleinen Elektroden sehr groß. Der Exponent 4 entstammt im Wesentlichen der Annahme des Child-Langmuir-Gesetzes. Bei einer Matrixschicht wird dieser Exponent 2. Im Experiment beobachtet man eher eine Abhängigkeit mit einem Exponenten von 2.5. Der Verlauf der Randschichtspannung an einer RF-Elektrode ist in Abb. 5.24 gezeigt.



Abbildung 5.24: Verlauf des Potentials zwischen zwei Elektroden mit symmetrischen Elektrodenflächen A = B und asymmetrischer Elektrodenflächen  $A \ll B$ .

Damit die Asymmetrie des Spannungsabfalls auf den beiden Elektroden a und b gemäß Gl. 5.80 gewährleistet ist, stellt sich an der Elektrode a eine zusätzliche DC-Gleichspannung ein, das **DC Self-Bias**  $V_{\text{bias}}$ : der Generator erzeugt zunächst eine Wechselspannung  $V_{\text{rf}}$  mit Mittelwert 0, die über eine Kapazität an die Elektrode angeschlossen wird. Diese Kapazität trennt den Generator galvanisch von der Elektrode. Somit ist es möglich, dass sich an der Elektrode eine zusätzliche DC-Spannung einstellt, die sich der Wechselspannung überlagert. An der Elektrode kommt ein Spannungshub der Amplitude  $V_{\rm rf}$  zustande, allerdings ist der Mittelwert dieser Amplitude um  $V_{\rm bias}$  zu negativen Spannungen hin verschoben.



**Abbildung 5.25:** Verlauf der Ströme vor der Elektrode A in einer stark asymmetrischen Entladung mit  $A \ll B$ .

Dieser DC Self-Bias, kann allerdings nicht beliebige Werte annehmen, da die Netto-Ströme auf die Elektrode a immer Null ergeben müssen. D.h. während eines RF-Zyklus muss die Randschicht zu einem bestimmten Zeitpunkt komplett kollabieren, um den Elektronen zu ermöglichen die Elektrode zu erreichen. Dies ist in Abb. 5.25 illustriert. Bei stark asymmetrischen Entladungen zeigt die Spannung über die Randschicht an der Elektrode a einen nahezu sinusförmigen Verlauf. Ein maximales DC Self-Bias  $V_{\text{bias,max}}$  stellt sich so ein, dass  $V_{\text{bias,max}}$  genau gleich der Amplitude der von außen angelegten Wechselspannung  $V_{\text{rf}}$  ist. Dadurch wird gewährleistet, dass die Randschicht zu einem Zeitpunkt kollabiert und der Elektronenstrom zur Elektrode genau gleich dem Ionenstrom zur Elektrode a wird.

Für beliebige Verhältnisse der Elektrodenflächen stellt sich  $V_{\text{bias}}$  so ein, dass Gl. 5.80 erfüllt wird. Der zeitliche Verlauf der Spannungen an der Elektrode  $\Phi_{\rm a}$  und im Plasma  $\Phi_{\rm p}$  ist in Abb. 5.26 illustriert.

Die starke Abhängigkeit des DC Self-Bias von dem Verhältnis der Elektrodenflächen wird im Experiment selten erreicht. Dies liegt in dem Umstand begründet, dass bei hohem Druck eher das Modell einer stoßbestimmten Randschicht zutreffend ist. In diesem Fall skaliert die Stromdichte wie:

$$j \propto \frac{V^{3/2}}{s^{5/2}}$$
 (5.81)

woraus sich eine Skalierung von



**Abbildung 5.26:** Zeitlicher Verlauf des Plasma-Potentials  $\Phi_p$  und des Potentials  $\Phi_a$  an der Elektrode a für unterschiedliche Verhältnisse der Elektrodenflächen A und B.

$$\frac{\bar{V}_{a}}{\bar{V}_{b}} = \left(\frac{B}{A}\right)^{2.5} \tag{5.82}$$

ergibt, was viel näher an den gemessenen Werten von 2...2.5 liegt. Das DC Self-Bias wird oftmals auch als einfache Regelgröße für den Betrieb eines Hochfrequenzplasmas verwendet. Zusätzlich kann man aus dem DC Self-Bias prinzipiell die mittlere Energie des Ionenbombardements bestimmen. Bei sehr großen Plasmareaktoren wird aber das Flächenverhältnis immer symmetrischer, d.h. das DC Self-Bias wird immer kleiner und ist dann keine gute Regelgröße mehr.

## 5.2.4 Impedanz-Anpassung

Beim Betrieb einer Hochfrequenzentladung möchte man die abgegebene Leistung eines RF-Senders möglichst effizient in das Plasma einkoppeln. Dazu müssen aber Strom und Spannung des RF-Senders möglichst in Phase sein.

$$\bar{P} = \frac{1}{2} \Re \left\{ V_{\rm rf} I_{\rm rf} \right\} \tag{5.83}$$

Bei einer rein kapazitiven oder induktiven Last eines Plasmas ist dies nicht möglich. Aus diesem Grund befindet sich zwischen RF-Sender und Plasma ein **Anpassnetzwerk (Matching)**. Dieses Anpassnetzwerk hat den Zweck den komplexen Widerstand bestehend aus Matching und Plasma reell zu machen. Man kann dies auch als Serienschwingkreis betrachten mit den Kapazitäten Plasma und Kondensatoren in der Matchbox, sowie den Induktivitäten in der Matchbox und im Plasma. Zusammen soll dieser Schwingkreis durch einen Wechselspannung getrieben werden, bei der Strom und Spannung in Phase sind.

Für das Anpassnetzwerk existieren mehrere Varianten, wie in Abb. 5.27 veranschaulicht ist. Ein Netzwerk aus 2 reaktiven Bauteilen bezeichnet man als L-Netzwerk. Netzwerke aus drei Bauteile können entweder als Π-Netzwerk oder als T-Netzwerk aufgebaut sein. Die Netzwerke aus drei Bauelementen können in ihrem Frequenzgang genauer eingestellt werden.



Abbildung 5.27: Impedanzanpassung zwischen Sender und Plasma mittels eines Matching-Netzwerkes. Je nach Güte der Anpassung kann zwischen einem Netzwerk mit zwei Bauteilen (L-Netzwerk) oder mit drei Bauteilen (II-Netzwerk oder T-Netzwerk) gewählt werden.

Die Impedanzen in dem Netzwerk gemäß Abb. 5.27 sind:

$$Z_{\text{plasma}} = R_{\text{plasma}} + \frac{1}{\iota \omega C_{\text{plasma}}}$$
 (5.84)

$$Z_1 = \imath \omega L + R_{\text{plasma}} + \frac{1}{\imath \omega C_{\text{plasma}}}$$
(5.85)

$$Z_2 = \frac{1}{\iota\omega C} \tag{5.86}$$

Dies setzt sich zusammen zu einer Impedanz  $Z_3$ , die der RF-Sender sieht. Diese sollte möglichst reel sein, D.h. der Imaginärteil von  $Z_3$  sollte zu Null werden, so dass effektiv die Leistung in  $R_{\text{plasma}}$  dissipiert wird.

$$\frac{1}{Z_3} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \tag{5.87}$$

# 5.2.5 Multifrequenz-Entladungen

Für viele Anwendungen ist es notwendig die Größen Plasmadichte und Randschichtspannung getrennt voneinander kontrollieren zu können. Bei einer einfachen DC-Entladung ist dies nicht möglich, da mit steigender Stromdichte und damit erzeugter Plasmadichte auch die Randschichtspannung ansteigen muss, gemäß dem Child-Langmuir-Gesetz für die anomale Glimmentladung. Dies gilt auch für die Hochfrequenzentladungen wie an Hand von Gl. 5.66 diskutiert wurde.

#### 5.2.5.1 Plasmaheizung

Allerdings ist es möglich bei Hochfrequenzentladungen eine zusätzliche Kenngröße, die Frequenz zu variieren. Eine einfache Variante wäre es eine hohe (HF) und eine niedrige (LF) Frequenz gleichzeitig an die getriebene Elektrode zu legen und so ein Multifrequenzplasma zu erzeugen. Gemäß Gl. 5.66 kann man so die Größen Plasmadichte und Randschichtspannung unabhängig voneinander einstellen:

> $P_{\rm abs} \propto V_{\rm LF} \omega_{\rm LF}^2 \rightarrow {\rm Randschichtspannung}$  $P_{\rm abs} \propto V_{\rm HF} \omega_{\rm HF}^2 \rightarrow {\rm Plasmadichte}$

Bei einer niedrigen Frequenz kann eine hohe Randschichtspannung gewählt werden ohne dass die Plasmadichte ansteigt, da der Term  $\omega_{\rm LF}^2$  sehr klein ist. Umgekehrt reicht eine kleine Spannung  $V_{\rm HF}$  für eine große Plasmadichte, da

die absorbierte Leistung durch den Term  $\omega_{\rm HF}^2$  sehr effizient wird. Typische Werte für  $\omega_{\rm LF}$  liegen bei 1 bis 2 MHz, für  $\omega_{\rm HF}$  bei 50 bis 200 MHz.

Dieses sehr einfache Bild einer perfekten Entkopplung der Effekte beider Frequenzen kann man im Experiment nicht ganz wieder finden. Insbesondere die Variation der Randschichtspannung der niedrigen Frequenz führt zu einer leichten Variation der Effizienz der Leistungseinkopplung durch die hohe Frequenz. Dies hat zwei Gründe:

#### • Stochastische Heizung ohne Verlust an Elektronen

Betrachten wir dazu einen typischen Verlauf der Spannung in einer Zweifrequenzentladung (2 MHz und 27 MHz), wie er in Abb. 5.28 gezeigt ist. Bei der normalen Heizung mit einer Frequenz geht immer ein kleiner Strom an Elektronen an die Elektroden pro Periode verloren, um die Bedingung Gesamtstrom gleich Null zur getriebenen Elektrode sicherzustellen. Dies ist bei einer Mehrfrequenzentladung nicht notwendig. Die Hochfrequenzkomponente führt zu einer Oszillation der Randschichtkante, an einem Ort, der durch die Randschichtausdehnung der Niedrigfrequenzkomponente festgelegt ist. Der Ladungsausgleich findet nur dann statt, wenn die Randschicht kollabiert an einem Punkt in der Phase der Niedrigfrequenzrandschicht. D.h. zu einem großen Teil der Periode kann das hochfrequente Feld die Elektronen effektiv heizen ohne dass diese verloren gehen.

#### • Höhere Geschwindigkeit der Randschichten

Die Geschwindigkeit der Randschicht hängt von der Ionendichte am Ort der Randschichtkante ab. Bei der Child-Langmuir-Randschicht sinkt die Ionendichte in Richtung der Elektrodenoberflächen und dementsprechend schnell bewegt sich dort die Randschichtkante. Nachdem die stochastische Heizung von der Geschwindigkeit der Randschichtkante abhängt, ist dieser Heizmechanismus effektiver, wenn er nahe der Oberfläche einer Randschicht mit hoher absoluter Randschichtspannung stattfindet.

Dieses prinzipielle Verhalten findet sich auch in Experimenten wieder wie anhand der PROES-Daten einer Zweifrequenzentladung mit 2 MHz und 27 MHz zu sehen ist (siehe in Abb. 5.28). Eigentlich sollte man ca. 13 Elektronenstrahlen in der PROES-Aufnahme wiederfinden, entsprechend den Oszillationen der Hochfrequenzkomponente während der Periode der Niedrigfrequenzkomponente. Man beobachtet aber immer nur dann die intensive Emission, wenn die Geschwindigkeit der Randschichtkante vor der Elektrode groß ist.



Abbildung 5.28: PROES-Bilder einer Entladung die mit 2 und 27 MHz getrieben wird. Der Spannungsverlauf ist in dem unteren Panel gezeigt [45].

In der technischen Umsetzung dieser Multifrequenzplasmen gilt es mehrere Hürden zu überwinden. Zunächst sind Hochfrequenzversorgungen im Bereich 50..100 MHz technisch aufwändig und kostspielig, zum anderen wird die Wellenlänge der RF-Strahlung entsprechend klein, so dass die Abmessungen und Leitungslängen sehr genau abgestimmt werden müssen. Bei dem Betrieb mit mehreren Frequenzen müssen die Impedanznetzwerke auch gegen die Rückkopplung der jeweils anderen Frequenz geschützt werden. D.h es ist notwendig entsprechende Bandpässe einzufügen. Neben diesen technischen Schwierigkeiten existieren aber auch neue physikalische Phänomene bei diesen Plasmen, die die Anwendung auf großflächiges Ätzen oder Beschichten noch behindern.

## 5.2.5.2 Stehende Wellen, Skineffekt

Mit steigender Frequenz sinkt die Wellenlänge bis zu einem Bereich in dem in der Plasmaentladung stehende Wellen auftreten können. In gleichem Maße erzeugt das hochfrequente elektrische Feld eine Variation im B-Feld und elektromagnetische Effekte beginnen eine Rolle zu spielen (bei niedrigen Frequenzen ist es ausreichend einfach elektrostatisch zu rechnen). In der allgemeinsten Formulierung müssen die Maxwellgleichungen erfüllt werden, unter der Annahme, dass allein der Verschiebungsstrom wichtig ist:

$$\nabla \times \vec{B} \simeq \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \tag{5.88}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\vec{B} \tag{5.89}$$

Die Eigenschaften des Plasmas lassen sich mit einer dielektrischen Konstante abbilden:

$$\epsilon_{\rm r} = 1 - \frac{\omega_{\rm p}^2}{\omega^2} \frac{1}{1 - \imath \frac{\nu_{\rm m}}{\omega}} \tag{5.90}$$

Wir betrachten jetzt wieder die Parallelplattenanordnung wie sie in Abb. 5.29 verdeutlicht ist. Die Komponenten des elektrischen und magnetischen Feldes sind wie folgt verkoppelt:

$$\frac{\partial B_{\phi}}{\partial z} = \imath \omega \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_r E_r \tag{5.91}$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial rB_{\phi}}{\partial r} = \imath\omega\mu_{0}\epsilon_{0}\epsilon_{r}E_{z}$$
(5.92)

$$\frac{\partial E_{\mathbf{r}}}{\partial z} - \frac{\partial E_{\mathbf{z}}}{\partial r} = -\iota \omega B_{\phi} \tag{5.93}$$

Durch das hohe  $\epsilon_r$  bekommen wir eine Abschirmung des radialen elektrischen Feldes  $E_r$  mit dem Eindringen in das Plasma gemäß:

$$E_{\rm r} = E_{\rm r,0} e^{-\alpha z} \tag{5.94}$$

mit  $\alpha = \frac{1}{\delta}$  und  $\delta$  der Skintiefe. Diese Skintiefe lässt sich aus den Maxwellgleichungen ableiten und man bekommt mit einem einfachen Kraftansatz für die Verknüpfung zwischen Verschiebungsstrom und Bewegung der Elektronen im Limes kleiner Stoßfrequenzen ( $\nu_{\rm m} \ll \omega$ ):

$$\delta = \frac{c}{\omega_{\rm p}} = \left(\frac{\epsilon_0 m_{\rm e} c^2}{n e^2}\right)^{1/2} \tag{5.95}$$

Diese Abschirmung des elektrischen Feldes führt zu einer anderen Verteilung des hochfrequenten Stromes in der Entladung, der jetzt nicht mehr durch die Entladung direkt hindurch fließt sondern im Außenbereich entsprechend der Skintiefe von der getriebenen zur geerdeten Elektrode läuft (siehe Abb. 5.29 und 5.30). Dieser Effekt ist vorteilhaft, wie anhand der Ionenflussmessungen in einer Hochfrequenzentladung in Abb. 5.30 gezeigt wird. Bei niedrigen Leistungen dringt das Feld weit in das Plasma ein, da die Elektronendichte klein ist und die Skintiefe groß. Es bilden sich stehende Wellen aus, die zu einem



Abbildung 5.29: Elektromagnetische Effekte in einer Hochfrequenzentladung. Ersatzschaltbild der Ausbreitung des RF-Stromes in dem Plasma.

stark inhomogenen Plasmadichteprofil führen mit steigender Frequenz. Wenn man allerdings in gleichem Maße die Leistung erhöht, so wird die Skintiefe wieder kleiner und der RF-Strom fließt über die Außenseiten des Plasmas. Die Asymmetrien, die durch stehende Wellen und den Skineffekt entstehen, sind gegenläufig und können sich teilweise aufheben. Allerdings fordert diese Kompensation, dass der Arbeitspunkt bezüglich Plasmadichte und RF-Strom genau gewählt wird bzw. gewählt werden kann. Zudem bleibt immer noch eine restliche Inhomogenität bestehen, die bei manchen Anwendungen nicht zulässig ist. Dort möchte man eine Homogenität der Bearbeitung der Oberflächen im Bereich von unter einem Prozent erreichen. Aus diesem Grund wurden andere Konzepte entwickelt, um ein Hochfrequenzplasma homogen zu bekommen. Dies gelingt durch eine Manipulation der stehenden Wellen oder durch eine Manipulation des RF-Stromes, der durch die Entladung fließt.

• dielektrische Linse

Bei einer dielektrischen Linse, wie sie in Abb. 5.31 gezeigt ist, wird die Form der Elektrode angepasst und durch ein Dielektrikum bedeckt. Die Form dieser Elektrode und des Dielektrikums sind so gewählt, dass im Plasma ein elektrisches Feld entsteht, dass die Inhomogenität durch eine stehende Welle entsprechend kompensiert. Dies wird erreicht durch eine Abschwächung des elektrische Feld durch das starke Dielektrikum in der Mitte des Reaktors.

• Graded Conductivity



**Abbildung 5.30:** Verteilung des Ionenflusses auf eine Elektrode in Abhängigkeit von der anregenden Frequenz (linke Seite) und bei 60 MHz aber zunehmender Leistung [38].

Eine technische einfachere Variante einer dielektrischen Linse wird mit einem geometrisch gleich dicken Dielektrikum mit unterschiedlichem  $\epsilon_r$  unter der geerdeten Elektrode erreicht. Auch dieses Konzept hat den Nachteil, dass mit der Wahl des Dielektrikum sei es durch die Materialstärke oder durch das  $\epsilon$  die Korrektur der Feldverteilung fest ist und damit nur ein bestimmter Arbeitspunkt des Plasmas möglich ist. Andere Betriebsmodi erfordern somit immer einen Umbau der ganzen Anlage.

• Distributed Electrodes

Eine Alternative bieten dazu Konzepte bei denen die Hochfrequenzeinspeisungen auf der Fläche der getriebenen Elektrode verteilt werden. Durch das Matching kann man so den HF-Strom lokal anpassen und



Abbildung 5.31: Modell einer dielektrischen Linse zur Kompensation von Inhomogenitäten im Plasma, die durch stehende Wellen entstehen [44].

ein inhomogenes Dichteprofil ausgleichen.

#### 5.2.5.3 Elektrische Asymmetrie

Bei Hochfrequenzentladungen stellen sich die Spannungen an den einzelnen Elektroden so ein, dass die Ladungsmenge innerhalb der Randschichten in einem RF-Zyklus gleich sind. Nur so ist der Erhalt des Wechselstroms gewährleistet. Bei einer Veränderung der Flächenverhältnisse müssen die Spannungen sich anders einstellen, da nur so die Ladungsmenge die Flächenänderung kompensieren kann. Bei einer Verkleinerung der Fläche, erhöht man die Spannung damit die Randschicht sich ausdehnt und sich somit die eingeschlossenen Ladung wieder erhöht. Diese Betrachtung gilt allerdings über einen RF-Zyklus gemittelt:

$$\frac{1}{T} \int_0^T \dot{Q}_{\rm a} \mathrm{d}t = \frac{1}{T} \int_0^T \dot{Q}_{\rm b} \mathrm{d}t \qquad (5.96)$$

$$\bar{Q}_{\rm a} = \bar{Q}_{\rm b} \tag{5.97}$$

Neben einer räumlichen Variation ist aber auch eine *zeitliche* Variation möglich, die in gleicher Weise die Spannungen verändert. Diesen Effekt bezeichnet man in Analogie zur **geometrischen Asymmetrie** als **elektrische Asymmetrie** [24]. Betrachten wir zunächst eine einfache Matrix-Schicht mit einer Ladung  $\hat{Q}_{a}$ , die eine Ausdehnung  $s_{a}$  hat:
$$\frac{\hat{Q}_{\mathbf{a}}}{A} = e \int_0^{s_{\mathbf{a}}} n \mathrm{d}z = e \bar{n}_{\mathbf{a}} \bar{s}_{\mathbf{a}}$$
(5.98)

Dieses Integral kann unterschiedliche Werte annehmen. Wir kürzen dies hier ab und verwenden deshalb effektive/gemittelte Größen  $\bar{n}_{\rm a}$  und  $\bar{s}_{\rm a}$ . Die Spannung, die über diese Matrixschicht abfällt ist:

$$\hat{V}_{a} = -\frac{e}{\epsilon_{0}} \int_{0}^{s_{a}} nz dz$$
(5.99)

Die Größen  $\hat{V}_a$  und  $\hat{s}_a$  bezeichnen jeweils die Punkte der größten Amplitude der Spannung bzw. Ausdehnung der Randschicht. Diese Größen sind verknüpft wie:

$$\hat{V}_{a} = -\frac{1}{2} \frac{1}{e\epsilon_{0}} \left(\frac{\hat{Q}_{a}}{A}\right)^{2} \frac{1}{\bar{n}_{a}} \zeta_{a}$$
(5.100)

 $\zeta_{\rm a}$  bezeichnet eine Korrektur durch den Unterschied zwischen der realen Randschicht und unserer Annahme einer Matrixschicht für die  $\zeta_{\rm a} = 1$  gilt. Die maximale Spannung an der anderen Randschicht beträgt:

$$\hat{V}_{\rm b} = -\frac{1}{2} \frac{1}{e\epsilon_0} \left(\frac{\hat{Q}_{\rm b}}{B}\right)^2 \frac{1}{\bar{n}_{\rm b}} \zeta_{\rm b} \tag{5.101}$$

Wir definieren das Verhältnis der maximalen Spannungen als Asymmetrieparameter  $\epsilon:$ 

$$\epsilon = \left| \frac{\hat{V}_{\rm b}}{\hat{V}_{\rm a}} \right| = \left( \frac{A}{B} \right)^2 \frac{\bar{n}_{\rm a}}{\bar{n}_{\rm b}} \frac{\zeta_{\rm b}}{\zeta_{\rm a}} \tag{5.102}$$

Hierbei konnten wir die Ladungen  $\hat{Q}_{a}$ ,  $\hat{Q}_{b}$  kürzen, da diese gleich sein müssen, da der Strom erhalten bleibt. Wird  $\epsilon = 1$  so haben wir eine symmetrische Entladung und Werte für  $\epsilon \to 0$  bedeuten eine stark asymmetrische Entladung mit kleiner getriebener Elektrode, bzw. für  $\epsilon \to \infty$  eine stark asymmetrische Entladung mit großer getriebener Elektrode. Der Ausdruck für  $\epsilon$  ist analog zur ursprünglichen Ableitung der geometrischen Asymmetrie auf der Basis der Child-Langmuir-Schicht. Dort hatten wir unter der Annahme  $\bar{n}_{a} = \bar{n}_{b}$ :

$$\epsilon = \left| \frac{\hat{V}_{\rm b}}{\hat{V}_{\rm a}} \right| = \left( \frac{A}{B} \right)^4 \tag{5.103}$$

Man erkennt, dass die Child-Langmuir-Schicht (Exponent 4) und die Matrixschicht (Exponent 2) wieder die beiden Grenzfälle darstellen für die Abhängigkeit der Spannungen von dem Flächenverhältnis.

Betrachten wir jetzt eine Entladung mit einer äußeren RF-Spannung  $V_{\rm rf}$  und einem Self-Bias  $V_{\rm SB}$ , das sich einstellt. Die Spannungen über die beiden Randschichten seien  $V_{\rm a}$  und  $V_{\rm b}$ . Wenn wir die Vorzeichen der Spannungen so wählen, dass sie von der getriebenen Elektrode ausgehen, besagt die Maschenregel:

$$V_{\rm rf} + V_{\rm SB} = V_{\rm a} + V_{\rm b}$$
 (5.104)

Für einen geometrisch symmetrischen Reaktor heben sich die Maxima der Spannungen heraus:

$$\hat{V}_{\rm b} = -\hat{V}_{\rm a} \tag{5.105}$$

Für einen stark asymmetrischen Reaktor bekommt man hingegen:

$$\hat{V}_{\mathbf{b}} = -\epsilon \hat{V}_{\mathbf{a}} \tag{5.106}$$

Die RF-Spannung oszilliert jetzt zwischen den jeweiligen Maxima  $V_{\rm rf}^{(1)} = +\Phi_0$ und  $V_{\rm rf}^{(2)} = -\Phi_0$  und dafür wird die Spannung der einen bzw. der anderen Randschicht maximal und die Spannung der gegenüberliegenden Randschicht wird zu Null:

$$V_{\rm rf}^{(1)} + V_{\rm SB} = \hat{V}_{\rm a} \tag{5.107}$$

$$V_{\rm rf}^{(2)} + V_{\rm SB} = \hat{V}_{\rm b} \tag{5.108}$$

Aus diesen Gleichungen können wir jetzt mit Gl. 5.106 die Spannung für das Self-Bias herauslösen und bekommen:

$$V_{\rm SB} = -\frac{V_{\rm rf}^{(1)} + \epsilon V_{\rm rf}^{(2)}}{1 + \epsilon}$$
(5.109)

Wir wollen jetzt das Self-Bias für einige Fälle diskutieren:

• geometrisch symmetrische Entladung,  $\epsilon = 1$ 

Bei einer geometrisch symmetrischen Entladung ist  $\epsilon = 1$ . Falls wir einen einfachen Sinus als RF-Signal haben, so sind  $V_{\rm rf}^{(1)} = -V_{\rm rf}^{(2)}$  und wir bekommen:

$$V_{\rm SB} = -\frac{V_{\rm rf}^{(1)} + V_{\rm rf}^{(2)}}{2} = 0$$
 (5.110)

D.h. wie schon diskutiert, verschwinde<br/>t $V_{\rm SB}$  in einer geometrisch symmetrischen Entladung:

• geometrisch asymmetrische Entladung,  $\epsilon \to 0$ 

Bei einer asymmetrischen Entladung sei eine getriebene Elektrode a kleiner im Vergleich zu b bzw.  $\epsilon \to 0$ . Das Self-Bias läuft dann gegen $-V_{\rm rf}^{(1)}$ . D.h. die Spannung an der Elektrode a wird um einen DC-Offset ins Negative verschoben.

$$V_{\rm SB} = -\frac{V_{\rm rf}^{(1)} + \epsilon V_{\rm rf}^{(2)}}{1 + \epsilon} \to -V_{\rm rf}^{(1)} = -\Phi_0 \tag{5.111}$$

• geometrisch asymmetrische Entladung,  $\epsilon \to \infty$ 

Bei einer asymmetrischen Entladung sei eine getriebene Elektrode a größer im Vergleich zu b bzw.  $\epsilon \to \infty$ . Jetzt läuft das Self-Bias gegen  $-V_{\rm rf}^{(2)}$ . D.h. die Spannung an der Elektrode a wird um einen DC-Offset ins Positive verschoben, da der Spannungshub jetzt im Wesentlichen vor der geerdeten Elektrode abfällt.

$$V_{\rm SB} = -\frac{V_{\rm rf}^{(1)} + \epsilon V_{\rm rf}^{(2)}}{1 + \epsilon} \to -V_{\rm rf}^{(2)} = \Phi_0 \tag{5.112}$$

• elektrisch asymmetrische Entladung,  $\epsilon = 1$ 

Bei dieser Betrachtung hatten wir bisher immer symmetrische RF-Signale angenommen, wie einen einfachen Sinus etc. Allerdings besteht die Möglichkeit auch beliebige Signalformen anzunehmen. Wenn man zum Beispiel einen Cosinus mit den höheren Harmonischen überlagert, so zeigt sich, dass die Addition von geraden und ungeraden Harmonischen unterschiedliche Maxima der Spannungen  $V_{\rm rf}^{(1)}$  und  $V_{\rm rf}^{(2)}$  ergibt. Damit heben sich beide Maxima nicht mehr auf und wir bekommen:

$$V_{\rm SB} = -\frac{1}{2} \left( V_{\rm rf}^{(1)} + V_{\rm rf}^{(2)} \right) \neq 0$$
 (5.113)

Die möglichen Überlagerungen sind in Abb. 5.32 gezeigt. Zusätzlich ist es noch möglich auch die Phase zwischen den einzelnen Harmonischen zu verändern. Dadurch ändert sich die Symmetrie dieser Signale zwischen einer symmetrischen zu einer asymmetrischen Form und das Self-Bias lässt sich so über die Phasenlage einstellen.



Abbildung 5.32: Spannungsverläufe bei der Überlagerungen von zwei Frequenzen [24].

# 5.3 Induktiv gekoppelte RF-Entladungen

### 5.3.1 Plasmaquellen

Bei induktiven Entladungen wird über eine Spule in der ein RF Strom  $j_{\text{Spule}}$ fließt ein magnetisches Wechselfeld erzeugt. Dieses Wechselfeld dringt durch ein Dielektrikum in ein Plasma ein und induziert dort ein elektrisches Feld. Dieses elektrische Feld treibt einen Strom  $j_{\text{Plasma}}$  in dem Plasma. Ein induktives Plasma entsteht (ICP inductively coupled plasma). Das Plasma stellt dabei eine einzelne Sekundärwicklung eines Transformators dar und man bezeichnet diese Plasmen deshalb auch als TCP (transformer coupled plasma).



**Abbildung 5.33:** Eine induktive Koppelung gelingt im einfachsten Fall über eine Spule (Strom  $j_{\text{Spule}}$ ) um ein Quartzrohr (links) oder durch eine Spirale auf einem Quartzfenster. In jedem Fall bildet das Plasma die Sekundärspule (Strom  $j_{\text{Plasma}}$ ) eines Transformators.

Für diese induktive Einkopplung gibt es zylindrische oder planare Konfigurationen (siehe Abb.5.33). Die notwendige Kopplung über ein dielektrisches Fenster ist dabei eine wesentliche Limitierung. Um ein Plasma einer entsprechenden Größe zu realisieren sind sehr große Fenster notwendig, die aus Stabilitätsgründen sehr dick sein müssen. Durch den damit verbundenen größeren Abstand zwischen Spule und Plasma wird das Magnetfeld im Plasma kleiner bei gleichem Spulenstrom und damit auch der induzierte Strom. Die Fensterdicke ließe sich reduzieren, wenn man ein Zweikammersystem wählt wobei auf der Spulenseite 10 mbar herrschen und auf der Plasmaseite 1 Pa. Damit erreicht man nur auf der Plasmaseite das Zündkriterium kann aber durch den geringeren Druckunterschied das Fenster wieder dünner machen. Dieses Konzept ist allerdings in der Praxis sehr fehleranfällig und wird deshalb selten eingesetzt.

Die häufigsten Anwendungen von ICP sind chemische Prozesse bei denen eine Sorte Reaktivteilchen in einer begrenzten Quelle erzeugt werden. Diese strömen dann zu den Oberflächen der zu behandelnden Objekte.

Zwischen einem ICP und einem CCP existieren wesentliche Unterschiede:

• Effizienteres Heizen

Der induzierte Verschiebungsstrom läuft parallel zur Oberfläche des Dielektrikums und beschleunigt die Elektronen in diese Richtung. Dies ist im Unterschied zu einer kapazitiven Entladung bei der der Strom in Richtung zur Oberfläche läuft. Im kapazitiven Fall können gerade die heißen Elektronen in Richtung zur Elektrode verloren gehen.

Zudem werden die Elektronen zweimal pro RF-Zyklus geheizt und nicht nur einmal wie bei der Expansion der Randschicht in einem CCP.

• Verlauf der HF-Ströme

Der RF-Strom, den der RF-Sender an das System abgibt, kann hingegen in einer ICP-Entladung auch direkt über die Spule zur Masse abfließen ohne in der Entladung dissipiert zu werden. D.h bei einer schlechten Ankopplung der Plasmaquelle, gibt der RF-Sender zwar eine große Leistung ab, aber nur ein kleiner Teil wird im Plasma absorbiert. Dieser Effekt kann zu großen Hysteresen zwischen eingekoppelter Leistung und Plasmadichte führen, wie weiter unten noch diskutiert wird.

• Kleinere Randschichtspannungen

Ein wesentlicher Vorteil ist zudem, dass die Randschichtspannungen vor dem Dielektrikum eines ICP sehr klein werden. Bei diesen kleinen Spannungen ist die Zerstäubung des dielektrischen Fenster durch die Ionen gering und ein Prozess wird nicht verunreinigt. Dies wird insbesondere beim Halbleiterätzen ausgenutzt. Die Randschichtspannung ist insbesondere sehr klein, weil das Dielektrikum plus die Randschicht selbst wie ein kapazitiver Spannungsteiler wirken. Die Kapazität der Randschicht steigt mit kleiner werdender Dicke bei einem hoch dichten Plasma. Der Spannungshub wird dadurch kleiner und damit die Randschichtspannung. D.h. bei einer Peakspannung von ca.  $\simeq 1..2$  kV fallen somit nur  $\simeq 50$  V an der Randschicht ab. Beim Zünden der Entladung ist die Randschicht allerdings noch nicht da und der Spannungsabfall ist nahezu 2 kV. Diese hohe Spannung führt damit zu einer kapazitiven Zündung eines Plasmas, das dann mit steigender Elektronendichte in den induktiven Modus übergeht.

Beim Starten der Entladung sind die Randschichtspannungen zunächst noch groß, was zu einer Erosion der Oberflächen führen kann. Aus diesem Grund versucht man durch so genannte **Faraday-Schirme**, diesen Anteil zu blockieren, wie in Abb. 5.34 illustriert ist. Zwischen Zuführung und Erdung der Spule haben wir ein elektrisches Feld entsprechend dem Spannungshub. Dieses wird durch dünne Drähte entlang der Oberflächen kurzgeschlossen und kann so nicht mehr in das Plasma eindringen. Die kapazitive Kopplung ist damit unterdrückt. Allerdings müssen diese Drähte so orientiert sein, dass sie nicht zugleich auch den induzierten Strom abschirmen. D.h. in Richtung des Spulenstroms müssen die Drähte unterbrochen sein. Dies ergibt einen Stern im Fall einer ebenen ICP-Elektrode. Nachteil dieser Faraday-Schirme ist allerdings der Umstand, dass gleichzeitig das Zünden der Entladung erschwert ist.



**Abbildung 5.34:** Durch einen Faraday-Schirm lässt sich die kapazitive Kopplung in einem ICP komplett unterdrücken.

Bei Prozessen in denen metallische Beschichtungen hergestellt werden sollen, ist die Verwendung eines dielektrischen Fensters nicht möglich, da diese beschichten und somit den kapazitiven Anteil aber auch den induzierten Strom kurzschließen. Aus diesem Grund verwendet man in diesen Fällen *innen liegende* Spulen, die sich direkt in dem Plasma befinden. Ein Anwendungsfeld sind IPVD Prozesse (IPVD ionized physical vapor deposition) bei denen eine Spule zu einer Magnetronentladung hinzugefügt wird, um die Ladungsträger noch zusätzlich zu ionisieren. Dieser zusätzlich Ionisationsgrad ist notwendig, um die Metallteilchen möglichst alle zu ionisieren, da in diesen Prozessen tiefe Löcher auf einem prozessierten Chip gefüllt werden sollen, was nur mit einem gerichteten Teilchenfluss der geladenen Cu<sup>+</sup>-Ionen in der Randschicht gelingt.

## 5.3.2 Plasmaheizung

### 5.3.2.1 E- und H-Modus

Die absorbierte Leistung im Plasma hängt von der Effizienz des Transformators ab und dem Volumen in dem der Plasmastrom fließt. Betrachten wir dazu einen einfachen Ansatz einer ohmschen Heizung durch eine Stromdichte  $j_{\text{Plasma}}$ , in einem Plasma der Ladungsträgerdichte  $n_{\text{e}}$  in einem Volumen V:

$$P = \frac{1}{2}j_{\text{Plasma}}^2 \frac{m\nu_{\text{m}}}{n_{\text{e}}e^2}V \tag{5.114}$$

In ICP werden generell Ladungsträgerdichten im Bereich von  $10^{12}$  cm<sup>-3</sup> erzeugt. Bei diesen Elektronendichten kann die Eindringtiefe der elektromagnetischen Welle kleiner als die Gefäßdimension werden.



Abbildung 5.35: Das elektrische Feld dringt nur innerhalb der Skintiefe in das Plasma ein.

Der Brechungsindex  $\tilde{n}$  eines Plasmas ist gegeben als:

$$\tilde{n}^2 = 1 - \frac{\omega_{\rm p}^2}{\omega^2} \frac{1}{1 + i\frac{\nu_{\rm m}}{\omega}}$$
(5.115)

Die Frequenz bei der diese Plasmen betrieben werden (13.56 MHz) ist in der Regel kleiner als die Plasmafrequenz, demnach wird die Welle gedämpft. Die Eindringtiefe, bzw. **Skintiefe**  $\delta$  ist definiert als Abfall der Amplitude der Welle auf 1/e gemäß:

$$\exp(-\alpha x)$$
 mit  $\alpha = \frac{1}{\delta}$  (5.116)

In den typischen induktiv gekoppelten Plasmen gilt oftmals  $\omega < \omega_p$ . Damit bekommt man, je nach dem Verhältnis zwischen Stoßfrequenz  $\nu_m$  und RF-Frequenz  $\omega$  folgende Abschätzungen für den **normalen Skineffekt**:

$$\nu_{\rm m} \ll \omega \qquad \delta = \frac{c}{\omega_{\rm p}} = \left(\frac{\epsilon_0 m c^2}{n_{\rm e} e^2}\right)^{1/2}$$
(5.117)

und den **anormalen Skineffekt** bei dem die Eindringtiefe frequenzabhängig ist (vgl. RF-Leitfähigkeit in Metallen).:

$$\nu_{\rm m} \gg \omega \qquad \delta = \left(\frac{2\epsilon_0 c^2}{\omega \sigma_{\rm dc}}\right)^{1/2}$$
(5.118)

In beiden Fällen skaliert die Skintiefe jedoch wie  $\delta \propto n_{\rm e}^{-1/2}$ .

Im Folgenden wollen wir die einzelnen möglichen Beiträge zur Heizung in einem ICP zu einem Gesamtbild zusammenfügen. Die absorbierte Leistung ist allgemein:

$$P_{\rm abs} = \frac{1}{2} j_{\rm Plasma}^2 \frac{m\nu_{\rm m}}{n_{\rm e}c^2} V \tag{5.119}$$

Das Volumen in dem geheizt wird, kann zum einen der ganze Reaktor der Höhe d sein,  $V = R^2 \pi d$  bzw. nur das Volumen in die die em-Welle eindringen kann,  $V = R^2 \pi \delta$  (siehe Abb. 5.35).

#### • kleine Leistung, kapazitive Kopplung

Bei einer kleinen Leistung ist die induktive Kopplung noch nicht effektiv und die Leistung wird über den kapazitiven Effekt absorbiert. Der gesamte RF-Strom  $I_{\rm rf}$  fließt jetzt direkt durch die Entladung. Das Volumen V durch das der Strom fließt ist das gesamte Plasma. D.h. wir bekommen somit:

$$P_{\rm abs} \propto \frac{1}{n_{\rm e}} I_{\rm rf}^2 \tag{5.120}$$

• mittlere Leistung, induktive Kopplung,  $\delta > d$ 

Bei einer mittleren Leistung wird die induktive Kopplung effektiv aber die Ladungsträgerdichte ist noch nicht so groß, dass das Feld komplett abgeschirmt wird. Der RF-Strom  $I_{\rm rf}$ , der durch die Spule fließt wird damit nicht komplett in das Plasma induziert. D.h nur ein Teil proportional zur Ladungsträgerdichte und dem Spulenstrom trägt zur Stromdichte im Plasma bei  $(j \propto n_{\rm e}I_{\rm rf})$ . Setzt man dies ein, so bekommen wir:

$$P_{\rm abs} \propto \frac{1}{n_{\rm e}} \left( n_{\rm e} I_{\rm rf} \right)^2 = n_{\rm e} I_{\rm rf}^2$$
 (5.121)

• hohe Leistung, induktive Kopplung,  $\delta < d$ 

Bei einer hohen Leistung wird die induktive Kopplung effektiv und die Ladungsträgerdichte ist so groß, dass das Feld innerhalb der Skintiefe komplett abgeschirmt wird. Der RF-Strom  $I_{\rm rf}$ , der durch die Spule fließt wird komplett in das Plasma induziert, wird aber nur in einem begrenzten Volumen entsprechend der Skintiefe absorbiert ( $R^2\pi\delta$ ). Die Stromdichte wird dadurch größer, da der gesamte RF-Strom durch eine kleinere Fläche ( $R\delta$ ) fließt. Setzt man dies ein und berücksichtigt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Ladungsträgerdichte, so bekommen wir:

$$P_{\rm abs} \propto \frac{1}{n_{\rm e}} \left(\frac{I_{\rm rf}}{R\delta}\right)^2 R^2 \pi \delta = n_{\rm e}^{-1/2} I_{\rm rf}^2 \tag{5.122}$$

Jetzt sinkt die absorbierte Leistung mit zunehmender Elektronendichte, da das Volumen in dem die eingekoppelte Leistung absorbiert werden kann, immer kleiner wird.

Zusammenfassend lässt sich die absorbierte Leistung in der empirischen Form

$$P_{\rm abs} = \frac{1}{2} I_{\rm rf}^2 R_{\rm abs} \left( \frac{n_{\rm ind} n_{\rm e}}{n_{\rm ind}^2 + n_{\rm e}^2} + \frac{n_{\rm kap}}{n_{\rm kap} + n_{\rm e}} \right)$$
(5.123)

ausdrücken. Der Widerstand  $R_{\rm abs}$  wird so eingestellt, dass die absoluten Werte der Leistung mit dem Experiment übereinstimmen und die Größen  $n_{\rm ind}$ und  $n_{\rm kap}$  werden so justiert, dass die Maxima und Minima der Leistung richtig wiedergegeben werden (siehe Abb. 5.36).

Diese absorbierte Leistung ist im Gleichgewicht mit der Verlustleistung durch Ionisation und Oberflächenflüsse in dem Plasma gemäß:

© A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum

$$P_{\text{Verlust}} = kn_{\text{e}}n_{\text{g}} \left( E_{\text{Ionisation}} + E_{\text{Randschicht}} \right)$$
(5.124)

Der Arbeitspunkt einer Entladung entspricht dann dem Schnittpunkt der beiden Abhängigkeiten von  $P_{\rm abs}$  und  $P_{\rm Verlust}$  von der Ladungsträgerdichte  $n_{\rm e}$ , wie es in Abb. 5.36 illustriert ist. Mit steigendem Strom  $I_{\rm rf}$  steigt die Kurve  $P_{\rm abs}$ . Bei kleinen Werten von  $I_{\rm rf}$  entsteht nur ein Schnittpunkt bei kleinen Elektronendichten und die Entladung brennt im kapazitiven Modus. Bei hohen Werten wandert der Schnittpunkt direkt zu einem hohen Wert für die Ladungsträgerdichte und die Entladung springt in den induktiven Modus. Dieses Springen von dem kapazitiven Modus (E-Modus) in den induktiven Modus (H-Modus) führt zu einer Erhöhung der Ladungsträgerdichten um zwei Größenordnungen und einer entsprechend sehr viel intensiveren Emission.



**Abbildung 5.36:** Ein ICP kann in einem kapazitiven und induktiven Modus betrieben werden.

#### 5.3.2.2 Stochastische Heizung in ICP

Die Heizung in einer induktiven Entladung wird bisher sehr allgemein als ohmsche Heizung beschrieben. Auch bei der induktiven Entladung hat man eine stochastischen Heizung, da die Elektronen sich in dem räumlich und zeitlich sich verändernden abfallenden Feld innerhalb der Skintiefe bewegen. Dieses Problem ist viel einfacher zu behandeln als bei der kapazitiven Entladung, da dort ein Elektron aus einem feldfreien Bereich auf eine Region mit hoher Feldstärke fällt und dort instantan reflektiert wird. D.h. alle Integrationen über Phasen und Geschwindigkeiten führen zu großen Unsicherheiten durch den sprunghaften Anstieg des elektrischen Feldes zur Beschreibung des Problems in kapazitiven Plasmen. Bei der stochastischen Heizung in der induktiven Entladung ändert sich das elektrische Feld nur langsam innerhalb der Skintiefe, so dass durch die Integration keine so großen Unsicherheiten entstehen.

Zunächst ist die Geschwindigkeitszunahme in einem sich zeitlich verändernden elektrischen Feld über eine Zeitspanne  $\tau = t_2 - t_1$  gegeben als:

$$\Delta v = \frac{q}{m} \int_{t_1}^{t_2} E \mathrm{d}t \tag{5.125}$$

Dieses Feld fällt innerhalb der Skintiefe ab und oszilliert mit einer Frequenz  $\omega$  und einer Phasenlage  $\phi_0$ .

$$\Delta v = \frac{q}{m} \int_{t_1}^{t_2} E_0 e^{-\frac{z}{\delta}} \sin(\omega t + \phi_0) dt$$
 (5.126)

Ein Elektron wird jetzt an einem Ort z reflektiert, wenn es mit einer Geschwindigkeit  $v_z$  auf das oszillierende elektrische Feld trifft. Diese Reflektion zum Zeitpunkt t = 0 kann man durch eine Fallunterscheidung entsprechend  $t < 0 \rightarrow z = -v_z t$  und  $t > 0 \rightarrow z = v_z t$  ausdrücken. Damit wird der Unterschied in der Geschwindigkeit zu:

$$\Delta v = \frac{q}{m} \int_0^\infty E_0 e^{-\frac{v_z t}{\delta}} \sin(\omega t + \phi_0) \mathrm{d}t + \frac{q}{m} \int_{-\infty}^0 E_0 e^{\frac{v_z t}{\delta}} \sin(\omega t + \phi_0) \mathrm{d}t \quad (5.127)$$

Diese Integration ergibt:

$$\Delta v = \frac{q}{m} E_0 \frac{2\tau \sin \phi_0}{1 + (\tau \omega)^2} \tag{5.128}$$

Mit  $\tau$  der Wechselwirkungszeit innerhalb der Randschicht  $\tau = \delta/v_z$ . Der Energiezuwachs ist:

$$\Delta E = \frac{1}{2}m\left((v_{\rm z} + \Delta v)^2 - v_{\rm z}^2\right)$$
(5.129)

Inkl. der Mittelung über alle Phasen  $\langle \sin^2 \Phi_0 \rangle = 1/2$  erhalten wir schließlich:

$$\Delta E = \frac{q^2}{m} E_0^2 \frac{\tau^2}{\left(1 + (\tau\omega)^2\right)^2}$$
(5.130)

Dies ist der Energiegewinn für ein Elektron, das mit der Geschwindigkeit  $v_z$  in die Region der Skintiefe eindringt. Die gesamte Leistung erhält man

durch Integration über den Energieübertrag ( $\Delta E$ ) mal Auftreffrate ( $\propto v_z$ ) gewichtet mit der Verteilungsfunktion  $f_0$  gemäß:

$$P_{\rm stoch} = \int_0^\infty \Delta E v_{\rm z} f_0 {\rm d} v_{\rm z}$$
(5.131)

Mit der Annahme von  $f_0$  als Maxwellverteilung bekommen wir:

$$P_{\rm stoch} = \frac{q^2 E_0^2}{4m} \delta \frac{4\delta}{\bar{v}_{\rm e}} n_{\rm e} I(\alpha)$$
(5.132)

mit  $\alpha = \frac{4 \delta^2 \omega^2}{n_{\rm e} \bar{v}_{\rm e}}$  und

$$I(\alpha) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{x e^{-x}}{(x+\alpha)^2} \mathrm{d}x$$
(5.133)

Im Falle der induktiven Kopplung skaliert die Skintiefe  $\delta \propto n_{\rm e}^{-1/2}$ . D.h. die einzige Abhängigkeit der stochastische Heizung 5.132 von  $n_{\rm e}$  steckt in diesem Fall in dem Ausdruck  $I(\alpha)$ . Dieser nimmt gemäß Abb. 5.37 mit steigender Elektronendichte zu. Zudem ist noch die Effizienz dieser stochastischen Heizung eingezeichnet, die als effektive Stoßfrequenz  $\nu_{\rm stoch}$  ausgedrückt wird. Dazu ersetzt man die ohmsche Heizung

$$P = \frac{1}{2} E^2 \frac{n_{\rm e} e^2}{m\nu_{\rm m}} = \frac{1}{2} \int_0^\infty \left( E e^{-z/\delta} \right)^2 \frac{n_{\rm e} e^2}{m} \frac{\nu_{\rm m}}{\nu_{\rm m}^2 + \omega^2} \mathrm{d}z \tag{5.134}$$

durch einen analogen Ausdruck mit einer effektiven Frequenz  $\nu_{\rm stoch}$ 

$$P = \frac{1}{2} \int_0^\infty \left( E e^{-z/\delta} \right)^2 \frac{n_{\rm e} e^2}{m} \frac{\nu_{\rm stoch}}{\nu_{\rm stoch}^2 + \omega^2} dz = \frac{1}{4} \frac{n_{\rm e} e^2 \delta}{m} \frac{\nu_{\rm stoch}}{\nu_{\rm stoch}^2 + \omega^2} E_0^2 \quad (5.135)$$

Dieser lässt sich jetzt mit Gl. 5.132 vergleichen und  $\nu_{\text{stoch}}$  quantifizieren. Diese effektive Stoßrate wird normiert auf  $1/\tau = \frac{v_e}{\delta}$ , der inversen Verweilzeit der Elektronen in der Schicht mit der Dicke der Skintiefe. Dies ergibt ein Maß für die Effizienz der stochastischen Heizung gemäß  $\nu_{\text{stoc}}/(v_e/\delta)$ , wie es in Abb. 5.37 gezeigt ist. Man erkennt, dass bei mittleren Dichten die Effizienz groß wird. Bei sehr hohen Dichten wird die Skintiefe wieder klein und die Zeit in der geheizt werden kann dementsprechend kleiner.

## 5.3.3 EH-Hysterese und Instabilitäten in ICP

Bei der Betrachtung der Heizung von ICP wurde eingangs schon der Übergang von dem E-Modus, der kapazitiven Kopplung, in den H-Modus, der



Abbildung 5.37: Integral  $I(\alpha)$  gemäß Gl. 5.133 und Effizienz der stochastischen Heizung ausgedrückt als effektive Stoßfrequenz  $\nu_{\text{stoch}}$  normiert auf die Frequenz in der die Elektronen sich in der Skintiefe befinden.

induktiven Kopplung, betrachtet. Dieser Übergang wird durch die Schnittpunkte der Abhängigkeit von  $P_{\text{Verlust}}$  und  $P_{\text{abs}}$  von der Ladungsträgerdichte verursacht. Im Experiment beobachtet man oftmals nicht nur einen instantan Sprung zwischen den Moden sondern sogar eine ausgeprägte Hysterese. Bei dieser Hysterese erfolgt der Sprung von dem E-Modus zum H-Modus bei einem höheren RF-Strom  $I_{\text{rf}}$  während des Hochfahrens der Leistung im Vergleich zu dem Sprung von dem H-Modus zum E-Modus beim Herunterfahren der Leistung. Zusätzlich beobachtet man auch in einigen Systemen spontane Oszillationen zwischen diesen beiden Modi im kHz-Bereich.

Eine solche Hysterese oder Oszillation kann nur entstehen, wenn sich *drei* Schnittpunkte bilden zwischen  $P_{\text{Verlust}}$  und  $P_{\text{abs}}$ , wie in Abb. 5.38 illustriert ist. Dazu muss entweder die Verlustleistung oder die absorbierte Leistung im Bereich mittlerer Elektronendichten *nicht linear* werden (falls  $P_{\text{Verlust}}$  und  $P_{\text{abs}}$  linear in  $n_{\text{e}}$  sind, so ergibt sich ein direkter Übergang zwischen dem Eund H-Modus ohne Hysterese).

Diese Hysterese erklärt sich wie folgt. Bei einer nicht-linearen Kurve für  $P_{\rm abs}$ können sich drei Schnittpunkte ergeben von denen der mittlere aber instabil ist. D.h. eine Abweichung zu größeren bzw. kleineren Elektronendichten wird verstärkt und das Plasma läuft entweder in den E- oder H-Modus. Im reinen CCP-Modus, bekommt man nur einen Schnittpunkt bei kleinen Elektronendichten; mit Erhöhung von  $I_{\rm rf}$  entstehen drei Schnittpunkte. Die Entladung bleibt allerdings im E-Modus; erst wenn der unterste Schnittpunkt bei weiterer Erhöhung von  $I_{\rm rf}$  verschwindet, springt die Entladung in den H-Modus



Abbildung 5.38: Hysterese einer ICP-Entladung bei einer nicht-linearen Kennlinie für die absorbierte Leistung.

um; Verringert man jetzt den Strom  $I_{\rm rf}$  wieder, so *bleibt* die Entladung allerdings im H-Modus, gekennzeichnet durch den Arbeitspunkt am obersten Schnittpunkt von  $P_{\rm abs}$  und  $P_{\rm Verlust}$ ; erst wenn dieser Schnittpunkt bei weiterer Erniedrigung von  $I_{\rm rf}$  verschwindet gelangt man wieder in den E-Modus. D.h. eine ausgeprägte Hysterese wird sichtbar (siehe Abb. 5.38).

### 5.3.3.1 Nichtlinearität der absorbierten Leistung

Zunächst betrachten wir die Nichtlinearität der Kennlinien für  $P_{\rm abs}$  als Ursache für die Hysterese. Unter Berücksichtigung der kapazitiven Kopplung gemäß Gl. 5.123 wird die Kennlinie leicht nicht linear und eine kleine Hysterese wird sichtbar. Diese ist oftmals allerdings kaum messbar.

Ein viel größerer Effekt entsteht durch die Kopplung des Plasmas mit dem RF-Sender über eine Matchbox. Betrachten wir dazu ein Ersatzschaltbild der Anordnung, wie es in Abb. 5.39 gezeigt ist. Man erkennt sofort zwei Schwingkreise, die zum einen aus Matchbox und Spule bestehen und zum zweiten aus dem Plasma selber, mit einem großen induktiven Anteil. Stimmt man die Entladung zunächst für den Betrieb des induktiven Plasmas ab, wird die Leistung optimal in den zweiten Schwingkreis absorbiert, da dessen Resonanzfrequenz zum Betriebsmodus der Anregung passt. Benutzt man bei dieser Einstellung allerdings eine kleine Leistung, so dass der induktive Modus nicht anspringen kann, so wird Leistung allein in den ersten Schwingkreis eingekoppelt. Erhöht man die Leistung jetzt, so wird zwar Leistung in diesem ersten Schwingkreis absorbiert, aber das Plasma wird nicht intensiver, da die Ankopplung schlecht ist. Erst bei einer hohen Leistung, springt die induktive Kopplung an, dann ist die Abstimmung gut und die Leistung wird jetzt optimal im zweiten Schwingkreis absorbiert. Beim Herunterfahren der Leistung bleibt die Kopplung lange Zeit gut, und erst bei sehr geringen Leistungen springt man auf den Anfangszustand zurück. *D.h. eine Hysterese entsteht aus dem Wettbewerb der beiden Schwingkreise*. Dieser Effekt lässt sich nur Ausschalten indem man explizit keine angepasste Matchbox verwendet und die Güte des ersten Schwingkreises stark reduziert. In dieser Einstellung verschwindet plötzlich die Hysterese.



Abbildung 5.39: Ersatzschaltbild einer Ansteuerung einer ICP-Entladung.

### 5.3.3.2 Nichtlinearität der Verlustleistung

Neben der Nichtlinearität in der Kennlinie der absorbierten Leistung existieren aber auch mehrere Nicht-Linearitäten in den Kennlinien der Verlustleistung.

• Metastabile

Bei der Bildung von Metastabilen in der Entladung entsteht eine Population an Teilchen, die eine geringere Ionisationsenergie besitzen. D.h. in der Gleichung der Verlustleistung verringert sich ab einer bestimmten Ladungsträgerdichte, die mittlere Energie, die bei einer Ionisation verloren geht und die Kurve knickt ab. Dies ist in Abb. 5.40 gezeigt. Durch diese Nichtlinearität entsteht eine Hysterese wie eingangs motiviert.

• Negative Ionen



Abbildung 5.40: Bildung einer Hysterese für ein Plasma mit signifikanter Population an Metastabilen (links) bzw. an negativen Ionen (rechts).

Bei der Bildung von negativen Ionen wird die Kennlinie  $P_{\text{Verlust}}$  nach oben verschoben, da gilt:

$$P_{\text{Verlust}} = k n_{\text{e}} n_{\text{g}} E_{\text{Ionisation}} + v_{\text{B}} n_{+} E_{\text{Randschicht}}$$
(5.136)

Für den Fall eines stark elektronegativen Plasmas  $(n_e \ll n_-)$  wird  $n_+ = n_-$  und wir bekommen:

$$P_{\text{Verlust}} = k n_{\text{e}} n_{\text{g}} E_{\text{Ionisation}} + v_{\text{B}} n_{-} E_{\text{Randschicht}}$$
(5.137)

D.h. die Kennlinie verschiebt sich nach oben. Dies führt wiederum zu drei Schnittpunkten und damit zu einer Hysterese. Zusätzlich entsteht bei bestimmten Betriebsparameter auch eine selbstständige Oszillation. Betrachten wir dazu zunächst ein Plasma im ICP-Modus mit einer hohen Elektronendichte aber geringer negativer Ionendichte. Bei der hohen Elektronendichte bilden sich negativen Ionen und die Verlustkurve schiebt sich langsam nach oben, solange bis der obere Schnittpunkt verschwindet. Die Entladung fällt in den kapazitiven Modus zurück, die Elektronendichte sinkt und damit auch die Dichte an negativen Ionen und die Kurve der Verlustleistung sinkt wieder. Dies geschieht solange bis der untere Schnittpunkt verschwindet und der Zyklus wieder von neuem beginnen kann. Die Umlauffrequenz dieser Oszillation beträgt typischer Weise wenige kHz. Eine Messung in einem elektronegativen SF<sub>6</sub>-Plasma ist in Abb. 5.41 gezeigt.



**Abbildung 5.41:** Oszillationen der Ladungsträgerdichten in elektronegativen SF<sub>6</sub>-Plasmen: Reines SF<sub>6</sub>-Plasma bei 5 mTorr und 530 W (links);  $Ar/SF_6$  (1:1) Mixtur bei 5 mTorr und 550 W (rechts) [11].

# 5.4 Mikrowellenplasmen

# 5.4.1 Erzeugung von Mikrowellenstrahlung

Die Erzeugung von Plasmen mittels Mikrowellen (Bereich GHz bis mehrere Hundert GHz) ist erst in den letzten Jahrzehnten entwickelt worden. Erst mit der Erfindung des Radars standen leistungsstarke Quellen für Mikrowellenstrahlung zur Verfügung.

Die häufigsten Quellen für Mikrowellen sind **Magnetrons** und **Klystrons**. In beiden Fällen erzeugt man zunächst einen Elektronenstrahl, der in einer geometrisch definierten Struktur eine Schwingung eines elektrischen Feldes im Mikrowellenbereich erzeugt.

Bei einem **Magnetron** (siehe Abb. 5.42) wird eine zentrale Kathode geheizt und emittiert Elektronen, diese Elektronen verlassen die Kathode und werden durch eine Magnetfeld abgelenkt. Es entsteht ein Ringstrom um diese Kathode, die von einer Anode umschlossen ist. In dieser Anode sind kleine Öffnungen eingelassen, in denen (ähnlich zu einer Orgelpfeife) das elektrische Feld zu Oszillationen angeregt wird. Energie wird von der Elektronenbewegung auf die Feldoszillationen übertragen und die Elektronen gruppieren sich zu Paketen. Diese oszillierenden Felder werden über Hohlleiter abgeführt und bilden dann einen Mikrowellenstrahl. Magnetrons sind sehr einfach und kompakt aufgebaut und finden vielfältigen Einsatz. Ihre Frequenz ist nicht ganz präzise, da die Frequenzen sich durch die Abweichungen in der Geometrie und durch Temperaturschwankungen leicht verschieben können.

Alternativ zu einem Magnetron lässt sich Mikrowellenstrahlung auch mit einem **Klystron** erzeugen (siehe Abb. 5.42). Hier wird ein Elektronenstrahl direkt in einen Resonanzraum eingekoppelt und überträgt auch dort wieder seine Energie auf Oszillationen des elektrischen Feldes. Dies führt wieder zu einer Gruppierung der Elektronen (bunching) und die Energie im oszillierenden elektrischen Feld wird als Mikrowellenstrahlung abgeführt.

Die Übertragung der Mikrowellenstrahlung ist allerdings sehr aufwändig. Zunächst ist die Dämpfung der Mikrowellenstrahlung durch Materie signifikant, so dass die Übertragung in der Regel durch Hohlleiter bewerkstelligt werden muss. Dies ist viel aufwändiger als eine einfache Verkabelung im Fall von CCP oder ICP.

Ein typischer Aufbau einer Mikrowellenversorgung eines Plasmas ist in Abb. 5.43 gezeigt: zunächst muss der Mikrowellensender vor reflektierter Leistung geschützt werden, was durch einen **Zirkulator** gelingt, der rücklaufende Wellen in einen Sumpf dissipiert. Schließlich wird über **Richtkoppler** ein Teil der Wellenenergie abgeleitet, um die Intensitäten der hin- und rücklaufenden Wellen zu vermessen. Ein **Stubtuner** sorgt für die Anpassung/Abstimmung



Abbildung 5.42: Magnetron, Klystron.

zwischen Mikrowellensender und Plasma. Bei einem Stubtuner werden metallische Stifte in den Mikrowellenhohleiter eingelassen und schließen dort das Feld kurz. D.h. es wird lokal eine definierte Randbedingung für die Phase der oszillierenden E-Felder erzeugt, die so den Bereich zwischen Stubtuner und Mikrowellensender einerseits und zwischen Stubtuner und Plasmakammer andererseits abstimmen. Unter Umständen findet sich noch ein **Modenkonverter** in dem Hohlleiter, wenn transversale Moden in zirkulare Moden umgewandelt werden müssen (Beispiel ECR-Plasmen, siehe unten). Schließlich koppelt die Mikrowelle über ein Fenster in den Unterdruckbereich des Plasmas ein. Diese Fenster müssen möglichst wenig Mikrowellenstrahlung absorbieren und sind durch den direkten Plasmakontakt extrem belastet.

Das Eindringen der Mikrowellenstrahlung in ein Plasma lässt sich am einfachsten aus dem Brechungsindex eines Plasmas ableiten.

$$\tilde{n}^2 = 1 - \frac{\omega_{\rm p}^2}{\omega^2} \frac{1}{1 + \iota_{\omega}^{\nu_{\rm m}}}$$
(5.138)

Für den Fall  $\nu_{\rm m} \gg \omega$  bekommen wir:

$$\tilde{n}^2 = 1 + i \frac{\omega_{\rm p}^2}{\omega \nu_{\rm m}} \tag{5.139}$$

D.h. das elektrisch Feld klingt mit einer Abklingkonstante  $\alpha$  in das Plasma ab:



Abbildung 5.43: Elemente eines Mikrowellenplasma.

$$E = E_0 e^{-\alpha z} \tag{5.140}$$

Die Eindringtiefe  $\delta$  ist dabei  $\alpha = 1/\delta$ . Aus der Lösung der Maxwellgleichungen für die Ausbreitung der Wellen in das Plasma können, wir für eine planare Anordnung  $\alpha$  ableiten zu:

$$\alpha = \frac{\omega_{\rm p}}{c} \sqrt{\frac{\omega}{\nu_{\rm m}}} \tag{5.141}$$

Dies entspricht typischen Eindringtiefen von Zentimetern bei einer Mikrowellenfrequenz im Bereich GHz.

### 5.4.2 Mikrowellen-Reaktoren

Die Wellenlänge der eingekoppelten Mikrowellen liegt für typischerweise 2.45 GHz bei 12 cm. D.h. diese Strahlung wird in einem kleinen Volumen in dem Plasmareaktor absorbiert. Ohne besondere Maßnahmen brennen diese Mikrowellenplasmen immer vor dem Einkoppelfenster.

Es existieren nun mehrere Konzepte, um diese starke Lokalisierung von Mikrowellenplasmen zu überwinden, wie in Abb. 5.44 illustriert ist: (links oben) im einfachsten Fall wird die Strahlung hinter dem Fenster absorbiert, es entsteht ein kleiner Plasmaball; (rechts oben) falls die Kammer selbst resonant für die eingekoppelte Strahlung ausgelegt wird, so kann sich eine Feldverteilung in der Plasmakammer ausbilden, die zu einem größeren homogeneren Plasma führt; (links unten) über eine Spiegelkonstruktion wird die Leistung einer Mikrowellenquelle auf die Oberfläche eines mikrowellen-transparenten



Abbildung 5.44: Mikrowellenplasmareaktoren: (links oben) Bildung eines Plasmas direkt vor dem Einkoppelfenster; (rechts oben) in einem resonanten Reaktor kann sich eine stehende Welle und damit ein großes Plasma ausbilden; (links unten) über eine Spiegelanordnung kann die Mikrowellenstrahlung bei Normaldruck zu einem transparenten Reaktor geführt werden; (rechts unten) in einem Zweikammersystem wird die Mikrowellenstrahlung homogen auf eine Serie von Einkoppelfenster verteilt.

Plasmagefäßes verteilt. Dadurch bekommt man sehr homogene Plasmen ohne die Mikrowellenquelle selbst stark zu belasten; (rechts unten) Man bildet ein Zweikammersystem aus, in dem man in der einen Kammer bei Normaldruck die Mikrowellenstrahlung verteilt und dann über eine Serie von Fenstern diese Mikrowellenleistung in die Plasmakammer hinüberkoppelt. Die Homogenität des Plasma hängt dann von der Homogenität der Verteilung der Mikrowellen in der ersten Kammer ab.

Schließlich existiert noch ein exotisches Konzept, die **Laufentladung** (siehe Abb. 5.45). Betrachten wir dazu einen Hohlleiter durch den gepulste Mikrowellenleistung geführt wird. Dieser Hohlleiter sei evakuiert und an einem Ende sei das Einkoppelfenster. Am anderen Ende wird zunächst das Plasma gezündet, da die Leistung so eingestellt wird, dass nur eine lokale Feldüberhöhung an einer Spitze oder eine effiziente Zündbedingung durch ein zusätzliches Magnetfeld die Entstehung des Plasmas erlaubt. Nach dem Zünden dieses Plasmas führt die Absorption der Mikrowellen dazu, dass die Mikrowellenleistung stark auf der Seite des Plasmas absorbiert ist, die dem Einkoppelfenster zugewandt ist. Man erreicht einen Punkt in dem der Cut-Off der Mikrowellenstrahlung ein weiteres Eindringen verhindert und das



Abbildung 5.45: Laufentladung: in einem evakuierten Hohlleiter wird entfernt vom Einkoppelfenster, das Zünden begünstigt. Nach der Entstehung des Plasmas läuft dieses durch den Cut-Off zum Einkoppelfenster.

Plasma kann an dem Ort brennen ohne die Anwesenheit der zusätzlichen "Zündhilfe". Diese Situation ist instabil und das Plasma läuft in Richtung zum Einkoppelfenster, da fortlaufend der Punkt an dem der Cut-Off eintritt sich in diese Richtung verschiebt. Wir bekommen eine Laufentladung, die erst zum Stehen kommt, wenn das Plasma das Einkoppelfenster erreicht hat. Dann erreicht man je nach Einstellung das Ende des Leistungspulses und das Plasma vor dem Einkoppelfenster verlischt. Erst mit dem nächsten Leistungspuls beginnt der Zyklus wieder von Neuem.

### 5.4.3 Oberflächenwellenplasmen

### 5.4.3.1 Wellenausbreitung

Die Abstimmung eines Mikrowellenplasmas auf große Volumina und große Flächen ist schwierig. Bei dem Konzept der Oberflächenwellenplasmen [54] kann man allerdings die besondere Natur der Wellenausbreitung ausnutzen, um ein großflächiges homogenes Plasma zu erzeugen.

Bei einem Oberflächenwellenplasma wird Mikrowellenstrahlung über einen Resonator in ein mit gasgefülltes Quartzrohr eingekoppelt. Ein Plasma entsteht nicht nur im Innern des Quartzrohres im Resonator, sondern es breitet sich darüber hinaus entlang des Quartzrohres aus. Ein lang gestrecktes Plasma entsteht (siehe Abb. 5.48). Die Ausbreitung des Plasmas wird von Wellen getragen, die sich an der Grenzfläche zwischen Quartzrohr und Plasma ausbreiten. Nachdem diese an der Oberfläche laufen, kann der Cut-Off die Größe des Plasmas entlang des Rohres nicht begrenzen.

Bei den Oszillationen dieser Welle wird die Ladung in dem Plasma durch eine entsprechende Polarisationsladung im Dielektrikum kompensiert (siehe Abb. 5.46). An der Grenzfläche Quartzrohr, Plasma muss die Wellengleichung erfüllt sein:



Abbildung 5.46: Oberflächenwellenplasma.

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{n^2}{c^2} \ddot{\vec{E}} = 0 \tag{5.142}$$

mit dem Ansatz:

$$E = E_0 e^{\imath \omega t} e^{\alpha x - \imath k_z z} \tag{5.143}$$

Sowohl im Dielektrikum (Index d) als auch im Plasma (Index p) gilt es eine Lösung zu finden entsprechend einem Brechungsindex  $n_{\rm d}$  bzw.  $n_{\rm p}$ . Im Fourierraum wird die Wellengleichung zu:

$$\alpha_{\rm p}^2 - k_{\rm z}^2 + \frac{\omega^2}{c_{\rm z}^2} n_{\rm p}^2 = 0 ag{5.144}$$

$$\alpha_{\rm d}^2 - k_{\rm z}^2 + \frac{\omega^2}{c^2} n_{\rm d}^2 = 0$$
 (5.145)

nachdem die Ladungsmenge im Dielektrikum proportional zu  $\epsilon_d = n_d^2$  ist und die Ladungsmenge im Plasma proportional zur Abklingkonstante  $\alpha_p$ , muss gelten:

$$\frac{\alpha_{\rm p}}{\epsilon_{\rm p}} = -\frac{\alpha_{\rm d}}{\epsilon_{\rm d}} \tag{5.146}$$

bzw.

$$\frac{\alpha_{\rm p}}{n_{\rm p}^2} = -\frac{\alpha_{\rm d}}{n_{\rm d}^2} \tag{5.147}$$

Die Umkehrung des Vorzeichens drückt aus, dass jeweils die andere Polarität im Plasma bzw. im Dielektrikum vorliegt (siehe Abb. 5.48). Zunächst wandeln wir die Gl. 5.144 und 5.145 um

$$\frac{\alpha_{\rm p}^2}{n_{\rm p}^4} - \frac{k_{\rm z}^2}{n_{\rm p}^4} + \frac{\omega^2}{c^2} \frac{1}{n_{\rm p}^2} = 0$$
(5.148)

$$\frac{\alpha_{\rm d}^2}{n_{\rm d}^4} - \frac{k_{\rm z}^2}{n_{\rm d}^4} + \frac{\omega^2}{c^2} \frac{1}{n_{\rm d}^2} = 0$$
(5.149)

ziehen sie voneinander ab:

$$\frac{k_{\rm z}^2}{n_{\rm p}^4} - \frac{\omega^2}{c^2} \frac{1}{n_{\rm p}^2} = \frac{k_{\rm z}^2}{n_{\rm d}^4} - \frac{\omega^2}{c^2} \frac{1}{n_{\rm d}^2}$$
(5.150)

Dies lässt sich nach  $k_z$  auflösen und wir bekommen ein Wellenzahl für die Ausbreitung entlang der Plasmasäule von:

$$k_{\rm z} = n_{\rm d} \frac{\omega}{c} \left[ \frac{\omega_{\rm p}^2 - \omega^2}{\omega_{\rm p}^2 - (1 + n_{\rm d}^2)\omega^2} \right]^{1/2}$$
(5.151)

mit  $n_p^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ . Die Wellenzahl wird unendlich für den Fall der Resonanz. Diese wird getroffen bei:

$$\omega_{\text{Resonanz}} = \omega_P \left(\frac{1}{1+n_d^2}\right)^{1/2} \tag{5.152}$$

D.h. die Resonanzfrequenz hängt jetzt von der Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums ab. Mit steigendem Brechungsindex sinkt die Frequenz ab. Dies ist anschaulich einsichtig, da bei der Ausbreitung der Wellen nicht nur die Elektronen in dem Plasma schwingen, sondern auch die Ladungen in dem Dielektrikum bewegt werden müssen. D.h. die Trägheit der Oszillation steigt an, was zu einer Erniedrigung der Resonanzfrequenz führt.

#### 5.4.3.2 Plasmagleichgewicht

Im Folgenden wollen wir die Absorption der Leistung in einem Oberflächenwellenplasma betrachten. Zunächst wird ein Teil der Mikrowellenleistung, die entlang des Oberflächenwellenplasmas läuft in dem Plasma absorbiert. Wenn die Feldstärke gemäß:

$$E = E_0 e^{-\alpha z} \tag{5.153}$$

variiert, bekommt man als Änderung der Leistung

$$P_{\mu w} = P_{\mu w}(z=0)e^{-2\alpha z}$$
(5.154)

bzw:

$$\frac{\mathrm{d}P_{\mu\mathrm{w}}}{\mathrm{d}z} = -2\alpha P_{\mu\mathrm{w}} \tag{5.155}$$

ab. Diese eingekoppelte Leistung der Mikrowelle wird in dem Plasma dissipiert. Im einfachsten Fall ist dies:

$$\frac{\mathrm{d}P_{\mathrm{abs}}}{\mathrm{d}z} = n_{\mathrm{e}}(z)P_{\mathrm{e}}A \tag{5.156}$$

mit  $P_{\rm e}$  der Leistung, die pro Elektron dissipiert wird und A der Querschnittsfläche des Rohres (bzw. der Zone in der die eindringende Welle im Plasma absorbiert wird). Im Gleichgewicht besagt die Leistungsbilanz d $P_{\rm abs} = -dP_{\mu w}$ . D.h. wir können setzen:

$$2\alpha P_{\mu \mathbf{w}} = n_{\mathbf{e}}(z)P_{\mathbf{e}}A\tag{5.157}$$

Um eine Abhängigkeit bezüglich des Elektronendichteprofils entlang des Oberflächenwellenplasmas zu bekommen, leiten wir diese Gleichung nach dem Ort z ab, und erhalten:

$$2\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}z}P_{\mu\mathrm{w}} + 2\alpha \underbrace{\frac{\mathrm{d}P_{\mu\mathrm{w}}}{\mathrm{d}z}}_{-2\alpha P_{\mu\mathrm{w}}} = A\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}(z)}{\mathrm{d}z}P_{\mathrm{e}} + An_{\mathrm{e}}(z)\frac{\mathrm{d}P_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}z}$$
(5.158)

Anschließend ersetzen wir die Ableitungen nach z durch Ableitungen nach  $n_{\rm e}$  gemäß:

$$\frac{\mathrm{d}P_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}z} = \frac{\mathrm{d}P_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}}\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}z} \tag{5.159}$$

usw. Mit dieser Ersetzung lösen wir nach  $\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}z}$  auf und bekommen:

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}z} = -2\alpha n_{\mathrm{e}}(z) \left[ 1 + \frac{n_{\mathrm{e}}}{P_{\mathrm{e}}} \frac{\mathrm{d}P_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}} - \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}} \frac{n_{\mathrm{e}}}{\alpha} \right]^{-1}$$
(5.160)

Unter der Annahme, dass die dissipierte Leistung pro Elektron nicht explizit von der Elektronendichte selbst abhängt  $\left(\frac{dP_e}{dn_e} = 0\right)$  ergibt sich:

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}z} = -2\alpha n_{\mathrm{e}}(z) \left[ 1 - \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}} \frac{n_{\mathrm{e}}}{\alpha} \right]^{-1}$$
(5.161)

Die Abhängigkeit von  $\alpha$  von der Elektronendichte muss man jetzt durch eine elektromagnetische Betrachtung der Ausbreitung der elektrischen Felder berechnen. Für eine zylindrische Anordnung kann man eine analytische Näherung ableiten zu:

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}z} = -\frac{1}{0.2R}\nu_{\mathrm{m}}m_{\mathrm{e}}\omega\frac{\epsilon_{0}}{e^{2}} \tag{5.162}$$

D.h. die Abnahme der Elektronendichte ist konstant und hängt nicht explizit von der Entfernung z zur Mikrowelleneinkopplung ab. Dieser Gradient  $\frac{dn_e}{dz}$  wird stärker mit der Frequenz bzw. der Stoßrate, und wird flacher mit dem Radius des Zylinders. Dieses Ergebnis lässt sich motivieren. Im einfachsten Bild, falls  $\alpha(z) = const$ . nähme die eingekoppelte Leistung exponentiell entlang des Rohres ab, da pro Wegabschnitt  $\Delta z$  ein bestimmter Anteil der Leistung absorbiert wird. Allerdings führt das Sinken der Elektronendichte zu einer Vergrößerung der Eindringtiefe der Welle in das Plasma und zur einer Variation von  $\alpha$ . D.h. obwohl die Leistung sinkt, kann jetzt ein größeres Volumen geheizt werden. Für eine zylindrische Anordnung ergibt dies genau einen linearen Abfall von  $n_e(z)$ , der in Experimenten als auch in Modellrechnungen wieder gefunden wurde, wie in Abb. 5.47 gezeigt ist.



**Abbildung 5.47:** Modellierung der axialen Abnahme der Elektronendichte in einer Plasmasäule [21].

Als technische Realisierung von Oberflächenwellenplasmen gibt es zunächst **Surfatrons**, bei denen ein gasgefülltes Quartzrohr durch eine Mikrowellenkavität hindurch geführt wird (siehe Abb. 5.48). Die Welle breitet sich entlang des Rohres aus, und die Plasmadichte nimmt kontinuierlich ab.

Ein sehr elegantes Konzept, ist das Konzept der **Plasmaline**. Hier wird das Surfatron invertiert, indem man zunächst die Mikrowellenleistung direkt in

ein Quartzrohr bei Atmosphärendruck einkoppelt. Dieses Quartzrohr wird in ein Vakuumgefäß hinein geführt und um das Rohr herum bildet sich ein Plasma. Das leitfähige Plasma bildet dabei die Wände des Mikrowellenhohleiters. Mit diesem Konzept lassen sich sehr ausgedehnte lineare Plasmen erzeugen. Weiterhin kann durch das Konzept der **Duo-Plasmaline**, der lineare Dichteabfall genutzt werden, um durch zwei gegenläufige Quellen ein räumlich homogenes Plasma zu erzeugen (siehe Abb. 5.48). D.h. bei einem gleichartigen Betrieb beider Mikrowellensender an beiden Enden des Quartzrohres ergibt sich ein homogenes Dichteprofil.



Abbildung 5.48: Duo-Plasmaline, Plasmaline, Surfatron. Foto einer Duo-Plasmaline aus dem IPF Stuttgart.

# 5.5 Magnetisierte Plasmen

## 5.5.1 Allgemeines

Die Überlagerung eines Plasmas mit einem Magnetfeld ist ein zusätzlicher Steuerknopf für die Einstellung der Plasmadichte als auch der Ionenenergie. In der Anwendung sind diese Arten von Plasmen selten, da die Erzeugung von Magnetfeldern zu Inhomogenitäten der Entladung führt und zum anderen die Erzeugung der Magnetfelder generell teuer ist. Hierbei sind Magnetfeldstärken im Bereich 100 mT notwendig, damit der Gyrationsradius der Elektronen kleiner als die freie Weglänge wird, um eine effiziente Magnetisierung der Elektronen zu gewährleisten. Die dazu notwendigen Zyklotronfrequenzen liegen im GHz-Bereich, d.h. die Leistungseinkopplung in diese magnetisierten Plasmen erfolgt in der Regel über die Einstrahlung von Mikrowellen.

Der Einfluss des Magnetfeldes auf diese Plasmen lässt sich in zwei Bereiche einteilen - der Erhöhung des Einschlusses als auch der Erhöhung der Effizienz der Heizung:

• Einschluss

In magnetisierten technischen Plasmen sind, oftmals nur die Elektronen magnetisiert. Ihr Transport senkrecht zu den Magnetfeldlinien wird behindert, da für die klassische Senkrechtdiffusion gilt:

$$D_{\perp} = \frac{\pi}{8} r_{\rm c}^2 \nu_{\rm m} \propto \frac{\nu_{\rm m}}{B^2}$$
 (5.163)

D.h. für hohe Magnetfelder wird die Senkrechtdiffusion unterdrückt und erst Stoßprozesse gemäß einer Stoßfrequenz  $\nu_m$  erlauben Teilchentransport (siehe Abb. 5.49). Dieser Effekt wird in mehreren Plasmatypen genutzt.

In so genannten **MERIE-Plasmen** (MERIE Magnetically enhanced reactive ion etching) befindet sich ein Magnetfeld parallel vor einer Oberfläche. Dies unterdrückt den Verlust an Elektronen. Durch den besseren Einschluss können die verbleibenden Elektronen besser geheizt werden und höhere Temperaturen und Plasmadichten stellen sich ein.

Bei der so genannten **Bucket-Source** [19], werden alternierende Magnete auf der Außenseite eines Entladungsgefäßes verteilt. Durch diese Anordnung entstehen kleine magnetische Spiegel sowie Felder parallel zur Oberfläche, die den Verlust an Ladungsträgern minimieren. Solche Bucket-Sources wurden als Quellen für negative Wasserstoffionen



**Abbildung 5.49:** Magnetischer Einschluß in einer MERIE-Anordnung und in einer Bucket-Source.

in der Fusion eingesetzt. Diesen Quellen wurde zusätzlich ein magnetisches Filterfeld überlagert, um heiße Elektronen von kalten Elektronen zu trennen. Gerade diese kalten Elektronen führen durch Anlagerungsreaktionen gemäß $e^- + H \rightarrow H^-$  zu negativen Wasserstoffionen.

Schließlich werden kleine Magnete in der Praxis noch eingesetzt, um inhomogene Plasmaentladungen homogener zu machen. Falls der Oberflächenverlust groß ist, stellt sich als Dichteprofil im einfachsten Fall einer Parallelplattenanordnung ein Cosinusprofil ein, da die Randbedingung  $n_e = 0$  zu erfüllen ist. Durch zusätzlich Magnete wird lokal die Randbedingung an der Oberfläche verbessert und die Elektronendichte fällt nicht mehr so stark zum Rand des Plasmas hin ab.

• Effizienz der Heizung

Neben dem Einschluss erhöht ein Magnetfeld auch die Effizienz der Heizung, da resonant bei den Zyklotronfrequenzen der Elektronen oder Ionen bzw. der oberen und unteren Hybriden geheizt werden kann. Gerade bei dem Heizen bei der Ionenzyklotronfrequenz bzw. unteren Hybriden gelangt die Anregungsfrequenz wieder in den MHz Bereich, was technisch attraktiv ist.

### 5.5.2 Elektron-Zyklotron-Resonanz-Plasmen (ECR)

#### 5.5.2.1 Heizung

Eine nahe liegende Realisierung eines magnetisierten Plasmas ist das **Elektron-Zyklotron-Resonanz-Plasma** (ECR). Dazu wird eine Welle parallel zu einem Magnetfeld eingestrahlt. Bei der Zyklotronfrequenz wird die rechts zirkular polarisierte Welle absorbiert. Um die Anpassung Mikrowellensender - Plasma zu optimieren wird aus diesem Grund in der Zuleitung ein Modenkonverter eingesetzt, der aus transversalen Hohlleitermoden rechts zirkular polarisiertes Licht macht.

In der Regel ist das Magnetfeld nicht homogen, so dass die Absorption der Leistung nur in einem begrenzten Volumen stattfinden kann, der **Resonanzzone** mit einer Ausdehnung  $\Delta z$ , wie es schematisch in Abb. 5.50 gezeigt ist. In diesem Volumen kann jetzt ohmsch geheizt werden analog zur Heizung in Hochfrequenzfeldern, wobei die Leistungsdichte dann als:

$$P = \langle j E_{\mu \mathbf{w}} \rangle \tag{5.164}$$

berechnet werden kann.

Neben dieser ohmschen Heizung wollen wir aber auch die stochastische Heizung analysieren. Danach wird ein Elektron in der Nähe der Resonanzzone effizient beschleunigt. Falls Resonanzfrequenz und Mikrowellenfrequenz nicht genau passen, verschiebt sich die Phasenlage zwischen der zirkular polarisierten Mikrowelle und der Kreisbewegung der Elektronen. Wenn beide außer Phase geraten, kommt der Heizeffekt zum Erliegen. Diese Zeitspanne  $t_{\rm res}$  in der sie außer Phase geraten legt zusammen mit der Geschwindigkeit  $v_{\rm res}$  mit der die Elektronen in die Resonanzzone eintreten die Dicke  $\Delta z$  der Resonanzzone fest. Nach diesem Bild wollen wir die stochastische Heizung ableiten. Betrachten wir zunächst ein räumlich sich veränderndes Magnetfeld, wie in Abb. 5.50 gezeigt.

Der Gradient im Magnetfeld kann ausgedrückt werden durch eine örtliche Variation der Zyklotron-Frequenz:

$$\omega_{\rm ce} = \omega_{\mu \rm w} \left(1 + \underbrace{\frac{1}{\omega_{\rm c}} \frac{\partial \omega_{\rm c}}{\partial z}}_{\alpha} z\right) = \omega_{\mu \rm w} (1 + \alpha z) \tag{5.165}$$

Der Ort z, den ein Elektron erreicht, das durch die Resonanzzone mit der Geschwindigkeit  $v_{\rm res}$  fliegt ist gegeben als  $z = v_{\rm res}t$ . Die Geschwindigkeit bzw. der Gradient im Magnetfeld sei sehr groß d.h.  $\alpha v_{\rm res}t \gg 1$  und wir können für die zeitliche Entwicklung des Winkels  $\dot{\Theta} = \omega_{\rm c}$  schreiben:



Abbildung 5.50: Räumliche Variation des Magnetfeldes bzw. Zyklotronresonanzfrequenz sowie der Mikrowellenfrequenz. Unterschiedliche Formen der Mikrowelleneinkopplung relativ zum Gradienten im B-Feld.

$$\dot{\Theta} = \omega_{\mu w} \alpha v_{\rm res} t$$
 bzw.  $\Theta = \omega_{\mu w} \alpha v_{\rm res} \frac{1}{2} t^2$  (5.166)

Dieser Winkel ist gegeben als  $\tan \Theta = \frac{v_y}{v_x}$ . Wenn wir annehmen, dass die Zeitspanne  $t_{\rm res}$  in der geheizt werden kann, durch das Auseinanderlaufen der Phase bis zu 180 ° gegeben ist, so können wir mit  $\Theta = \pi = \omega_{\mu w} \alpha v_{\rm res} \frac{1}{2} t_{\rm res}^2$  ableiten:

$$t_{\rm res} = \left(\frac{2\pi}{\omega_{\mu\rm w}\alpha v_{\rm res}}\right)^{1/2} \tag{5.167}$$

Daraus lässt sich gleichzeitig die Dicke der Resonanzzone  $\Delta z$  bestimmen gemäß:

$$\Delta z = v_{\rm res} t_{\rm res} = \left(\frac{2\pi v_{\rm res}}{\omega_{\mu \rm w} \alpha}\right)^{1/2} \tag{5.168}$$

Die Geschwindigkeitszunahme in dieser Zeitspanne beträgt:

© A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum

$$\Delta v = \frac{eE_{\rm r}}{m} \left(\frac{2\pi}{\omega_{\mu \rm w} \alpha v_{\rm res}}\right)^{1/2} \tag{5.169}$$

Damit ist der Energiezuwachs pro Durchtritt durch die Resonanzzone gegeben als:

$$\Delta E = \frac{1}{2}m\Delta v^2 = \frac{e^2 E_{\rm r}^2}{m} \frac{\pi}{\omega_{\rm rf} \alpha v_{\rm res}}$$
(5.170)

Die absorbierte Leistung ist schließlich  $P = n_{\rm e} v_{\rm res} \Delta E$ :

$$P = \frac{\pi n_{\rm e} e^2 E^2}{m \omega_{\mu \rm w} \alpha} \tag{5.171}$$

Man erkennt, dass die Leistung klein wird, falls  $\alpha$  groß ist, d.h. das Magnetfeld sich lokal stark ändert. Weiterhin ist die Heizung unabhängig von  $v_{\rm res}$ , da zum einen mit steigender Geschwindigkeit die Verweilzeit in der Resonanzzone zwar kleiner wird, aber zum anderen die Anzahl der Elektronen die pro Zeit in diese Resonanzzone eintreten größer wird.

Diese Lösung für die stochastische Heizung ist nicht ganz selbstkonsistent, da das elektrische Feld gerade durch Absorption ja geschwächt wird und innerhalb der Resonanzzone abnimmt.

#### 5.5.2.2 Technische Realisierung von ECR-Plasmen

Für die technische Realisierung eines ECR-Plasmas gilt es zu beachten, dass die eingekoppelte Mikrowellenstrahlung auch den Ort der Resonanzzone erreicht. Dies ist nicht notwendigerweise gegeben, da neben der Resonanz auch der Cut-Off bei der Frequenz  $\omega_{\rm R}$  auftritt. Dazu betrachten wir die Dispersion der Wellen, wie sie in Abb. 5.51 gezeigt ist.

Man erkennt, dass der Cut-Off generell bei höheren Frequenzen als die Zyklotronresonanzfrequenz auftritt. Nachdem das Magnetfeld sich räumlich ändert ändert sich nicht nur der Ort der Resonanz sondern auch der Ort an dem der Cut-Off auftritt. Betrachten wir dazu zwei Fälle wie in Abb. 5.50 illustriert ist. Die Linie, die den räumlichen Verlauf der Cut-Off Frequenz markiert ist gegenüber  $\omega_{ce}$  nach oben verschoben. D.h. wenn wir die Mikrowelle aus denjenigen Regionen einstrahlen in denen das Magnetfeld bzw. die Zyklotronfrequenz niedriger als die Mikrowellenfrequenz ist, so erreichen wir den Cut-Off *bevor* wir die Resonanzzone erreichen, d.h. die Welle wird reflektiert ohne dass sie heizen konnte. Im umgekehrten Fall, wenn wir von derjenigen Seite die Mikrowelle einstrahlen in der das Magnetfeld bzw. die Zyklotronfrequenz größer als die Mikrowellenfrequenz ist, so erreichen wir die Resonanzzone



Abbildung 5.51: Dispersion von Elektron-Zyklotron-Wellen.

ungestört. Aus diesem Grund ist es angeraten eine so genannte **Hochfeldeinkopplung** zu realisieren, d.h. die Einkopplung der Mikrowelle von der Hochfeldseite eines Reaktors.

Eine mögliche technische Realisierung eines ECR-Plasmas ist in Abb. 5.52 gezeigt. Im Zentrum eines Magnetfeldes wird die Mikrowellenstrahlung eingekoppelt und gelangt so von der Hochfeldseite aus zu der Resonanzzone. Das Magnetfeld expandiert in die Plasmakammer an dessen Boden sich die Substrate befinden. Es stellt sich ein Unterschied im Plasmapotential entsprechend der unterschiedlichen Elektronendichten im Bereich der Quelle und des Substrates ein.

In ECR-Plasmen lässt sich zudem die Energie der auf das Substrat auftreffenden Ionen leicht manipulieren. Zunächst wird die Ionenenergie, durch den Unterschied in dem Plasmapotential beschleunigt, da sich innerhalb der Resonanzzone ein hoch dichtes Plasma und ein entsprechend hohes Plasmapotential  $\Phi_{\text{Quelle}}$  ausbildet. In der Region des Substrates ist die Plasmadichte entsprechend kleiner und damit das lokale Plasmapotential  $\Phi_{\text{Substrat}}$ . Weiterhin wird die Energie der Ionen in Richtung auf das Substrat durch den Spiegeleffekt in dem divergierenden Magnetfeld modifiziert, da Senkrechtgeschwindigkeit sich in Parallelgeschwindigkeit umwandelt.

# 5.5.3 Helikon-Plasmen

Eine exotische Variante der magnetisierten Plasmen sind **Helikonplasmen**. Betrachten wir dazu Wellen, die parallel zum Magnetfeld verlaufen, so genannte **Whistlerwellen**. Falls diese Wellen räumlich eingeschlossen werden,



Abbildung 5.52: Typische Konfiguration eines ECR-Plasmas.

so enstehen stehende Wellen und man spricht von **Helikonwellen** bzw. Helikonmoden.

Der Brechungsindex für Wellenausbreitung parallel zu B ist wieder:

$$\tilde{n}^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{1}{1 \mp \frac{\omega_c}{\omega}}$$
(5.172)

Der Brechungsindex lässt sich auch durch einen Vergleich mit der Vakuumwellenzahl ausdrücken zu:

$$\tilde{n}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} k^2 = \frac{k^2}{k_0^2} \tag{5.173}$$

Die häufigste Anwendung von Whistlerwellen sind Systeme in den bei den unteren Hybriden und damit bei RF-Frequenzen geheizt wird, d.h.  $\omega < \omega_c$ . In diesem Fall gilt:

$$\frac{k^2}{k_0^2} = \frac{\omega_{\rm p}^2}{\omega_{\rm c}\omega} \tag{5.174}$$

Die Wellendispersion in einer zylindrischen Plasmasäule ergibt für schräg laufenden Wellen mit:

$$k^2 = k_{\perp^2} + k_{\rm z}^2 \tag{5.175}$$

einen Ausdruck von:

$$\boxed{\frac{kk_{\rm z}}{k_0^2} = \frac{\omega_{\rm p}^2}{\omega_{\rm c}\omega}} \tag{5.176}$$

Die Bezeichnung Whistlerwellen leitet sich von dem Pfeifton ab, den man hören kann, wenn diese Wellen im Strahlungsgürtel der Erde zwischen den Polen hin- und herlaufen. Der Brechungsindex skaliert mit  $\omega^{-1}$ , D.h. wegen  $v_{\text{phase}} = \frac{\omega}{k} \tilde{n} \propto \omega^{1/2}$  sind Wellen mit einer hohen Frequenz schneller als diejenigen die eine niedrige Frequenz haben. Wenn jetzt ein Gewitter auf der südlichen Hemisphäre einen Plasmapuls im Strahlungsgürtel auslöst, kommt bei uns zunächst ein hoher Ton und anschließend erst der tiefe Ton ab. D.h. man nimmt eine fallende Tonhöhe war.

Die räumliche Verteilung der elektrischen Felder dieser Wellen lassen sich durch

$$E = E_0 \exp i \left( \omega t - k_z z - m \frac{\Theta}{2\pi} \right)$$
(5.177)

ausdrücken. Für eine Feldverteilung bei der die Feldstärke achsensymmetrisch gleich bleibt bekommt man eine m = 0 Mode. Für unsymmetrische Feldverteilungen entsprechend höhere Moden. Einige Moden sind in Abb. 5.53 gezeigt.

In der Praxis wird oftmals die m = 1 Mode eingesetzt, die durch verdrillte Strompfade gekennzeichnet ist, die gegenläufig zueinander verlaufen. Eine entsprechende Spule induziert diese Ströme in dem Plasma (siehe Abb. 5.54). Gemäß Gl. 5.176 skaliert die Elektronendichte dieser Wellen linear mit dem angelegten Magnetfeld. Bei Helikonplasmen wird diese Abhängigkeit jetzt überlagert von stehenden Wellen entlang der Plasmasäule. Im Experiment beobachtet man deshalb ein treppenförmiges Verhalten der Plasmadichte, wie es in Abb. 5.54 gezeigt ist, wenn die Moden der stehenden Wellen jeweils getroffen werden.


Abbildung 5.53: m = 0 und m = 1 Moden eines Helikonplasmas [13].



Abbildung 5.54: Helikon-Plasmen m = 1-Mode [5].

# Kapitel 6

# Nicht thermische Atmosphärendruckplasmen

Atmosphärendruckplasmen unterteilen sich in *nicht thermische* Plasmen und *thermische* Plasmen. Letztere bezeichnet man auch als Bogenplasmen, wie sie für das Schweißen und Trennen von Materialien oder für die Plasmachemie eingesetzt werden. In diesem Abschnitt wollen wir nicht thermische Atmosphärendruckplasmen behandeln, in denen der Übergang zu einem Bogen prinzipiell unterdrückt werden soll.

## 6.1 Streamer-zu-Bogen Übergang

Betrachtet man einen Gasspalt bei Atmosphärendruck wird die Zündung in der Regel durch den Streamer-Mechanismus getragen. D.h. eine primäre Elektronenlawine wird so stark im Gas verstärkt, dass sich in der Umgebung des so genannten Streamerkopfes ein lokales elektrische Feld ausbildet, das ausreicht, um direkt zu ionisieren. D.h ein sich selbst tragender Mechanismus ist entstanden. Auf der Spur dieses Streamers verbleibt ein quasineutrales Plasma mit einer typischen Elektronendichte von  $n_e \simeq 10^{10}$  cm<sup>-3</sup>. Die Zeitspanne für den Aufbaus dieses **Streamerkanals** beträgt wenige 10 ns. Falls dieser Kanal die zwei Elektroden verbindet, findet ein Durchbruch statt, der so genannte **Kanaldurchbruch**, und ein hoher Strom fließt. Dabei bilden sich Ladungsträgerdichten bis zu  $n_e \simeq 10^{14}$  cm<sup>-3</sup> und Randschichten entstehen mit dominierenden Sekundärprozessen an den Elektroden.

Eine Streakaufnahme eines Übergangs von einem Streamer zu einem Bogen ist in Abb. 6.1 gezeigt für eine positive Spitze vor einer geerdeten Fläche. Man erkennt zunächst den Streamer, der bei der Kathode startet und zur positiven Spitze läuft. Aus der Steigung auf der Streakaufnahme kann man



Abbildung 6.1: Streamer in einer Punkt-zu-Platte Geometrie. Streakaufnahme und Strom-Zeitkennlinie [32].

die Ausbreitungsgeschwindigkeit dieses Prozesses ablesen, die ca.  $10^6 \text{ ms}^{-1}$  beträgt. Man erkennt auch einen Stromanstieg, der in diesem Fall durch Verschiebungsstrom hervorgerufen wird. Dieser erste Streamer bildet einen leitfähigen Kanal. Nachdem dieser Kanal geschlossen wurde, bildet sich eine Ionisationswelle aus, die von der Anode zur Kathode läuft. Diese beginnt bei der Anode, da dort die elektrische Feldstärke sehr groß ist. Diese Ionisationswelle hat eine Ausbreitungsgeschwindigkeit von  $10^{4...5} \text{ ms}^{-1}$ , die langsamer als der erste Streamer ist. Es baut sich eine hohe Ladungsträgerdichte von  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  auf. Der Gasspalt füllt sich mit Plasma bis der Durchbruch zu einem Bogen stattfindet. Dieser Vorgang setzt nach ca. 500 ns ein.

Falls man diesen Bogen unterbinden möchte, existieren nun mehrere Möglichkeiten. Zum einen kann man dafür sorgen, dass der leitfähige Kanal nicht bis zu beiden Elektroden reicht, dass der Strom begrenzt wird oder dass die Spannungsversorgung nur Spannungspulse von höchstens 300 ns erzeugt, damit das Plasma gestoppt wird bevor der Bogen nach 500 ns durchbrechen könnte.

Bei der Klasse der so genannten **Koronaentladungen** verwendet man sehr inhomogene elektrische Felder mit dem Ziel, dass die Feldstärke mindestens vor einer der Elektroden so klein wird, dass kein Streamer sich dort bilden kann.

Die elektrischen Möglichkeiten den Übergang zu einem Bogen zu verhindern sind in Abb. 6.2 gezeigt. Wenn man einen Widerstand in den Stromkreis einfügt, bricht die Spannung über dem Gasspalt genau dann zusammen, wenn ein großer Strom in dem Bogen fließen will. Alternativ dazu kann man auch eine Spule einfügen, die beim Anstieg des Stromes durch Selbstinduktion die von außen angelegte Spannung kompensiert und damit die Spannung über den Gasspalt wieder reduziert. Weiterhin kann man einen Kondensator in den Stromkreis einbauen, bzw. eine dielektrische Barriere direkt in den Gasspalt einfügen. In beiden Fällen führt die Aufladung dieses Kondensators durch den Stromfluss zu einer Kompensation der von außen angelegten Spannung.



**Abbildung 6.2:** Elektrische Möglichkeiten der Beschaltung einer Korona oder Barrierenentladung, um einen Übergang von einem Streamer zu einem Bogen zu unterbinden.

Einen aktuellen Review-Artikel zum Thema Streamer-Entladungen finden Sie bei Nijdam et al. [37].

## 6.2 Koronaentladungen

Koronaentladungen sind Atmosphärendruckplasmen, die als kurzzeitige Entladungskanäle in stark inhomogenen elektrischen Feldern auftreten [12]. In der Natur bilden sich diese Koronaentladungen in der Umgebung von Spitzen als eine Leuchterscheinung während eines Gewitters ("St. Elms Feuer").

## 6.2.1 Positive und negative Korona

Als Beispiel einer inhomogenen elektrischen Feldverteilung wollen wir zunächst eine Spitze gegenüber einer geerdeten Fläche betrachten. Falls diese

Spitze positiv geladen ist, bezeichnet man dies als **positive Korona**, falls die Spitze negativ geladen ist als **negative Korona**. Die Zündmechanismen dieser Plasmen sind allerdings unterschiedlich.

• Zündung einer positiven Korona

Bei einer positiven Korona, laufen Elektronenlawinen in Richtung der positiven Spitze. Auf ihrem Weg werden sie verstärkt und es bildet sich ein negativer Streamer aus. Die Region in der Umgebung dieser Spitze in der die Feldstärke groß genug ist, um eine Lawine zu verstärken, bezeichnet man als **aktive Zone**. Diese habe eine Ausdehnung mit einem Radius  $r_{\text{Aktive Zone}}$ . Für die Ausbildung dieser negativen Streamer verwenden wir das Meek-Kriterium<sup>1</sup>:

$$\int_0^{r_{\max}} \alpha \mathrm{d}r \simeq 20 \tag{6.1}$$

mit  $\alpha$  dem ersten Townsendkoeffizienten für die Ladungsträgervervielfältigung im Volumen. Die Zündung der Streamer erfolgt zufällig, da die so genannten *Saat-Elektronen* erst durch die Höhenstrahlung etc. erzeugt werden. Die Laufzeit der Streamer beträgt ca- 10<sup>-8</sup> s, während die Häufigkeit der Erzeugung der Saat-Elektronen typischerweise 10<sup>-6</sup> s beträgt. D.h. auf einem Oszillographen kann man die Streamer einer positiven Korona deutlich als einzelne Pulse wahrnehmen.

#### • Zündung einer negativen Korona

Bei einer negativen Korona dreht sich diese Bild allerdings um, da jetzt positive Ladungsträger zur Spitze hin beschleunigt werden. Die Elektronenlawinen werden wieder durch Saat-Elektronen ausgelöst, aber die negativen Elektronen entfernen sich von der Spitze und laufen insbesondere in Regionen in denen die Feldstärke wieder klein wird. Ionen, die auf der negativen Spitze auftreffen können dort Sekundärelektronen herauslösen und damit die Ladungsträgerdichte aufrechterhalten. D.h. die Zündung erfolgt nach dem Townsendmechanismus, wie er bei der Ableitung des Paschengesetzes eingeführt wurde. Diese Zündbedingung lautet:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>In einem homogenen elektrischen Feld benutzten wir die Bedingung  $\alpha d = 20$ . In dem inhomogenen Feld in der Umgebung einer Spitze, müssen wir allerdings entlang der Elektronenlawine integrieren, da sich das elektrische Feld ändert und demnach auch  $\alpha$  vom Ort abhängt.

$$\int_{0}^{r_{\max}} \alpha \mathrm{d}r = \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \tag{6.2}$$

mit dem Townsendkoeffizienten für die La- $\alpha$ ersten Sedungsträgervervielfältigung im Volumen und  $\gamma$ dem kundärelektronenemissionskoeffizienten. Der Townsendmechanismus wird von den Sekundärelektronen und damit von dem Ionenbombardement getragen. Diese Prozesse sind von der Trägheit der Ionen dominiert, d.h. die Ausbildung einer solchen Entladung läuft auf der Zeitskala von  $10^{-6}$  s ab. Obwohl der Start wieder zufällig durch die Saat-Elektronen erfolgt, die auch alle im Mittel alle  $10^{-6}$  s entstehen, kann man auf Grund der Zeitstruktur der Entladung, die einzelnen Pulse nicht mehr getrennt auf einem Oszilloskop beobachten.



Abbildung 6.3: Positive und negative Korona.

Diese unterschiedlichen Arten der Zündung werden auch an dem Erscheinungsbild der Koronaentladungen deutlich. Bei einer positiven Korona bilden sich lange Entladungskanäle aus, da die Streamer leitfähige Kanäle bilden entlang derer sich die Ionisationswellen ausbreiten. Bei der negativen Korona entsteht eher ein kleiner und gleichmäßiger Glimmsaum. Diese sehr allgemeine Unterteilung an Hand des äußeren Erscheinungsbildes ist allerdings nicht unbegrenzt gültig, da bei einer Änderung der Geometrie der Entladung oder einem anderen Nettostrom, auch eine negative Korona Filamente zeigen kann. Diese Filamente werden dann von positiven Streamern getragen.

Die mikroskopische Beschreibung der Zündkriterien gemäß Meek-Kriterium bzw. Townsendkriterium wird in der Praxis ersetzt durch eine empirische

Formel, die die kritische Feldstärke berechnen lässt, die notwendig ist, um eine Koronaentladung *in Luft* zu zünden, die **Peek-Formel**:

$$E_{\text{kritisch}}\left[\frac{kV}{cm}\right] = 31\delta\left(1 + \frac{0.308}{\sqrt{\delta a[cm]}}\right)$$
(6.3)

mit  $\delta = n/n_0$  der normierten Gasdichte relativ zur Gasdichte  $n_0$  bei Normaldruck und *a* dem Krümmungsradius einer Spitze. Diese Formel gilt im Bereich 0.1...10 Bar bzw. für Krümmungsradien von  $a \simeq 0.01...1$  cm. Nach dieser Formel bekommt man für einen Krümmungsradius von a = 0.1 cm, ein kritisches Feld von  $E_{\text{kritisch}} = 60 \text{ kV cm}^{-1}$ .

Diese kritische Feldstärke kann jetzt in unterschiedlichen Anordnungen realisiert werden. Betrachten wir zum Beispiel eine koaxiale Anordnung mit einer inneren Elektrode mit Radius a und einer äußeren Elektrode mit Radius R, so bekommen wir ein elektrisches Feld dazwischen von:

$$E = \frac{1}{r \ln \frac{R}{a}} V \tag{6.4}$$

mit V der angelegten Spannung und r dem Ort im Zwischenraum der beiden Zylinder. In einer Punkt-zu-Fläche Geometrie wird das elektrische Feld zu:

$$E = \frac{2V}{(a+2x)\ln(2d/a+1)}$$
(6.5)

mit d dem Abstand der Spitze von der Fläche, a dem Krümmungsradius der Spitze, und x dem Ort zwischen Spitze und Fläche. Setzt man das Peek-Kriterium zum Beispiel in einer konzentrischen Anordnung ein, so kann man damit eine kritische Spannung berechnen, die eingestellt werden muss, damit die kritische Feldstärke direkt vor der Oberfläche der kleinen Elektrode erreicht wird:

$$E_{\rm kritisch} = \frac{V_{\rm kritisch}}{a\ln\frac{R}{a}} \tag{6.6}$$

Im allgemeinen Fall stellt man die Spannung V höher als die kritische Spannung  $V_{\text{kritisch}}$  ein, da man das Volumen in dem Zündung erfolgt und sich Streamer bilden so vergrößert. Mit diesem Zusammenhang lässt sich für eine konzentrische Anordnung die Dicke der aktiven Zone berechnen zu:

$$x_{\text{Aktive Zone}} = \frac{V}{E_{\text{kritisch}} \ln \frac{R}{a}}$$
(6.7)

Als Beispiel sind ICCD-Aufnahmen einer positiven Koronaentladung in der Umgebung eines Drahtes vor einer geerdeten Fläche in Abb. 6.4 gezeigt. Die Position des Drahtes ist mit einer dünnen weißen Linie gekennzeichnet, die gestrichelte Linie ist der Ort der geerdeten Fläche. Man erkennt in der Abfolge der Bilder das Laufen der Ionisationswellen von dem Draht ausgehend in Richtung zur Fläche. Diese Wellen zeichnen sich durch kurze helle Leuchtspuren aus. Nach dem Erreichen der geerdeten Fläche beginnt eine zweite Generation von Ionisationswellen an dem Draht. Diese können erst dann starten, wenn die erste Generation verloschen ist, da diese erste Generation das elektrische Feld hinter sich abschirmt.



**Abbildung 6.4:** ICCD-Aufnahme einer positiven Korona. Positiver Draht (dünne Linie) gegenüber einer Metallplatte (gestrichelte Linie) [52].

Koronaentladungen finden zahlreiche Anwendungen in der Technik:

• Parasitäre Entladungen entlang von Hochspannungsleitungen

Hochspannungsleitungen bei 100 bzw. 380 kV werden zum Teil von Koronaentladungen umgeben, da an der Oberfläche dieser Leiter die kritische Feldstärke erreicht werden kann. Diese so genannten parasitären Entladungen sind ein wesentlicher Verlustmechanismus bei der Übertragung von elektrischer Leistung bei hohen Spannungen.

• Ladungsaufbringung bei Kopieren und Laserdruckern

Bei einem Kopierer wird über eine Koronaentladung elektrische Ladung auf eine halbleitende Oberfläche einer Trommel aufgesprüht. Ein Laserstrahl wird dann über die Trommel gescannt und erhöht lokal dessen Leitfähigkeit, so dass die Ladung abfließen kann. Es entsteht ein Abbild der Seite in Form einer Ladungsschicht auf der Oberfläche. Die Trommel bewegt sich weiter zu einem Reservoir an Tonerpartikeln, die elektrostatisch an den verbliebenen geladenen Stellen der Oberfläche Haften bleiben. Im Anschluss wird der Toner auf ein Papier gepresst.

• Ozonerzeugung

Die Erzeugung von Ozon erfordert eine sehr kurze Reaktionschemie in Luft. D.h. ein kurzer Streamer im Bereich 300 ns, reicht aus um Sauerstoff zu dissoziieren, der nachfolgend mit  $O_2$  reagiert und Ozon bildet. Die nachfolgende Zerstörung von Ozon wird allerdings stark unterdrückt, da das Plasma dann schon wieder verloschen ist. Einen effizientere Form der Ozonerzeugung sind allerdings Barrierenentladungen, wie sie weiter unten diskutiert werden.

• Abgasreinigung von Autoabgasen

Einige Zeit wurde versucht über Korona<br/>entladungen auch Autoabgase zu reinigen bzw. NO und CO in<br/>  $\mathrm{NO}_2$  und CO\_2 zu oxidieren. Neben Problemen mit dem Energiebedarf einer mobilen Anwendung, wurde in den plasmachemischen Prozessen aber aber auch zusätzlich toxische Substanzen erzeugt, die die Einsetzbarkeit dieser Abgasreinigung kompliziert machten.

• Abgasentstaubung in Kraftwerken

Eine großtechnische Anwendung von Koronaentladungen ist die Entstaubung von Abgasen von Kohlekraftwerken. In großen Wäschern werden über Koronaentladungen die Staubteilchen in dem Abgas negativ aufgeladen und über elektrische Felder auf große Auffänger gelenkt. Von diesen Auffängern können sie eingesammelt werden und der Verbrennung wieder zugeführt werden.

## 6.2.2 Strom-Spannungs-Charakteristik einer Koronaentladung

Betrachten wir die Strom-Spannungs-Charakteristik einer zylindrischen Koronaentladung. Dazu unterteilen wir die Korona in ein **aktives Volumen** mit dem Radius  $r_{\text{Aktive Zone}}$  und einen äußeren Bereich der Korona mit einer Ladungsträgerdichte n(r) (siehe Abb. 6.5). In diesem Bereich ist die Feldstärke so klein, dass keine Elektronenlawinen auftreten können und so der Gesamtstrom von dem äußeren Zylinder zur aktiven Zone räumlich konstant bleibt.



Abbildung 6.5: Querschnitt einer zylindrischen Koronaentladung.

Der Strom in diesem äußeren Bereich ist gegeben als:

$$I = en\mu E2\pi rl \tag{6.8}$$

Mit  $\mu$  der Beweglichkeit und l der Länge des zentralen Drahtes. Nachdem der Gesamtstrom erhalten bleibt und nicht von r abhängen darf, können wir diese Gleichung umstellen und erhalten eine radiale Abhängigkeit der Elektronendichte gemäß:

$$n(r) = \frac{I}{e\mu E 2\pi r l} \tag{6.9}$$

Diese Gleichung ist immer noch keine eindeutige Bestimmung der Ladungsträgerdichte, da das elektrische Feld E(r) ja selbst von der exakten Ladungsverteilung in dem Zwischenraum abhängt. Unter der Annahme, dass dies Raumladungseffekte klein sind, machen wir die Näherung:

$$n(r) = \frac{I}{e\mu E 2\pi r l} \simeq \frac{I \ln R/a}{e\mu V}$$
(6.10)

An dieser Stelle haben wir jetzt das elektrische Feld eingesetzt wie es in einer zylindrischen Anordnung gilt *ohne*, dass die Raumladung n(r) berücksichtigt wäre. Mit dieser Näherungsformel, können wir jetzt auch eine neue Lösung für E(r) berechnen, die die Raumladungsdichte berücksichtigt indem wir n(r) in die Poisson-Gleichung einsetzen:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}rE = \frac{I\ln R/a}{\epsilon_0 e\mu V} \tag{6.11}$$

Damit bekommen wir schließlich einen Ausdruck der Form

$$E(r) = \underbrace{\frac{V_{\text{kritisch}}}{r} \ln \frac{R}{a}}_{\text{ohne Raumladung}} + \underbrace{\frac{I}{l} \ln \frac{R}{a} \frac{1}{2\pi\epsilon_0 \mu V} \frac{r^2 - a^2}{2r}}_{\text{Raumladungskorrektur}}$$
(6.12)

die aus zwei Teilen besteht, nämlich einem Anteil ohne Raumladung, entsprechend dem Minimalwert der Spannung, der Zündspannung  $V_{\text{kritisch}}$  und einem Anteil, der durch die Korrektur durch die Raumladung herrührt. Der Spannungsabfall ist wieder gegeben durch  $\int_a^R E dr = V$ . Wir bekommen eine Strom-Spannungs-Abhängigkeit von:

$$\frac{I}{l} = 4\pi\epsilon_0 \mu \frac{V(V - V_{\text{kritisch}})}{R^2 \ln \frac{R}{a}} \propto V(V - V_{\text{kritisch}})$$
(6.13)

Man erkennt, dass der Strom erst ab einer Spannung  $V_{\text{kritisch}}$  ansteigt und für hohe Spannungen quadratisch zunimmt. Diese Zunahme erfolgt solange bis die aktive Zone die zylindrische Anordnung ausfüllt ( $r_{\text{Aktive Zone}} \rightarrow R$ ) und der Übergang zum Bogen stattfinden kann.

Die Leistung, die in der Koronaentladung umgesetzt wird ist dann:

$$P = VI \propto V^2 \left( V - V_{\text{kritisch}} \right) \tag{6.14}$$

#### 6.2.3 Gepulste Koronaentladung

Ein wesentlicher Nachteil der Koronaentladung ist ihre geringe Leistung und damit ihre geringe Plasmadichte. Würde man die Spannung beliebig erhöhen, um mehr Leistung umzusetzen, würde die aktive Zone, die Gegenelektrode erreichen und der Übergang zum Bogen würde erfolgen. Einen Ausweg bieten gepulste Entladungen, die man zwar mit hoher Spannung betreibt aber durch die Pulsung dafür sorgt, dass die Pulse auf höchstens 300 ns begrenzt werden, um den Bogendurchbruch nach 500 ns nicht zu erreichen. Dies stellt hohe Anforderungen an die Netzgeräte.

Eine gebräuchliche Variante für ein solches gepulstes Hochspannungsnetzgerät ist ein **Marxgenerator** (siehe Abb. 6.6): über eine Gleichspannungsquelle mit einer Spannung U wird eine Parallelschaltung von Kondensatoren aufgeladen. Zusätzlich dazu sind diese Kondensatoren aber auch über Funkenstrecken F1...F3 in Reihe geschaltet. Alle Funkenstrecken sind so eingestellt, dass sie bei der Ladespannung U noch nicht durchbrechen. D.h. alle Kondensatoren werden zunächst einfach nur aufgeladen über einen Zeitraum, der durch den Innenwiderstand der Spannungsquelle und die Kapazität gegeben ist (RC-Zeitkonstante).



Abbildung 6.6: Marxgenerator.

Durch eine zusätzliche Triggerung (Laserpuls, kurze Überspannung etc.) lässt man jetzt die erste Funkenstrecke F1 durchbrechen. Dadurch werden die ersten beiden Kondensatoren plötzlich in Reihe geschaltet und die Spannung an dem zweiten Kondensator verdoppelt sich. Dadurch löst die zweite Funkenstrecke F2 aus und schaltet den dritten Kondensator in Reihe. Das setzt sich entlang der Kette fort, bis am Ende eine sehr hohe Spannung für kurze Zeit an einer Elektrode anliegt.

## 6.2.4 Instabilitäten einer Koronaentladung

Koronaentladung neigen bei sehr kleinen Strömen bzw. Spannungen zu Instabilitäten, die im Bereich 10...100 kHz liegen. Diese Instabilitäten werden durch Raumladungszonen in der Umgebung der Spitzen erzeugt, die das Feld abschirmen.

• Flashing Corona

Bei einer positiven Korona bildet sich eine Raumladungszone aus den verbleibenden positiven Ionen in der Umgebung der Anode. Diese positive Ladung schirmt das elektrische Feld ab, so dass kein zweiter Streamer sofort starten kann. Erst wenn die Drift der Ionen zur geerdeten Kathode, den Zwischenraum des Gasspaltes entleert, wird das elektrische Feld wieder groß genug für einen zweiten Streamer. Dieser Prozess ist periodisch und wiederholt sich mit einer Frequenz von 10 kHz.

• Trichel Pulse

Bei einer negativen Korona bekommt man nur dann ein ähnliches Verhalten, falls diese Korona in einem elektronegativen Gas wie zum Beispiel Luft brennt. Hier bilden sich negative Ionen, die jetzt in gleicher Weise das elektrische Feld in der Umgebung der negativen Spitze abschirmen. Erst wenn diese negativen Ionen durch Drift oder Rekombination verschwunden sind, kann der nächste Streamer starten. Diese Pulse bezeichnet man als **Trichel-Pulse**. Numerische Simulationen dazu findet man z.b. bei Napartovich [35]

## 6.3 Dielektrisch behinderte Entladung

Eine wesentliche Begrenzung der Koronaentladungen waren ihre geringen Plasmadichten und damit der geringe Teilchenumsatz. Aus diesem Grund werden oftmals so genannte **Barrierenentladung** verwendet bei denen der Ubergang zu einem Bogen durch eine isolierende Barriere unterdrückt wird. Man bezeichnet sie auch als **DBD** (dielectric barrier discharge) [7]. In einer DBD bilden sich generell einzelne Entladungskanäle, die jeweils nur ca. 300 ns aufrecht erhalten werden und dann wieder verlöschen. Man spricht auch von silent discharges (SD) in Abgrenzung zu thermischen Bögen, die durch die starke Erwärmung der Luft in Verbindung mit den daraus resultierenden Strömungen und Instabilitäten sehr laut werden können. DBD-Entladungen sind intensiv aber stark lokalisiert. Man spricht von einer filamentierten Entladung. D.h. für Anwendungen bei denen große Flächen homogen behandelt werden sollen, fallen Barrierenentladungen aus. In den letzten Jahren ist es allerdings gelungen auch Barrierenentladungen zu züchten, die ein räumlich homogenes Plasma bilden. Diese beiden Ausprägungen der Barrierenentladungen werden im Folgenden diskutiert.

## 6.3.1 Filamentierte Entladung

Will man die Entstehung eines Bogens verhindern, so gelingt dies, indem man eine dielektrische Barriere in den Gasspalt einfügt. Nach dem Zünden einer Elektronenlawine, lagern sich die Elektronen auf dem Dielektrikum ab, und reduzieren damit die Feldstärke in dem Gasspalt. Die verbleibenden Ionen können jetzt zur Kathode strömen und die Entladung verlöscht wieder. Diese Mikroentladungen treten in der Form von einzelnen Filamenten auf, die nur für kurze Zeit im Bereich von Nanosekunden brennen und einen Durchmesser von ca. 300  $\mu$ m haben.

Die einzelnen Phasen einer DBD-Entladung sind schematisch am Beispiel einer Parallelplattenanordnung mit einer dielektrischen Barriere auf der Anode in Abb. 6.7 gezeigt. Der Abstand der beiden Parallelplatten beträgt ca. 1 mm:

- (i) die Entladung beginnt zunächst wieder mit der ersten Elektronenlawine in der Nähe der Kathode. Die Elektronen werden vervielfältigt gemäß dem ersten Townsendkoeffizienten  $\alpha$ ;
- (ii) danach bildet sich ein negativer Streamer aus, der zur Anode läuft. Die Geschwindigkeit dieses Streamers beträgt typischerweise  $10^6 \text{ ms}^{-1}$ ;



Abbildung 6.7: Einzelne Stadien des Auf- und Abbaus eines DBD-Filaments.

- (iii) wenn der Streamer die Anode erreicht hat, deponiert er dort die negative Ladung, die an der Oberfläche des Dielektrikums nun nicht mehr abfließen kann. Es hat sich ein leitfähiger Kanal gebildet, entlang dessen jetzt eine Ionisationswelle von der Anode zur Kathode läuft. Man bezeichnet dies als so genannten **Return-Stroke**. Diese Welle wird durch das starke elektrische Feld ausgelöst, dass beim Auftreffen des Streamers vor der Anode entsteht. Während dieser Ionisationswelle findet der wesentliche Anteil an Ionisation und Stromfluss statt. Stromdichten von 1000 A cm<sup>-2</sup> und Elektronendichten von 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> werden erreicht. Analog zu einer DC-Entladung skaliert die Entladung in dieser Phase mit  $j/p^2$ . Die Geschwindigkeit der Ionisationswelle liegt im Bereich von  $10^{4...5} \text{ ms}^{-1}$ ;
- (iv) die Aufladung des Dielektrikums führt dazu, dass die von außen angelegte elektrische Feldstärke in dem Gasspalt abgeschirmt wird und die Entladung langsam verlöscht.

Die Entwicklung einer Barrierenentladung ist mit Modellrechnungen verglichen worden, wie sie in Abb. 6.8 gezeigt sind. Man erkennt zunächst die Ausbildung des Streamers mit einer zentralen Elektronendichte im Bereich von  $10^{10}$  cm<sup>-3</sup>. Wenn dieser Streamer die untere Elektrode mit dem Dielektrikum erreicht, beginnt der Return Stroke und ein Plasmakanal mit einer Elektronendichte von  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup> bildet sich aus.

Eine prominente Form der Barrierenentladungen sind so genannte **Plasma-Bullets**. Dabei wird eine Barrierenentladung in einem Quartzrohr gezündet,



**Abbildung 6.8:** Modellierung der zeitlichen Entwicklung eines DBD-Filamentes [27].

das von zwei Elektroden umschlossen wird (siehe Abb. 6.9). In diesem Fall läuft die Ionisationswelle entlang des Rohres und kann so an der einen Elektrode vorbeilaufen und aus dem Quartzrohr heraus treten. Man beobachtet ein langes ausgestrecktes Plasma. Die Ionisationswellen werden sichtbar, wenn man mit einer zeit-aufgelösten Messung das Plasma beobachtet. Diese Plasma-Bullets laufen entlang des ausströmenden Gases aus dem Quartzrohr heraus. Plasmen mit Längen bis zu Metern können so erzeugt werden. Wesentlich dabei sind die sehr starken Ionisationswellen, die man insbesondere durch sehr steile Flanken der Hochspannungsansteuerung erreichen kann. Als elektrisches Phänomen können die Plasma-Bullets auch durch Glasscheiben treten, da diese durch die Ionisationswelle polarisiert werden.

Die direkte Beobachtung eines Filaments einer Barrierenentladung ist allerdings sehr schwierig, da es sich bei einem Filament um ein einmaliges Ereignis handelt, dessen Beginn nicht streng periodisch erfolgt, und ein Beobachtung im Sinne einer einfachen PROES-Messung nicht möglich ist. Wie oben erläutert, wird der Streamer durch ein Saat-Elektron gezündet, das nur im *zeitlichen Mittel* alle  $10^{-6}$  s gebildet wird. Man könnte zwar ein Filament durch eine externe Ionisationsquelle zünden (wie zum Beispiel einen Laserpuls), aber die Entladung entspräche dann nicht mehr einer DBD.

Eine direkte Beobachtung eines einzelnen Filaments wurde mittels der so genannten **Cross-Correlation-Spectroscopy (CCS)** entwickelt. Dabei wird mit einem Photomultiplier zunächst das Licht eines gesamten Filaments aufgesammelt, um dies als Zeitinformation zu nutzen. Synchron bzw. mit einem kleinen Delay zu diesem Triggersignal versehen, werden Photonen in einem zweiten Photomultiplier im Einzelphotonenmodus gezählt und auf dieser Zeitachse zugeordnet. Dieser zweite Photomultiplier ist auf einen kleinen Bereich des Filaments fokussiert und kann räumlich verfahren werden, um

<sup>©</sup> A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum



**Abbildung 6.9:** Bildung von Plasma-Bullets, die in einer koaxialen DBD-Entladung gebildet werden [33].

die ganze Entladung abzurastern. Jetzt wird eine Abfolge von einzelnen Filamenten beobachtet und die gezählten Photonen in die richtigen Orts- und Zeitintervalle eingeordnet. Ein Bild der räumlichen und zeitlichen Abfolge des Filaments entsteht, wie es in Abb. 6.10 gezeigt ist.

Man erkennt, wieder den Ablauf der Entladung, die sehr intensiv nach der ersten Streamerphase wird. Die Ionisationswelle beginnt wieder bei der Anode und läuft entlang des Kanals zur Kathode. Es bilden sich Randschichten mit einer maximalen Lichtemission an den Randschichtkanten. Am Ende verlöscht die Entladung wieder.

In der technischen Realisierung einer Barrierenentladung möchte man eine regelmäßige Abfolge von Filamenten erzeugen. Bei einer Gleichspannungsversorgung kann eine Barrierenentladung nicht weiter brennen, da nach dem Aufladen des Dielektrikums das elektrische Feld abgeschirmt wird. Des-



**Abbildung 6.10:** Räumliche und zeitliche Entwicklung der Lichtemission eines Filaments [6].

halb werden DBD's immer mit Wechselspannungen betrieben, um die Oberflächenladungen auf der Barriere wieder abzubauen.

Die typischen Strom-Spannungs-Verläufe einer DBD sind in Abb. 6.12 gezeigt. Mit zunehmender Spannung beobachtet man ab der kritischen Feldstärke eine Serie von schnellen Strompulsen entsprechend dem Durchlaufen der Ionisationswellen durch die einzelnen Kanäle, die sich im Gasspalt durch die Streamer gebildet haben. Nach dem Aufladen des Dielektrikums verlischt die Entladung. Erst wenn die Polarität sich wieder umgedreht hat, kann eine neue Serie von Strompulsen beginnen, wobei sich die Stromrichtung umdreht. Man bekommt eine periodisch zündende Barrierenentladung.

Neben dieser zeitlichen Struktur, kann sich aber auch eine räumliche Struktur ausbilden. Bei einer mikroskopischen Analyse beobachtet man, dass jedes neue Filament bevorzugt an derjenigen Stelle beginnt an der das Filament aus der vorherigen Phase umgedrehter Polarität gezündet hatte. Dies lässt sich einfach erklären: die Oberflächenladungen, die von dem ersten Filament auf der Barriere verblieben sind, *erhöhen* bei einem Umdrehen der Polarität lokal das elektrische Feld. D.h. das neue Filament brennt an derselben Stelle. Diese Rückkopplung zwischen dem Entstehungsort neuer Filamente und der Bildung der Oberflächenladungen kann zu einer Nahordnung der Filamente führen, wie sie in experimentellen Aufnahmen in Abb. 6.11 oben gezeigt sind.



Abbildung 6.11: Räumliche Anordnung der DBD-Filamente [48].

Hierbei beobachtet man eine regelmäßige Anordnung der Filamente in Form eines hexagonalen Musters. In Abb. 6.11 unten sind die Oberflächenladungen abgebildet, die ein identisches Muster zeigen wie die Filamente.

Die Spannungs-Ladungs-Charakteristik bei dem Umpolen der Filamente ergibt sich aus einer Betrachtung eines Ersatzschaltbildes (siehe Abb. 6.12). Die Entladung entspricht einer Serienschaltung von Kondensatoren, mit  $C_{\rm g}$ der Kapazität des Gasspaltes und  $C_{\rm d}$  der Kapazität des Dielektrikums [30]. Die Gesamtkapazität ist:

$$\frac{1}{C_{\rm ges}} = \frac{1}{C_{\rm g}} + \frac{1}{C_{\rm d}} \tag{6.15}$$

Für eine Parallelplattenanordnung mit einem  $\epsilon_r$  des Dielektrikums ergibt sich:

$$C_{\text{ges}} = \frac{C_{\text{g}}}{1 + \frac{d}{\epsilon_{\text{r}}g}} = \frac{C_{\text{d}}}{1 + \frac{\epsilon_{\text{r}}g}{d}}$$
(6.16)

Mit *d* der Dicke des Dielektrikums und *g* der Dicke des Gasspaltes, und  $\epsilon_{\rm r}$  der relativen Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums. Bei dem Betrieb der Entladung variiert das Ersatzschaltbild zwischen zwei Zuständen: (i) während die Filamente für einen Ladungstransport zwischen den Elektroden sorgen, ist der Gasspalt kurzgeschlossen und die Kapazität der gesamten Anordnung ist allein durch  $C_{\rm d}$  gegeben; (ii) in der Phase in der sich die Filamente nicht bilden können wird die gesamte Kapazität durch den Gasspalt

dominiert, und  $C_{\rm ges}$  berechnet sich gemäß der Reihenschaltung. Nachdem gilt  $C_{\rm ges} < C_{\rm d}$ oszilliert die Kapazität der Anordnung zwischen diesen beiden Extremata.

Dies führt zu einem charakteristischen Spannungs-Ladungs-Diagramm einer Barrierenentladung, wie es in Abb. 6.12 gezeigt ist. Die Steigung der Kennlinie in diesem Diagramm entspricht direkt der Kapazität der Anordnung in dieser Phase  $(C = \frac{dQ}{dU})$ .

Wenn der Stromfluss beginnt, nimmt die Ladungsmenge langsam zu und das Dielektrikums lädt sich auf. Irgendwann ist die Ladungsmenge aufgebracht und die Entladung verlöscht. Jetzt sinkt die Kapazität schlagartig  $(C_{\text{ges}} < C_{\text{d}})$  und die Entladungsspannung sinkt bei nahezu gleich bleibender Ladungsmenge ab. Nach dem Umkehren der Polarität beginnen die Filamente nach der Zündung wieder in die entgegengesetzte Richtung zu laufen und die Abfolge aus großer und kleiner Kapazität wiederholt sich.



Abbildung 6.12: Ladungs-Spannungs-Charakteristik einer DBD.

Die Leistung, die in der Barrierenentladung umgesetzt wird, ist durch die Fläche gegeben, die die Strom-Ladungs-Kennlinie umschließt, gemäß:

$$W = \int_{T} U \mathrm{d}Q = C_{\mathrm{ges}} \int U \mathrm{d}U \tag{6.17}$$

Diese Fläche wird umso größer, je größer der Unterschied der Kapazitäten  $C_{\text{ges}}$  und  $C_{\text{d}}$  wird. D.h. eine hohe Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums

erzeugt sehr intensive DBD-Entladungen. Eine aktuelle Beschreibung des elektrischen Ersatzschaltbildes finden siehe bei Pipa et al. [39].

## 6.3.2 Anwendungen von Barrierenentladungen

DBD-Entladungen besitzen vielfältige Einsatzgebiete:

#### Ozonerzeugung

Wichtige Anwendung der dielektrisch behinderten Entladung ist die Ozon-Erzeugung. Diese Methode ist viel effizienter als eine Koronaentladung. In den kurzen Zeiten eines lokalen Filaments wird die Sauerstoffchemie nur kurz angestoßen und Ozon hat eine nennenswerte Überlebens-Wahrscheinlichkeit in diesen Entladungen. Ein typischer Verlauf der Chemie der Ozonbildung ist in Abb. 6.13 gezeigt. Zunächst werden Sauerstoffatome gebildet, die nachfolgend mit O<sub>2</sub> in einem Dreiteilchenstoß rekombinieren:



Abbildung 6.13: Dynamik der Ozonerzeugung in Luft [18].

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3^* + M \rightarrow O_3 + M$$

Dieser Bildungsschritt steht im Wettbewerb mit den Mechanismen zur Zerstörung von Ozon gemäß:

$$\begin{array}{rcl} O+O+M & \rightarrow & O_2+M \\ O+O_3+M & \rightarrow & 2O_2+M \end{array}$$

D.h. die Sauerstoffkonzentration darf nicht zu groß werden und Verhältnisse von  ${\rm O/O_2}\simeq 10^{-4}$  sind optimal. Weiterer technischer Vorteil ist der Umstand, dass sich Barrierenentladungen leicht skalieren lassen.

#### **Excimer-Lampen**

Durch die hohen Drücke und die kurzen Entladungszeiten in den Filamenten eignen sich DBD-Plasmen auch sehr gut für Excimerlampen. Dabei wird zum Beispiel eine Xenon-DBD erzeugt. Es bilden sich Xe<sub>2</sub><sup>\*</sup>-Excimere nach folgenden Reaktionskanälen:

$$e^- + Xe \rightarrow Xe^* + e^-$$
  
 $Xe + Xe^* + M \rightarrow Xe_2^* + M$   
 $Xe_2^* \rightarrow 2Xe + 172 \text{ nm Photonen}$ 

#### Oberflächenfunktionalisierung

Barrierenentladungen werden zur Funktionalisierung von Polymeren eingesetzt, wobei das Polymer selber die Barriere der Entladung darstellt. Durch Luftplasmen werden dabei polare Gruppen in die ansonsten unpolaren Polymere bzw. Kunststoffe eingebracht, die einen nachfolgenden Schritt wie Bedrucken und Beschichten erst ermöglichen.

#### Plasmamedizin

In dem sehr neuen Gebiet der Plasmamedizin bringt man Plasmen in direkten Kontakt mit lebendem Gewebe. Eine der Wirkmechanismen ist dabei die Bildung von **reaktiven Sauerstoffspezies (ROS reactive oxygen species)** in dem wässrigen Medium. Für diesen Prozess ist das Einbringen von Ladungsträgern in diese Flüssigkeiten wesentlich. Dabei reagieren Elektronen aus dem Plasma mit Sauerstoff, der im Wasser gelöst ist, unter Bildung von Superoxid  $O_2^-$ :

$$e^- + O_2 : H_2 O \rightarrow O_2^- : H_2 O$$
  
 $2O_2^- + 2H^+ \rightarrow H_2 O_2 + O_2$ 

Das dabei gebildete Wasserstoffperoxid  $H_2O_2$  ist sehr stabil und kann in dem flüssigen Medium viel tiefer eindringen im Vergleich zu dem Plasma selbst. Über die so genannte katalytische **Fenton-Reaktion** wird dann  $H_2O_2$  in OH Radikale umgewandelt, da das  ${\rm H_2O_2}$  mit den vorhandenen Eisenatome in dem biologischen Medium reagieren kann:

$$\begin{array}{rcl} H_2O_2+Fe^{2+} & \rightarrow & OH+OH^-+Fe^{3+} \\ H_2O_2+Fe^{3+} & \rightarrow & OOH+H^++Fe^{2+} \end{array}$$

Diese OH- und OOH-Radikale können dann mit pathogenen Proteinen und DNA-Bestandteilen reagieren und so eine biologisches Medium sterilisieren.

#### Plasmabildschirm

In Plasmabildschirmen werden einzelne Pixel durch kleine Barrierenentladungen gebildet. Hierbei werden analog zu einer Excimerlampe zunächst energetische Photonen erzeugt. Diese Photonen fallen auf die einschließenden Wände des Pixels und werden dort in einem Phosphor in sichtbares Licht unterschiedlicher Farben umgewandelt.



Abbildung 6.14: Plasma Display Panels [4].

Eine wesentliche Randbedingung von Plasmabildschirmen ist allerdings die Tatsache, dass viele Millionen Pixel gleichzeitig geschaltet werden müssen.

Aus diesem Grund wurde das Schema der **Koplanaren Plasma Panels** entwickelt (siehe Abb. 6.14). Hierbei handelt es sich um zwei koplanare Elektroden, zwischen denen eine Wechselspannung von 0...-180 V anliegt, die eine DBD-Entladung aufrecht halten kann, den so genannten *sustaining pulses*. Diese Elektroden befinden sich hinter einer Glasplatte die zusätzlich mit MgO beschichtet ist. Dieses MgO besitzt einen guten Sekundärelektronenemissionskoeffizienten, d.h. es sind nur geringe Spannungen notwendig, um das Pixel zu betreiben. Das Ein- und Ausschalten der Pixel erfolgt allerdings in einem gesonderten Zyklus, wie in Abb. 6.15 veranschaulicht ist.



Abbildung 6.15: Schaltzyklen eines Plasma Display Pixels.

Die Wechselspannung von 180 V reicht nicht aus, um die DBD zu zünden. Dazu wird an einer der koplanaren Elektroden kurzzeitig -210 V, der *writing pulse*, und an einer dritten Adress-Elektrode (data) eine Spannung von +80 V angelegt. Diese Adress- und koplanaren

<sup>•</sup> Einschalten Pixel

Elektroden bilden jeweils einzelne Linien einer Matrix und dasjenige Pixel, an dem zugleich +80 V bzw. -210 V an den Elektroden anliegt, sieht dadurch eine hohe Feldstärke und kann zünden (siehe Abb. 6.14). Durch diesen writing pulse, werden die Dielektrika auf  $\pm Q$  aufgeladen (siehe Abb. 6.15). Bei dem nachfolgenden -180 V Puls, führt jetzt die Oberflächenladung dazu, dass beim Anlegen der Spannung jeweils  $\pm 2Q$ ein elektrisches Feld erzeugen, so dass die DBD jetzt gezündet werden kann. Im weiteren Verlauf der sustaining pulses führt das Umpolen der Entladung immer zu einem Umladen der Oberflächen um  $\pm 2Q$ , so dass das Plasma in jedem sustaining pulse sicher gezündet wird.

• Ausschalten Pixel

Wenn ein bestimmtes Pixel ausgeschaltet werden muss, ist es notwendig, vor dem nächsten sustaining pulse, einen Teil der Oberflächenladung, durch eine entsprechende Polarität wieder abzubauen. Dies geschieht mit dem erasing pulse, bei dem die Barriere um  $\pm Q$ umgeladen wird (siehe Abb. 6.15). Falls danach der sustaining pulse anliegt, fehlen die Oberflächenladungen, und das elektrische Feld, das entsteht reicht nicht mehr aus, um das entsprechende Pixel zünden zu lassen.

Man erkennt, dass man durch ein geschicktes Manipulieren der Oberflächenladungen die einzelnen Plasmapixel ein- und ausschalten kann.

Die Gasmischung der Pixel besteht aus 3%...15% Xenon in Neon. Hierbei nutzt man die geringe Ionisationsenergie von Neon zur Plasmabildung und Xenon als UV-Emitter. Diese UV-Photonen fallen auf den Phosphor und dieser wandelt UV-Licht in sichtbares Licht um.

Die Effizienz von Plasmabildschirmen ist sehr gering. Bezogen auf 100 % absorbierter Leistung in der Entladung, gehen nur 40 % in die Elektronen, 20 % landen schließlich in der Xenon Anregung und 15% werden auch als UV-Photonen emittiert. Von diesen Photonen erreicht nur ein Teil den Phosphor wovon wiederum nur ein kleiner Teil in sichtbares Licht umgewandelt wird. Am Ende erreichen 1.5 % der ursprünglichen eingekoppelten Leistung den Betrachter als Licht.

#### Plasma Aerodynamik

Atmosphärendruckplasmen werden auch für aerodynamische Zwecke erforscht. Ein Atmosphärendruckplasma kann lokal die Druck- und Viskositätsverhältnisse beeinflussen, da die Plasmaströme über Reibung mit dem Neutralgas eine Konvektionsströmung induzieren können. Aus der Coloumbkraft  $F = \rho E$  und der Maxwellgleichung  $\nabla \cdot E = \rho/\epsilon_0$  lässt sich sofort ein elektrostatischer Druckgradient $p_{\rm e}$ ableiten, der durch Gradienten im elektrischen Feld entsteht.

$$F = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 = \nabla p_\mathrm{e} \tag{6.18}$$



Abbildung 6.16: Plasma Aerodynamik [10].

In Analogie zur Bernoulligleichung lässt sich statischer Druck in dynamischen Druck durch die Strömung eines Gases umwandeln. Wegen  $\frac{1}{2}\rho v_0^2 = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2$  bekommen wir:

$$v_0 = E \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\rho}} \tag{6.19}$$

D.h. wenn wir einen Gradienten im elektrischen Feld erzeugen, von einer Region mit starken elektrischen Feldern und Regionen mit kleinen elektrischen Feldern, so führt dies zu einer entsprechenden Strömung des umgebenden Gases. Dies wird mit asymmetrischen Barrierenentladungen erreicht, wie sie in Abb. 6.16 skizziert sind. Dabei befindet sich auf einer Seite einer so genannten *airfoil* eine Elektrode, die Folie ist die dielektrische Barriere und unter der Folie ein große Gegenelektrode. Legt man an diese Elektroden jetzt Wechselspannung an, so entsteht eine Barrierenentladung zwischen der Kante der oberen Elektrode und der Fläche der unteren Elektrode. Gerade an der Kante wird das elektrische Feld lokalisiert und eine entsprechende Flussrichtung des Gases, wie angedeutet wird induziert. Dieser Gasfluss erzeugt einen Rückstoß, entgegen der induzierten Gasströmung und damit eine Vorwärtsbewegung der airfoil. Man kann diesen Rückstoß auch dadurch motivieren, dass die positiven Ionen ihre kinetische Energie an die negative Elektrode beim Aufprall abgeben. Falls die negative Elektrode, diejenige oberhalb der airfoil ist, so findet dieser Rückstoß tangential zur airfoil Oberfläche statt. Bei der umgekehrten Polarität, verteilt sich die Randschicht über eine große Fläche, und der Rückstoß der Ionen zeigt in Richtung der airfoil.

## 6.3.3 Homogene Barrierenentladung

Bei Atmosphärendruckplasmen kommt es in der Regel zu einer Filamentierung der Entladung, da die hohen Leistungsdichten zu einer lokalen Aufheizung des Gases führen. Dadurch verringert sich die lokale Teilchendichte bei gleichem Druck und das Zündkriterium verbessert sich. Ein Entladungskanal entsteht. Für viele Anwendungen ist allerdings diese Filamentierung nicht erwünscht. Es wird deshalb angestrebt auch bei Atmosphärendruck eine so genannte **APGD Atmospheric Pressure Glow Discharge** zu erzeugen. Aus der Familie dieser Plasmen gibt es mehrere Varianten, von denen eine die homogene Barrierenentladung ist. Eine **Filamentierung** ließe sich durch mehrere Konzepte unterdrücken:

- 1. Falls es einem gelingt, die einzelnen Streamer gleichzeitig zu starten so dass die entstandenen Entladungskanäle sich überlappen, entstünde eine homogene Entladung.
- 2. Falls die Feldstärke klein gehalten werden kann, ohne dass sich ein Streamer komplett ausbilden kann aber gleichzeitig Zündung möglich ist, so ließe sich ein homogenes Plasma erzeugen. Diese Situation wird zum Beispiel durch eine **Vorionisation** innerhalb des Gasspaltes gewährleistet. Eine solche Vorionisation kann durch langlebige Ladungsträger gebildet werden, die in vorhergehenden Plasmafilamenten entstanden sind. Aus diesem Grund spricht man deshalb auch von einem **Memory-Effekt**.
- 3. lässt man die Abmessungen sehr klein, so kann sich kein vollständiger Streamer ausbilden und der Gasspalt wird homogen durch diese Townsendlawinen gefüllt.
- 4. Durch ein Gas mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit wird die thermische Instabilität unterdrückt und die Entladungskanäle können sich nicht so in das Gas einbrennen. Bei der thermischen Instabilität führt das Aufheizen durch das Plasma zu einer lokalen Erniedrigung der Neutralgasdichte. Damit steigt die freie Weglänge der Elektronen und Zündung kann schon bei niedrigeren Feldstärken erreicht werden. Ein wichtiger Vertreter dieser Konzepte sind Heliumplasmen, die sehr leicht in einen homogenen Zustand gebracht werden können.

- 5. Die Hochfrequenzspannung wird so gewählt, dass die Trägheit der Ionen zu groß wird als dass sich eine Bogenentladung ausbilden könnte. Man bezeichnet dies als **Pendeleffekt**.
- 6. In dem externen Stromkreis wird die Induktivität so eingestellt, dass ein starker Anstieg des Stromes, wie er in den Filamenten stattfindet, unterbunden wird.

Aus den vielen Konzepten wollen wir zwei näher beleuchten.

## 6.3.3.1 Memory-Effekt

Ein Überlapp der einzelnen Streamer kann erreicht werden, wenn die Dichte an Primärelektronen groß genug ist. Falls die Anzahl an Elektronen in einem Streamerkopf bei  $10^8$  liegt, gemäß dem Meek-Kriterium, benötigen wir entsprechend dem Radius des Streamerkopfes mindestens eine Elektronendichte von  $10^6$  cm<sup>-3</sup> durch die Vorionisation damit alle Elektronenlawinen sich nach ihrer Ausbildung überlappen.

Eine solche Vorionisation, bevor der Durchbruch beginnt, kann durch Volumen- oder durch Oberflächeneffekte bedingt sein. In jedem Fall entstammt die Vorionisation von einer Phase der vorhergehenden Filamente.

Bei dem Oberflächeneffekt oder  $\gamma$ -Effekt vermutet man, dass Oberflächenladungen durch die Filamente leichter abgelöst werden können und deshalb den Gasspalt zu einer geringen Dichte füllen könnten. Bei dem Volumeneffekt vermutet man, dass Metastabile in der Entladung ein Reservoir an angeregten Atomen bilden. Diese können durch **Penning-Ionisation** fortlaufend neue Elektronen erzeugen. Die Penning-Ionisation hat eine geringere Anregungsenergie, wie am Beispiel eines Helium-/Stickstoffplasmas illustriert ist:

$$e^- + He \rightarrow He^* + e^-$$
  
 $He^* + N_2 \rightarrow N_2^+ + He + e^-$ 

Maßgeblich ist hier die längere Lebensdauer (~  $\mu s$ ) der angeregten Zustände im Vergleich zur Lebensdauer eines einzelnen Filaments (~ ns).

## 6.3.3.2 Pendeleffekt

Bei mittleren Frequenzen im Bereich von kHz ist es möglich gleichmäßige Glimmentladungen bei Atmosphärendruck zu erzeugen. Die Frequenz muss so gewählt werden, dass die Elektronen die Oberflächen erreichen können während die trägeren Ionen im oszillierenden E-Feld in der Mitte des Gasspaltes gefangen bleiben. In einer solchen Situation bekommt man ein reduziertes elektrisches Feld in dem Gasspalt und die Entladung zündet nur in der Randschicht, bricht aber nicht mehr durch. Diese Trägheitstrennung von Elektronen und Ionen kann man durch die Bewegungsgleichung abschätzen:

$$m\ddot{x} + m\nu_{\rm m}\dot{x} = eE_0\sin\omega t \tag{6.20}$$

Diese hat die Lösung:

$$x(t) = -\frac{eE_0}{m} \frac{1}{\omega^2 + \nu_{\rm m}^2} \sin \omega t - \frac{\nu_{\rm m}}{\omega} \frac{eE_0}{m} \frac{1}{\omega^2 + \nu_{\rm m}^2} \cos \omega t$$
(6.21)

Mittelt man die Auslenkung über eine RF-Periode so ergibt sich für  $\nu_{\rm m} \gg \omega$ :

$$x_{rms} = \left(\int_0^{2\pi} x^2 dt\right)^{1/2} = \frac{2}{\pi} \frac{eE_0}{m\omega\nu_m}$$
(6.22)

Die Ionen bleiben demnach in dem Gasspalt gefangen, wenn die Auslenkung nicht größer als die Breite d des Spalts wird ( $x_{\rm rms} = d/2$ ). Mit der Feldstärke bei einer Spannung  $V_{\rm rms}$  gegeben als  $E_0 = V/d$  erhält man:

$$f = \frac{2e}{\pi^2 m} \frac{1}{\nu_{\rm m}} \frac{V_{\rm rms}}{d^2}$$
(6.23)

d.h. bei einer bestimmten Kombination von Frequenz, Spannung und Elektroden-Abstand kann man eine gleichmäßige Glimmentladung bei Atmosphärendruck erzeugen.

Der Übergang von einer filamentierten Entladung zu einer homogenen Barrierenentladung wird sehr deutlich im äußeren Erscheinungsbild aber auch in der Strom-Spannungs-Kennlinie sichtbar, wie in Abb. 6.17 verdeutlicht ist. Bei der homogenen Entladung beobachtet man ein breites Strommaximum, entsprechend einem gleichmäßigen *Return Stroke* der gesamten Entladung.

## 6.4 Beispiele von Mikroplasmen

In den vorangegangenen Abschnitten ist schon deutlich geworden, dass die Atmosphärendruck-Entladungen auch auf Grund der Zündmechanismen häufig sehr klein sind. Alleine schon das Paschen-Gesetz verlangt, dass für eine Zündung bei Atmosphärendruck die Dimensionen der Entladung im Bereich von etwa 100  $\mu$ m liegen müssen. In der gleichen Dimension liegen die Dimensionen der Streamerkanäle, die für Atmosphärendruck-Entladung typisch aber auch begrenzend sind, wenn man einen unkontrollierten Funken



**Abbildung 6.17:** Strom-Spannungsverläufe einer gleichmäßigen DBD (links) und einer filamentierten DBD (rechts) [20].

bzw. Übergang zur Bogenentladung verhindern will. Die Dimensionen im Mikrometerbereich führen zusammen mit den hohen Dichten zu sehr starken Wechselwirkungen mit den Wänden und damit Reaktionen [49, 2]. In den letzten Jahren wurden auf Grund des großen potentiellen Anwendungsbereichs eine Vielzahl von Mikroplasmen entwickelt und untersucht. Zwei beispielhafte Konfigurationen sollen hier kurz vorgestellt werden.

## 6.4.1 Atmosphärendruck-Plasmajets

Die erste Gruppe von Entladungsen sind die sogenannten Atmosphärendruck-Plasmajets. Diese Entladungen arbeiten mit einem kontinuierlichen Gasstrom, der typischerweise im Bereich von Standardliter pro Minute (slm) liegt. Der Gasstrom setzt sich häufig aus einem Edelgas als Trägermedium und einer Beimischung eines Reaktivgases zusammen. Insbesondere wird Helium verwendet, um die Neigung zu Instabilitäten zu reduzieren. Als Reaktivgase werden üblicherweise Molekülgase verwendet, sehr häufig Stickstoff und Sauerstoff, da die sogenannten Reaktiven Sauerstoff und Stickstoff Spezies (reactive oxygen and nitrogen species, RONS) für viele Anwendungen interessant sind. Mit den in der Entladung umgesetzten Molekülradikalen, die mit dem Gasstrahl zu einer Oberfläche geleitet werden, können diverse Prozesse angeregt werden. Insbesondere der Bereich der Plasmamedizin ist hier interessant. Die Anregung der Entladungen können mit Frequenzen zwischen DC bis in den Mikrowellenbereich erfolgen. Allerdings gehen die DCund Mikrowellen-angeregten Plasmen häufig in einen thermalisierten Modus über. Diese Typen sind dann für bio-medizinische Anwendungen, bei denen

<sup>©</sup> A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum

die Oberflächentemperatur 37°C nicht überschreiten darf, weniger geeignet. Deshalb sind hier Entladungen mit AC oder RF-Anregung die typischen Vertreter. Einen breiten Überblick über diese Plasmajets findet man bei Winter et al. [53].

Wenn wir uns hier nur auf einige Beispiele von Entladungen konzentrieren, so sollen diese von biomedizinischen Interesse sein. Hier gibt es zwei unterschiedliche Konfigurationen des elektrischen Feldes, die unter anderem auch wieder Konsequenzen für die Anwendung haben.

Im ersten Fall sind die beiden Elektroden im Bezug auf den Gasfluß hintereinander positioniert. Das Feld ist demnach parallel zur Achse orientiert (parallel-field) siehe Abb. 6.18 b,c).



**Abbildung 6.18:** Feldkonfiguration von Jet-Entladungen. a) zeigt eine sogenannte "crossed-field" Anordnung, während die Abbildungen b) und c) zwei Varianten der "parallel-field" Anordnung zeigen.

Im beiden Fall liegen die beiden Elektroden parallel zum Gasstrom, so dass das elektrische Feld quer dazu liegt ("crossed-field" Anordnung). In dieser Konfiguration können, müssen aber nicht, dielektrische Beschichtungen (auch die Glaswände der Gasführung) verwendet werden. In diesen Fällen ist die Bedeutung von Helium als Arbeitsmedium noch größer.

#### 6.4.1.1 Parallel-field Plasmajets

Sehr häufig sind die beiden Elektroden durch ein Dielektrikum voneinander und von dem Gasstrom getrennt. Damit beobachtet man also im wesentlichen DBD-artiges Verhalten. Dabei kann es sich entweder bei einer zentralen Elektrode (Abb. 6.18b) um eine Volumen-BD handeln oder bei zwei außerhalb des Dielektrikums (Abb. 6.18c) angeordneten Elektroden um eine sogenannte Oberflächen-DBD handeln. In jedem Fall erfolgt hier die Anregung typischerweise im AC-Bereich bei einigen 10 kHz und bei Anregungsspannungen im kV-Bereich. Auch eine Anregung im MHz-Bereich ist möglich. Durch den Gasstrom erreicht man allerdings, dass man eine recht homogene Ausbildung der Entladung beobachtet. Bei deutlichen Beimischungen und Verunreinigungen werden die Entladungen imm er instabiler.

Ein Beispiel für den letzteren Entladungstyp (und Konfiguration b) ist der sog. "KinPEN"[41]. Dieser sehr gut untersuchte Jet ist insbesondere für plasma-medizinische Anwendungen entwickelt worden. Hierbei wurden sogar erste sogenannte vorklinische Untersuchungen durchgeführt, was ein erster Schritt in die tatsächliche Einführung im medizinischen Bereich mit seinen hohen Auflagen entspricht. Ein Beispiel für den Typ c) mit Anregung im kHz Bereich ist die sog. "PlasmaGun" [29].

Bei beiden Konfigurationen beobachtet man bei Beobachtung mit genügender Zeitauflösung, dass die homogen erscheinende Entladung sich aus Streamern im Volumen der Entladung zusammensetzt. Zusätzlich tritt hier aber auch die Leuchterscheinung aus dem eigentlichen Jet-Volumen in den freien Bereich aus. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich durch dir parallele Orientierung ein Feld bis zu einer vor dem Jet positionierten Oberfläche (geerdet) ausbilden kann. Diese Feld hat mehrere Konsequenzen. Einerseits können die Elektronen innerhalb dieses Bereichs nicht nur Anregen, sondern auch zusätzliche Prozesse auslösen (Dissoziation, Ionisation). Im Außenbereich kann gleichzeitig aber auch atmosphärische Luft in den Gasstrom eindringen und dort umgesetzt werden. Dies führt zu einer sehr effizienten Produktion von reaktiven Spezies, die aber stark von äußeren Bedingungen abhängig ist. Um dies zu reduzieren, wird teilweise ein einhüllender Gasstrahl aus Edelgas verwendet. Andererseits kann das Feld an der Oberfläche direkte Auswirkungen haben, wie z.B. das Aufbrechen von biologischen Komponenten. Als dritter Aspekt ist der Stromfluss zu nennen, der über den Gasstrahl in die Oberfläche geführt werden kann.

Bei der "KinPEN"-Konfiguration mit ihrer hohen Anregungsfrequenz entsteht die externe Leuchterscheinung ebenfalls durch die Ausbildung von Streamern. Sie bleibt dadurch typischerweise auf wenige m<br/>m beschränkt. Bei den kHz-gepulsten Entladungen können sich dage<br/>gen Entladungen mit Längen von bis zu einigen Metern ausbilden. Dies liegt dar<br/>in, dass hier Ionisationswellen induziert werden, die sich anschließend entlang des Gasstrahls ausbreiten. Ins<br/>besondere erfolgt die Ausbreitung an der Grenzfläche zwischen Gasstrahl und Umge<br/>bung. Bei jedem AC-Anregungspuls wird eine solche Ionisationswelle erzeugt, die sich anschließend als Puls mit einigen  $10^4 \text{-} 10^5 \text{ m/s}$  in dem Gasstrahl entlang bewegt. Jeder Puls besitzt Elektronendichten von etwa $10^{16} \text{cm}^{-3}$ . Diese Dichte ist so groß, dass bei Auftreffen auf einer dielektrischen Oberfläche durch die Ladungsträger u.U. auch hinter der Oberfläche ein Feld induziert werden kann, dass ausreicht um die Ionisationswelle weiter propagieren zu lassen.



**Abbildung 6.19:** Schlierenaufnahmen des Plasmagunn Effekts in Abhängigkeit von der Polarität. Die Gegenelektrode befindet sich am oberen Bildrand. [42]

Eine weitere Konsequenz des Feldes und der davon getriebenen Teilchen ist eine häufig beobachtete Ausrichtung und Gleichrichtung des Gasstrahls (s. Abb. 6.19). Dies ist davon abhängig davon, wie die Gegenelektrode zur Jetelektrode gepolt ist. Die Gegenelektrode ist bei medizinischen Anwendungen häufig die Haut eines Patienten.

#### 6.4.1.2 Crossed-field Plasmajets

Bei der "crossed-field" Anordnung ist auch eine direkte Anregung im MHz Bereich (insb. 13.56 MHz) möglich. Durch die Anordnung findet hier die Wechselwirkung nur im eigentlichen Entladungsvolumen statt, so dass im Effluenten nur noch Prozesse im chemischen Gleichgewicht ablaufen können. Der vielleicht erste dieser Jet's war der sogenannte "Atmospheric pressure plasma jet (APPJ)" [47], der mit einem Elektrodenabstand von einem Millimeter eine Vorgabe für andere Jet's lieferte. Eine aktuelle Version, die sich insbesondere durch ihre gute Diagnostizierbarkeit mit offenem optischen Zugang und integrierten Elektroden auszeichnet, ist der sogenannte "COST-Jet" [22].



Abbildung 6.20: Schematische Darstellung der COST-Jet Elektrodenkonfiguration

Abb. 6.20 zeigt in stark vereinfachter Form die Konfiguration des Elektrodenkopfes. Alle eventuell mit dem Plasma in Kontakt tretenden Komponenten sind aus inerten Materialien (Edelstahl, Keramik, Quartz) hergestellt. Die Edelstahlelektroden bilden zusammen mit den Quartzplatten den Entladungsraum von 1x1x30 mm<sup>3</sup>, auf den man für diagnostische Zwecke (Optisch) freien Zugriff hat. In einem Keramikbauteil werden die Elektroden an die Edelstahlgaszuführung gekoppelt.

In den Kopf des COST-Jets (Abb. 6.21) sind Teile des Anpassungs-Netzwerkes (Resonanz-Schwingkreis) und eine Strom- und eine Spannungssensor integriert. Diese erlauben die Messung der in das Elektrodensystems eingekoppelten Leistung durch Messung von Strom, Spannung und Phase.

Nach der Zündung steigt die Leistung zuerst linear mit der angelegten Spannung (Abb. 6.22). Dies entspricht dem  $\alpha$  bzw. 'Omega' Mode, bei dem



**Abbildung 6.21:** Gesamtdarstellung des COST-Jet Kopfes mit integrierten Strom- und Spannungssonden [32].

Volumeneffekte dominieren. Bei etwas höheren Leistungen steigt dann die Leistungseinkopplung überproportional. Hier werden die Oberflächeneffekte ( $\gamma$ -Mode), oder besser der 'Penning'-Mode relevant. Hier sorgt die Penning-Ionisation der Metastabilen für eine zusätzliche Elektronenquelle. Schließlich kontrahiert die Entladung.

Bei diesem Entladungstyp zeigt sich, dass die typischen Beimischungen von Reaktivgasen in der Größenordnung von ca. 1% liegt. Bie Sauerstoff liegt das Umsetzungsmaximum bei etwa 0.5 %. Dieser Entladungstyp wurde insbesondere als Referenz für die vielen in diversen Laboratorien untersuchten Mikroentladungen eingeführt.

## 6.4.2 Mikrokavitäten-Plasmaarrays

Eine zweite spezielle Art von nicht-thermischen Atmosphärendruck-Entladungen sind die sogenannten Mikrokavitäten Plasma Arrays, kurz "Micro arrays". Hierbei handelt es sich um Konfigurationen, bei denen viele mikroskopisch kleine Kavitäten strukturiert auf einer Oberfläche verteilt sind. Die einzelnen Kavitäten haben Dimensionen in der Größenordnung von etwa 100 µm. Von ihnen sind dann viele (einige 10 bis zu Millionen) auf der Oberfläche in Abständen von wiederum 100 µm angeordnet. Einen Überblick über die Komnzepte und Möglichkeiten findet man zum Beispiel in [17].

Sehr häufig werden diese Arrays mit Verfahren der Mikrostrukturtechnik hergestellt. Dies soll eine sehr große Genauigkeit, Präzision und Reproduzierbarkeit der Komponenten gewährleisten. Als Basismaterial dient deshalb häufig Silizium in das dann zum Beispiel über chemische Ätzverfahren oder



Abbildung 6.22: Leistungskennlinie des COST Jets.

durch Ionenätzen die Kavitäten eingeprägt werden. Dazu wird jeweils über eine Maske die Position, Geometrie und Dimension der diversen Kavitäten vorgegeben. Beim chemischen (Nass-)ätzen bilden sich, da der Prozess nur entlang einer Kristallachse ausbilden kann, quadratische bzw. rechtwinklige, sogenannte "inverse Pyramiden" als Strukturen mit den entsprechenden schrägen Flanken aus. Bei den Ionenätzverfahren ist die Geometrie deutlich flexibler, dafür sind die Flanken im wesentlichen senkrecht. Oberhalb der Siliziumoberfläche befindet sich dann ein oder mehrere Dielektrika. Darüber wird dann typischerweise eine Nickelschicht von wenigen µm Dicke mit den entsprechenden Aussparungen für die Kavitäten aufgebracht. Die Nickelschicht dient als Gegenelektrode zur dem typischerweise als geerdete Elektrode verwendeten Siliziumwafer (siehe Abb.6.23a und b).

Wenn die Kavität selbst nicht dielektrisch beschichtet ist, kann ein Entladungsstrom direkt fließen und somit das Array auch im DC-Betrieb benutzt werden. Dies hat allerdings auf Grund der kleinen Dimensionen und der damit verbundenen recht hohen Stromdichten sehr schnell zu Beschädigungen. Dies kann zum Beispiel darauf zurückzuführen sein, dass Einschlüsse zum Beispiel des Arbeitsmediums (He, Ar) durch Ionenbombardement die Oberflächenstruktur verwenden. Aus diesem Grund wird sehr häufig ein zusätzliches Dielektrikum aufgebracht und damit das Array in eine dielektrisch behinderte Entladung umgewandelt. Je nach Betriebsbedin-
gungen kann man dann die einzelne Kavität mit einer Volumen- oder einer Oberflächen-DBD, oder aber auch mit einer Mikrohohlkathodenentladungen (MHCD, vergl. Kap.5.1.4) vergleichen. Die Betriebsbereiche liegen typischerweise bei einigen 10 kHz und angelegten Spannungen von unter 1000 V. Eine andere Möglichkeit die Lebensdauer zu erhöhen besteht z.B. darin, dass System aus einem Stack von Nickelgitter dielektrischer Folie und einem Magneten zusammenzusetzen (siehe Abb.6.23c). In diesem Fall dient der Magnet als geerdete Elektrode und hält gleichzeitig über sein Magnetfeld das gesamte System zusammen. Durch die vielen Stösse auf Grund des Drucks sind die Plasmen innerhalb der Kavitäten trotz des Magnetfeldes nicht magnetisiert. Ein Vorteil für Untersuchungen insbesondere der Oberflächen ist hier, dass das System zerlegt werden kann.

Der Vorteil der Mikroarrays liegt darin, dass im Gegensatz zu den chaotisch oder bestenfalls selbstorganisierten DBD-Entladungen die Plasmaprozesse deutlich genauer spezifiziert werden können. Gleichzeitig ergibt sich auf Grund der Dimensionen ein extrem hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis. Zusammen mit dem Betrieb bei Drucken im Atmosphärendruckbereich können Oberflächenprozesse eine sehr große Rolle spielen. Aus diesem Grund ist die Verwendung dieser Entladungstypen für die Stoffumwandlung im Vordergrund. Ein Beispiel ist die Ozonsynthese zur Reinigung von verunreinigtem Wasser mit Hilfe eines solchen Systems [26].



Abbildung 6.23: Konfigurationen von Mikrokavitäten PLasmaarrays

Obwohl die einzelnen Kavitäten typischen DBD's entsprechen muss beachtet werden, dass die typischen Dimensionen kleiner sind als sie bei üblichen Konfigurationen hat. Gleichzeitig ist auch die Entwicklung der sich ausbildenden Streamer und darauf aufbauender Strukturen durch die geometrischen Dimensionen begrenzt. Ein weiterer Unterschied, ist die Gegenwart von weiteren Entladungen in genau vorgegebenen Abständen, die, wie aber auch bei den Oberflächen-DBD's, zu Wechselwirkungen führen können.

Die gegebene Asymmetrie des Systems führt dazu, dass sich die beiden Halbperioden voneinander unterscheiden. Bei positiver Polarität des Nickelgitters treten in einer vereinfachten Darstellung die Elektronen aus der Kavität heraus und können sogar über die Oberfläche expandieren. Im Gegensatz dazu beobachtet man in der negativen Polarität eine Kontraktion der Entladung in die Kavität hinein. Die Entladungen zünden bei Erreichen einer genügenden Spannung in Glow- oder Townsendartiger Form, d.h. man beobachtet scharfe Peaks oder einen relative gleichmäßige Emission. Die tatsächliche Zündspannung wird auch von der in der vorigen Halbperiode erzeugten Raumladung bestimmt [3]. Dies führt zu einem ähnlichen Memory-Effekt, wie er schon weiter oben besprochen worden ist. Im wesentlichen geht man hier von Ladungsträgern aus, die sich auf der Oberfläche niederschlagen und auf Grund der dielektrischen Beschichtung nicht abfließen, sondern im besten Fall rekombinieren können In Abb. 6.25 ist das Verhalten für eine Neon-Argon-Mischung dargestellt. In diesem Fall werden bei bi-polarer Anregung in beiden Halbperioden kurze Emissionspulse beobachtet, die sich aber in ihrer Grösse deutlich unterscheiden.



**Abbildung 6.24:** Spannungsverlauf und Emissionscharakteristik eines Arrays mit inversen Pyramiden [3]

Eine der interessantesten Beobachtungen, die bis jetzt noch nicht vollständig verstanden sind, ist die Ausbildungen von Emissions- oder Ionisationsstrukturen, die sich wellen artig von einer Kavität zur nächsten über das Array bewegen (Abb. 6.25). Als mögliche Gründe für die Ausbreitung sind Transport von Teilchen oder auch Photoemission von Elektronen in benachbarten Kavitäten in der Diskussion. Ein rein elektrischer Effekt ist auch nicht ausgeschlossen, der durch Änderungen der Ladung in den einzelnen Kavitäten und daraus resultierend der Potentiale in der Umgebung, zu einer Zündung in den benachbarten Kavitäten führen lässt.



Abbildung 6.25: Wellenausbreitung über ein Mikrokavitäten Plasmaarray

Neben der Anwendungsmöglichkeit in der Plasmachemie wur den auch Anwendungen in der Lichterzeugung insbesondere im UV-Bereich vorgestellt. Hier kommt die Nähe zu den schon diskutierten Plasmabildschirmen zum Tragen.

## Kapitel 7

# Plasmen in Kontakt mit Flüssigkeiten

#### 7.1 Einleitung

In sehr engem Zusammenhang mit Atmosphärendruckplasmen zu nennen, aber auch weit darüber hinausgehend, sind die gegenwärtig sehr stark untersuchten sogenannten 'Plasmas in Liquids / Plasmen in Flüssigkeiten'. Im folgenden sollen nur einige der interessantesten Aspekte angesprochen werden. Ihre Bedeutung gewinnen sie heute durch die Vielzahl von angedachten Anwendungen insbesondere im Bereich der Biologie und Medizin. Hier ist der interessante Aspekt, dass durch das Plasma direkt in der Flüssigkeit wirksame Radikale generiert werden. Dagegen stand früher insbesondere die Elektrolyse und die Untersuchung des Durchbruchs in dielektrischen Flüssigkeiten im Vordergrund. Ein auch heute wichtiger Bereich umfasst die analytische Chemie. Hier sind die flüssigen Elektroden diverser Entladungen, deren Inhalte durch die Entladung für anschließende Analysen bereitgestellt bzw. angeregt werden. Heute geht es im wesentlichen um die Ubertragung von Energie in das System um Reaktionen der Flüssigkeit in Richtung auf einen spezifischen Prozess zu treiben. Dies alleine zeigt deutlich, dass es eine starke Wechselwirkung zwischen verschiedenen wissenschaftlichen Disziplinen erfordert, um diese Systeme zu beschreiben. Einen sehr guten Überblick dazu, der auch die Basis dieses Kapitels bildet, liefern die Review-Artikel von Bruggeman und and [8, 9].

Ganz grob unterscheidet man den Komplex 'Plasmen und Flüssigkeiten' in zwei Bereiche:

• *Plasma-Flüssigkeits-Wechselwirkung*:Im ersten, der direkt mit den Atmosphärendruckplasmen korreliert ist, geht es um die Wechselwirkung der in einem Plasma generierten Spezies mit einer Flüssigkeit. In diesem Fall werden diverse Atmosphärendruckplasmen als Anregungsquellen verwende. Das besondere Interesse liegt hier darin begründet, dass insbesondere auch die menschliche Haut immer mit einem Flüssigkeitsfilm überzogen ist, den die im Plasma erzeugten Spezies erst durchdringen müssen.

Aus dem Plasma können Spezies in die Flüssigkeit eintreten. Die Prozesse, die in der Oberfläche und anschließend in der Flüssigkeit auftreten, sind vielfältig und noch nicht vollständig verstanden. Abb.7.3 zeigt eine schematische Darstellung der Spezies die vor einer Flüssigkeitsoberfläche in der Flüssigkeit und in dem Interface dazwischen auftreten. Als Gasmedium wurde hier ein Argon/feuchte Luft-Gemisch verwendet. Eines der Probleme sind die durch die große Teilchendichten hervorgerufenen extrem schnellen Reaktionsraten. Als Konsequenz beobachtet man im wesentlichen die Endprodukte der Prozesskette wie zum Beispiel  $H_2O_2$ .



Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Spezies, die in einem Argon / feuchte Luft Gemisch vor einer Flüssigkeitsoberfläche in der Flüssigkeit und in dem Interface dazwischen auftreten [8].

Beim Übergang von der Gasphase in die Flüssigkeit ist die Übergangswahrscheinlichkeit gering. Dies führt dazu, dass auch die Konzentrationen der Spezies gering bleiben. Maßzahl hierfür ist die Henry-Konstante:

$$H = \frac{c}{p} \qquad \qquad \left\lfloor \frac{mol}{m^3 Pa} \right\rfloor \tag{7.1}$$

die die Konzentration c einer Teilchensorte in der Flüssigkeit mit dem Partialdruck p oberhalb der Flüssigkeit vergleicht. Hieraus ergibt sich oft der Widerspruch, dass eine bestimmte Teilchensorte zwar in der Gasphase in hoher Konzentration vorkommt, wegen ihrer kleinen Henry-Konstante aber kaum in die Flüssigkeit übertreten kann. Bei anderen Spezies wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist die Henry-Konstante groß und der Übertrag von der Plasma in die Flüssighase effektiv.

• *Plasmas in Liquids* Im zweiten Fall interessiert die direkte Erzeugung des Plasmas innerhalb einer Flüssigkeit. Hier geht es um die Effizienz der Einkopplung beziehungsweise Erzeugung und Deposition der Plasma-generierten Spezies innerhalb der Flüssigkeit. Als Lösung kann versucht werden ein Plasma direkt in der Flüssigkeit zu zünden. Die hohen Dichten erfordern dann aber extrem hohe Spannungen (> 10kV) und sehr kurze Spannungspulse ( $\leq 10$  ns). In diesem Fall werden die Entladungen einerseits von Nanosekunden-gepulsten bis zu DC-Spannungen im zig kV-Bereich, aber auch von Wechselspannungsund GHz-Mikrowellenentladungen getrieben. Der Arbeitsbereich reicht bis in den Hochdruckbereich hinein. Wird die Entladung in einer Flüssigkeit gezündet, so bilden sich in den Plasmafilamenten Drücke bis in den GPa Bereich. Dies führt dann zur Entstehung von Bläschen in denen sich u.U. auch wieder Plasmen/ Gasdurchbrüche ausbilden können. Manchmal wird auch angenommen, dass sich diese Entladungen auch in anderen leeren Bereichen (voids) ausbilden können.

Durch die geringen Zeiten werden dann Druckwellen in der Flüssigkeit angeregt und beobachtet. Durch die kurzen Zeitskalen und die kleinen Dimensionen ist die Beobachtung und anschließende Analyse und Interpretation extrem schwierig.

### 7.2 Klassifikation und Konfiguration

Wie bei den Gasphasenplasmen gibt es verschiedene Möglichkeiten die Entladungen zu klassifizieren. Eine der Möglichkeit beruht auf der Konfiguration, da diese auch die Art und Intensität der Wechselwirkung stark beeinflusst. In der Abb. 7.2 sind einige häufig verwendete Konfigurationen dargestellt. Diese umfassen zum Beispiel:



Abbildung 7.2: Schematische Darstellung unterschiedlicher Konfigurationen der Wechselwirkung von Plasmen mit Flüssigkeiten (nach [8]).

Entladungen direkt in der Flüssigkeit

a) Entladungen direkt in der Flüssigkeit

Entladungen die Reaktionen in der Flüssigkeit auslösen

- b) Ohne direkten Kontakt
- c) In direkten Kontakt
- d) an der Flüssigkeitsoberfläche (Oberflächenentladung)

Entladungen die mehrere Phasen beinhalten, wie

- e) dispergierte Flüssigkeiten (Aerosole) im Gasphasen Plasma
- f) Gasphasen-Plasmen (Bläschen) in Flüssigkeiten

## 7.3 Direkte Flüssigkeitsentladungen

Diese Entladungen erfordern typischerweise einen sehr schnellen Durchbruchsprozess. Wenn dies mit Hochspannungspulsen erzeugt wird entspricht das häufig Streamer oder Corona-Entladungen. Sehr häufig werden pin-to-plan oder pin-to-plate Konfigurationen verwendet. Typische Pulslängen liegen im Mikrosekundenbereich. Heute werden intensiv ns-Entladungen untersucht, die z.B. mit Hochspannungspulsern getrieben werden.

In-Flüssigkeits Corona-Entladungen bilden häufig keinen vollständigen leitfähigen Entladungskanal. Der Entladungsstrom wird über langsame Ionen und den Verschiebungsstrom geführt.

Der tatsächliche Entstehungsprozess ist immer noch in Diskussion und stark von den Bedingungen abhängig. Häufig geht man davon aus, dass sich zuerst in bereits existierenden Bläschen Entladungen entwickeln, da ns-Entladungen zu schnell sind um die Bildung eines solchen Bläschens zu ermöglichen. In diesen Bläschen kann die Ladungsträgerdichte sehr schnell auf Werte von  $10^{24} - 10^{26} \text{m}^{-3}$ ansteigen und der Ionisationsgrad ca. 10% erreichen. Die Gastemperaturen kann auf Werte von bis zu 5000 K ansteigen. Dies führt zu Schockwellen, die auf Drücke von über 1 GPa schließen lassen.



Die In-Flüssigkeitsplasmen werden direkt in der Flüssigkeit und in der transienten Dampfphase erzeugt. Dadurch können deutlich andere reaktive Spezies erzeugt werden als in Gasphasen Plasmen. Dabei sind die direkt in der Flüssigkeit erzeugten Spezies in der Lage sehr kurzzeitige Reaktionen mit dem Medium oder den Spezies in der dampfförmigen Phase einzugehen. Dies führt zu völlig anderen Ratenkonstanten als in der Gasphase.

## 7.4 Gasphasen-Plasmen in Kontakt mit Flüssigkeiten

In der Konfiguration von Abb. 7.2 d) können sich Streamer bilden, die mit kms<sup>-1</sup> auf die Oberfläche auftreffen. Hier können Spezies direkt im Interface zwischen Gas und Flüssigkeit in großen Raten gebildet werden, was diesen Entladungstyp effizient macht.

Dies sieht bei der Verwendung von Atmosphärendruck-Plasmajets (APPJ) deutlich anders aus. Hier werden die reaktiven Spezies in der Gasphase ge-

bildet und anschließend im sog. Effluenten/ Afterglow zur Flüssigkeit transportiert. Der Eintritt und die Wechselwirkung mit der Flüssigkeit wird weitgehend von der Diffusion bestimmt. Diese Jets können sowohl als DBD als auch in mit hochfrequenter Anregung betrieben werden. Bei diesen ist ein großer Unterschied die Orientierung des elektrischen Feldes zum Gasstrahl. Bei gekreuztem Feld gibt es keine direkte Wechselwirkung mit der Flüssigkeit, was bei linearer Orientierung auftreten kann, wenn das Feld dorthin einen elektrischen Kontakt aufbauen kann.

Neben den im Plasma gebildeten und durch den Effluenten transportierten Spezies tritt als eine Besonderheit hier auch noch die Photolyse über UV-Photonen auf. Diese UV und VUV Photonen können in den Atmosphärendruck-Entladungen durch die Bildung von Excimeren und deren Zerfall entstehen. Diese Photonen können zu weiteren Prozessen führen.

## 7.5 Multiphasen Plasmen

#### 7.5.1 Entladungen mit dispergierter Flüssigkeit - Aerosol Plasmen

Aerosole werden häufig verwendet, zum Beispiel in ICP's um atomare Komponenten durch atomare Emissionsspektroskopie oder Massenspektroskopie zu identifizieren. Heute werden Nichtgleichgewichtsplasmen verwendet um die in den Aerosolen enthaltenen Precursor umzuwandeln. Die Droplets werden häufig über 'electrospray' Verfahren in das Gas eingespritzt (Abb. 7.2 e)). Je nach Betriebsart und z.B. Flüssigkeit werden unterschiedliche Durchmesser erreicht. Dieser Durchmesser definiert auch die Oberfläche als Wechselwirkungsinterface.

Es ist allerdings noch nicht völlig verstanden, wie die Wechselwirkung mit den Droplets vonstatten geht. Hier ist insbesondere die Oberfläche des Droplets mit dem Interface zwischen Plasma-Gas und der Flüssigkeit von Bedeutung. Ein Modell für die Entstehung und die Prozesse bei der Zündung einer ns-Entladung in einer Flüssigkeit in Kombination mit den beobachteten Plasmaparametern findet man z.B. bei [23].

Bei genügend hohen Spannungen können Entladungen auch mit den Droplets und um diese herum erzeugt werden. Diese Konfiguration führt dann zu einem sehr effizienten Massentransfer der aktiven Plasmaspezies in die Flüssigkeit hinein. In den Droplets können diese Spezies dann aber längere Zeit überleben.

Durch die große Oberfläche und das kleine Volumen könnten zusätzlich Prozesse, wie Heizen, andere Prozesse triggern als sie in reinen Ober-

flächenplasmen geschehen.

#### 7.5.2 Entladungen in Bläschen und Schäumen

Bläschen d.h. kleine Gaseinschlüsse existieren in jeder Flüssigkeit. Durch den Energietransfer durch die Oberfläche während der Plasma-Wechselwirkung können sich diese Bläschen stark ausdehnen ((Abb. 7.2 f)). Häufig werden aber auch Bläschen über sogenannte 'Bubbler' erzeugt. Bei genügend hoher Spannung entstehen dann Streamer-Entladungen innerhalb der Bläschen. Dies kann sowohl in Bläschen geschehen, die noch an der Düse festhängen als auch in frei schwebenden Diese Entladungen neigen dazu sich als Oberflächen-Entladungen entlang des Gas-Flüssigkeitsinterfaces auszubilden.

Durch die hohe Feldstärke und die hohe Elektronendichte im Streamer-Kopf können dann extreme Wechselwirkungen mit der nahen Flüssigkeitsoberfläche zur Bildung von reaktiven Spezies führen.

Ein besonders extremer Fall ist die Bildung von Plasmen in Schäumen. Hier bilden die diversen, sich direkt berührenden Bläschen eine extrem große Oberfläche, die dann für die Plasma-Wechselwirkung zur Verfügung stehen. Hierbei sind häufig relativ geringe Spannungen zur Zündung der Entladung notwendig.

## 7.6 Transport der Spezies am Gas-Flüssigkeitsübergang

Um zu Ergebnissen für den Übergangsbereich zwischen Gas und Flüssigkeit zu gelangen müssen eine Vielzahl von Prozessen beachtet werden, wie Felder, Aerosole, Atmosphärenchemie, Verdampfung, Kondensation, Lösbarkeit und so weiter. Dies muss dann noch für Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Eigenschaften behandelt werden, wobei Wasser als häufigstes Lösungsmittel untersucht wird.

Betrachtet wird im Allgemeinen für den Übergangsbereich die Kinetik mit den Transportprozessen zum Gas- und zum Flüssigkeitsvolumen, der sich insbesondere durch starke Dichtegradienten auszeichnet siehe Abb 7.3.

Die Dicke der in der Abbildung angedeutetem Übergangszone beträgt in Wirklichkeit nur wenige nm. Neben dem Fluss auf Grund von gaskinetischen Stößen müssen dann die Flüsse der Teilchen beachtet werden, die im Interface adsorbiert oder in das Flüssigkeitsvolumen absorbiert werden, sowie diejenigen die über den Umkehrprozess desorbieren. Innerhalb der Übergangszone und im Flüssigkeitsvolumen können dann reaktive Teilchen über Erzeugungsund Vernichtungsreaktionen in ihren Konzentrationen geändert werden.



Abbildung 7.3: Schematische Darstellung der wichtigsten Prozesse und Flüsse bei der Gasaufnahme wie durch Oberflächenstöße  $J_{coll}$ , Adsorption  $J_{ads}$ , Absorption  $J_{abs}$ . Die roten Pfeile zeigen Produktions(P)- oder Verlustprozesse(L) in der Übergangszone(s) oder im Flüssigkeitsvolumen(b) (nach [8]).

Für diese Reaktionen und Transfermechanismen muss man die verschiedenen möglichen Teilchengruppen individuell betrachten. Die einfachsten Vorstellungen sind natürlich für die *Neutralen* gegeben, für die die bekannten Mechanismen wie Eley-Rideal oder Langmuir-Hinshelwood betrachtet werden. Weiterhin sind eine Vielzahl von Oberflächen- und sonstigen Koeffizienten bekannt. Anders sieht dies schon bei den Ionen aus. Bei Kationen geht man davon aus, dass sie ihre Energie sofort beim Eintritt in das Interface verlieren. Die Eindringtiefen der Ionen betragen nur wenige nm und ihre freie Weglänge unter einem Mikrometer. Der Transport von negativen Ionen ist noch unklarer, obwohl sie in vielen Plasmen eine bedeutende Rolle spielen  $(O^{-})$ . Die dritte wichtige Plasmakomponente, die *Elektronen* können in zwei Klassen gruppiert werden- hochenergetische Elektronen die Anregen, Dissoziieren etc. können und niederenergetische Elektronen, die Adsorbiert und absorbiert werden können und u.U. zu sogenannten gelösten (solvated, aequous) oder hydrierten Elektronen werden. Auch hier ist der Transportprozess nur wenig verstanden. Im allgemeinen wird angenommen, dass die gelösten Elektronen schnell an der Oberfläche durch auftreffende Ionen neutralisiert werden. Davon abgesehen gibt es eine Vielzahl von Prozessen, bei denen diese Elektronen eine Rolle spielen. Ihre Bedeutung ist wesentlich von der Dichte der aufnehmenden Teilchen (scavenger) abhängig. Insbesondere bei Systemen mit einer flüssigen Elektrode kann der Strom der Elektronen in die Oberfläche hinein bedeutsam werden.

#### 7.7 Plasmen in Flüssigkeiten

Auf Grund der Bedeutung schauen wir uns die Zündung direkt in der Flüssigkeit noch einmal etwas genauer an. Im Prizip muss man zwischen 2 Fällen unterscheiden. Im ersten Fall bildet sich durch Aufheizung durch das elektrische Feld ein Gasblase aus, innerhalb derer dann eine Entladung gezündet werden kann. Diese kann im Prinzip mit den schon bekannten Streamer-thoeiren erklärt werden. Damit es zu einer Aufheizung komme kann, muss über eine genügende Zeit genügend Energie eingekoppelt werden. Typische Zeiten sind hier  $\mu$ s. Anders verhält es sich, wenn das elektrische



Abbildung 7.4: Ignition

Feld nur für einige nanosekunden angelegt wird. Hier ist noch kein eindeutiges Bild für die Prozesse gefunden worden, so dass wir hier 2 Möglichkeiten vorstellen wollen.



Abbildung 7.5: Cavitation



Abbildung 7.6: Supercritical



Abbildung 7.7: Streamer

## Kapitel 8

# Thermische Plasmen

#### 8.1 Plasmagleichgewicht

Bei thermischen Plasmen spricht man auch von Bogenentladung. Dieser Begriff hat seinen Ursprung in der Erscheinungsform dieser Plasmen. Führt man zwei Elektroden horizontal zueinander, zündet ein sehr heißes thermisches Plasma. Der Auftrieb führt dazu, dass dieses Plasma sich bogenförmig zwischen diesen beiden Elektroden ausbildet, deshalb die Namensgebung. Bei einer Bogen-Entladung hat die Stromdichte in einer DC Entladung einen Wert erreicht, an dem die Aufheizung der Elektroden zur thermischen Emission von Elektronen führt. D.h. jetzt benötigt man nicht mehr eine hohe Spannung für die Elektronen-Vervielfältigung in der Gasphase, sondern die Elektronen werden direkt aus der Kathode emittiert.



Abbildung 8.1: Kennlinie bis zur Bogenentladung

Die thermische Emission wird durch die **Richardson-Gleichung** beschrieben:

$$j = AT^2 \exp\left[-\frac{e\Phi}{k_B T}\right] \tag{8.1}$$

Bogenplasmen werden in der Regel bei Atmosphärendruck betrieben und der hohe Druck impliziert eine thermische Angleichung der einzelnen Teilchensorten, Elektronen, Ionen und Neutralgas.



Abbildung 8.2: Angleichung der Neutralgas- und Elektronen-Temperatur in einem Bogenplasma

Die Stabilität des Bogens ist durch das MHD Gleichgewicht gekennzeichnet, wie in Abb. 8.2 skizziert.

Der Strom des Bogens erzeugt eine Magnetfeld das über  $j \times B$  Kräfte das Plasma begrenzt. Das Magnetfeld ist gegeben durch:

$$B_{\Theta} = \frac{1}{2}\mu_0 j_{\parallel} r \qquad r < a \tag{8.2}$$

$$B_{\Theta} = \frac{1}{2} \mu_0 j_{\parallel} \frac{a^2}{r} \qquad r > a$$
 (8.3)

und das MHD-Gleichgewicht als:

$$\vec{j} \times \vec{B} = \nabla p \tag{8.4}$$

Setzt man Gl. 8.2 ein, so erhält man durch Integration für den Druck:

$$p(r) = \frac{1}{4}\mu_0 j_{\parallel}^2 (a^2 - r^2)$$
(8.5)

<sup>©</sup> A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen Ruhr-Universität Bochum



Abbildung 8.3: Gleichgewicht eines Plasmabogens

Im Zentrum des Bogens gilt:

$$p(0) = p_0 = \frac{1}{4}\mu_0 j_{\parallel}^2 a^2 \tag{8.6}$$

Der Strom, der durch den Bogen fließt ist  $I = \pi a^2 j_{\parallel}$ . Damit ergibt sich:

$$p_0 = \frac{1}{4}\mu_0 \frac{I^2}{\pi^2 a^2} \tag{8.7}$$

Dies beschreibt den Druck bei einer gegebenen Ausdehnung des Bogens und eingeprägtem Strom. Oftmals ist der Strom in thermischen Plasmen der Plasmatechnik allerdings kleiner als dass der Bogen allein durch MHD Kräfte stabilisiert wird. Deshalb wird so ein Bogen durch eine Gasströmung, durch ein Verdrillung der Magnetfeldlinien, durch ein externes Magnetfeld oder durch Wandkontakt stabilisiert.

Der Bogenansatz selber ist in der Regel kleiner als die Ausdehnung des Bogens selbst. Durch eine Lokalisierung auf der Elektrodenoberfläche erhöht sich der Strom, damit die Temperatur und damit die Elektronen-Emission gemäß der Richardson-Gleichung. Es entsteht ein **Kathodenspot**. Durch diesen Bogenansatz entsteht ein Druckgefälle zwischen Elektrode und Plasmavolumen, der die Gas-Strömung antreibt, der sog. **Elektrodenjet**, wie in Abb.8.4 skizziert. Der Druckunterschied ist gegeben durch:

$$\Delta p = p_b - p_a = \frac{\mu_0 I^2}{4\pi^2} \left(\frac{1}{b^2} - \frac{1}{a^2}\right) \simeq \frac{\mu_0 I^2}{4\pi^2 b^2} \tag{8.8}$$

Mit der Bernoulli-Gleichung lässt sich das Druckgefälle in eine Abströmgeschwindigkeit umrechnen gemäß:



Abbildung 8.4: Der Druckunterschied zwischen Bogenfusspunkt und Bogen selbst führt zu einem sog. Elektrodenjet.

$$\Delta p = \frac{1}{2}\rho v_0^2 \tag{8.9}$$

Man erhält damit:

$$v_0 = \frac{I}{\pi b} \sqrt{\frac{\mu_0}{2\rho}} \tag{8.10}$$

Diese Abströmgeschwindigkeit erreicht bis zu  $100 \text{ ms}^{-1}$  und treibt die Gasdurchmischung des Bogens mit der umgebenden Atmosphäre an (siehe Abb. 8.3).

Diese thermischen Plasmen neigen sehr stark zu Fluktuationen und Instabilitäten, die durch eine Verwirbelung des Gases oder durch eine magnetische Stabilisierung unterdrückt werden müssen. Zudem leiden die Elektroden unter der starken Erosion am Fußpunkt des Bogens. Auch dies versucht man zu unterdrücken, indem man den Fußpunkt des Bogens durch elektrische Kräfte auf der Elektrode bewegt.

Generell unterscheidet man zwei Bauformen, den "transferred arc" und den "non transferred arc". Beim "transferred arc" wird der Stromfluss über das elektrisch leitende Werkstück geschlossen. Der typische Fall ist das Plasmaschweißen. Bei einem "non-transferred arc, wird der Stromfluss über eine Anode geschlossen, die eine Kathode umschließt. In dem Gasspalt strömt das Gas hindurch und ein Plasmafackel entsteht. Hier ist die Kühlung der Anode sehr wesentlich. Typische Anwendung dieser Arcs ist das Plasmaspritzen bei dem das Werkstück selber kalt bleiben soll.

## 8.2 Anwendungen von thermischen Plasmen

#### Plasmaschweissen, Plasmatrennen, Plasma 3d Druck

Thermischen Plasmabögen werden zum **Plasmatrennen** und **Plasmaschweißen** verwendet. Ein Bogen wird hierbei zwischen zwei koaxialen Elektroden gezündet und das hindurchströmende Gas trägt die Flamme auf das Werkstück, das je nach Leistung entweder getrennt oder verschweißt wird. Eine moderner Variante der Anwendung von Plasmabögen ist der 3d Druck. Hierbei werden Schweißpunkte von einem Robotern gesetzt, der damit lagenweise ein Objekt aufbaut. Die Pixelgröße ist hier durch den Durchmesser eines Schweißpunktes gegeben

#### Bogenlampen

Eine traditionelle Anwendung von Plasmabögen, sind so genannte Bogenlampen. Hierbei wird zwischen zwei Graphitelektroden ein Bogenplasma gezündet. Diese Elektroden brennen dabei leicht ab und deren Anregung erzeugt ein helle weißliche Emission. Weiteres Beispiel sind Kurzbogenlampen in Projektoren, bei denen ein Xe-Plasma als Lichtquelle dient.

#### Plasmaspritzen, Spherodisierung von Partikeln

Thermische Plasmen werden zudem für den Stoffumsatz verwendet. Ein Bereich ist das **Plasmaspritzen** bei dem ein Pulver in den Bogen eingeblasen wird. Das Material schmilzt während des Fluges von dem Ort der Einspritzung bis zum Auftreffen auf der Oberfläche in dem Bogen auf und erstarrt dann schlagartig auf dem Werkstück. Diese Verfahren werden z.B. zur Erzeugung von keramischen Überzügen von Turbinenschaufeln angewendet. Eine Abwandlung dieser Methode sind thermische Plasmen zur Spherodisierung von Partikeln. Hierbei werden unregelmäßig geformte Partikel eingeblasen und nur an der Oberfläche aufgeschmolzen. Durch die Oberflächenspannung werden die Partikel dadurch sphärisch und behalten diese Form bei einem schnellen Abkühlen. Dadurch werden die Partikel leichter riesel-fähig.

#### Thermische Behandlung in der Entsorgung

Eine weitere Möglichkeit des Stoffumsatzes ist die thermische Zersetzung von Abfall bei dem der Stoff durch den Bogen hindurchläuft bzw. der Abfall in einem Tiegel durch den Bogen vernichtet wird. Dies ist insbesondere bei hochgefährlichen Stoffen von Vorteil, die eine hohe Temperatur für die Zersetzung benötigen (Beispiel Dioxine).

#### Hochtemperatursynthese, Erzverarbeitung

Schließlich finden thermische Bögen noch ihren Einsatz bei der Synthese von neuen Substanzen, da der Bogen den Vorteil besitzt als sehr homogen heißer Kurzzeitreaktor genutzt werden zu können. Viele Nichtgleichgewichtsreaktionen benötigen eine begrenzte Reaktionszeit, um eine Reaktion z.B. von A  $\rightarrow$  B zu initiieren, aber ein weiteres Fortschreiten der Reaktion B  $\rightarrow$  C zu unterbinden. Hier lassen sich thermische Plasmen sehr gut steuern.

Weiteres Beispiel wäre die Umwandlung von Bauxit in Aluminium mittles thermischer Plasmen oder die Reduzierung von Eisenerz in Wasserstoffplasmen.

#### Plasmaschalter

Ein großer Bereich sind schließlich auch **Plasmaschalter** wie sie zum Schalten von großen Strömen zum Einsatz kommen. Bei dieser Anwendung gilt es ein Plasma zu verhindern, da es zu einer starken Erosion der Elektroden beim Öffnen des Schalters führt. Hierzu wird der Gaszwischenraum mit SF<sub>6</sub> gefüllt, das beim Öffnen des Plasmaschalters in den Zwischenraum strömt und das entstehende Plasma effizient wieder verlöscht, da Fluor als stark elektronegatives Gas die freien Elektronen bindet.

## Literatur

- T. Baloniak, R. Reuter und A. von Keudell. "Fundamental aspects of substrate biasing: ion velocity distributions and nonlinear effects". In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 43.33 (2010), S. 335201. URL: http://stacks.iop.org/0022-3727/43/i=33/a=335201.
- Kurt Becker, K Schoenbach und J Eden. "Microplasma and applications". In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (Jan. 2006), R55. DOI: 10.1088/0022-3727/39/3/R01.
- [3] H Boettner u. a. "Excitation dynamics of micro-structured atmospheric pressure plasma arrays". In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010), S. 124010. DOI: 10.1088/0022-3727/43/12/124010.
- J. P. Boeuf. "Plasma display panels: physics, recent developments and key issues". In: Journal of Physics D: Applied Physics 36.6 (2003), R53. URL: http://stacks.iop.org/0022-3727/36/i=6/a=201.
- [5] R. W. Boswell. "Very efficient plasma generation by whistler waves near the lower hybrid frequency". In: *Plasma Physics and Controlled Fusion* 26.10 (1984), S. 1147. URL: http://stacks.iop.org/0741-3335/26/i=10/a=001.
- [6] R. Brandenburg u. a. "Axial and radial development of microdischarges of barrier discharges in N 2 O 2 mixtures at atmospheric pressure". In: Journal of Physics D: Applied Physics 38.11 (2005), S. 1649. URL: http://stacks.iop.org/0022-3727/38/i=11/a=003.
- [7] Ronny Brandenburg. "Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments". In: *Plasma Sources Science and Technology* 26.5 (2017), S. 053001. DOI: 10.1088/1361-6595/aa6426. URL: https://doi.org/10.1088% 2F1361-6595%2Faa6426.

- [8] P J Bruggeman u.a. "Plasma-liquid interactions: a review and roadmap". In: *Plasma Sources Science and Technology* 25.5 (2016), S. 053002. DOI: 10.1088/0963-0252/25/5/053002. URL: https://doi.org/10.1088%2F0963-0252%2F25%2F053002.
- [9] Peter Bruggeman und Christophe Leys. "Non-thermal plasmas in and in contact with liquids". In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 42.5 (2009), S. 053001. DOI: 10.1088/0022-3727/42/5/053001. URL: https://doi.org/10.1088%2F0022-3727%2F42%2F5%2F053001.
- [10] D. Caruana. "Plasmas for aerodynamic control". In: *Plasma Physics* and Controlled Fusion 52.12 (2010), S. 124045.
- P. Chabert u. a. "Instabilities in low pressure electronegative inductive discharges". In: *Plasma Sources Science and Technology* 10.3 (2001), S. 478. URL: http://stacks.iop.org/0963-0252/10/i=3/a=313.
- [12] J.-S. Chang, P.A. Lawless und T. Yamamoto. "Corona discharge characteristics". In: *Transactions on Plasma Science* 19 (1991), S. 1152– 116683. DOI: 10.1109/27.125038.
- [13] F. F. Chen. "Plasma ionization by helicon waves". In: Plasma Physics and Controlled Fusion 33.4 (1991), S. 339. URL: http://stacks.iop. org/0741-3335/33/i=4/a=006.
- [14] U. Czarnetzki, T. Mussenbrock und R. P. Brinkmann. "Self-excitation of the plasma series resonance in radio frequency discharges: An analytical description". In: *Physics of Plasmas* 13.12 (2006), S. 123503. eprint: https://doi.org/10.1063/1.2397043.
- [15] WD. Davis und TA. Vanderslice. "Ion energies at the cathode of a glow discharge". In: *Physical Review* 131.1 (1963), S. 219. URL: https://journals.aps.org/pr/pdf/10.1103/PhysRev.131.219.
- [16] U. Ebert u. a. "The multiscale nature of streamers". In: Plasma Sources Science and Technology 15.2 (2006), S118. URL: http://stacks.iop. org/0963-0252/15/i=2/a=S14.
- J G Eden, S-J Park und K-S Kim. "Arrays of nonequilibrium plasmas confined to microcavities: an emerging frontier in plasma science and its applications". In: *Plasma Sources Science and Technology* 15.2 (2006), S67–S73. DOI: 10.1088/0963-0252/15/2/s09. URL: https://doi. org/10.1088%2F0963-0252%2F15%2F2%2Fs09.
- [18] Eliasson, B. und Kogelschatz, U. "N2O formation in ozonizers". In: J. Chim. Phys. 83 (1986), S. 279–282. URL: https://doi.org/10.1051/ jcp/1986830279.

- [19] N. V. Gavrilov und A. S. Kamenetskikh. "Glow-discharge-driven bucket ion source". In: *Review of Scientific Instruments* 75.5 (2004), S. 1875–1877. DOI: 10.1063/1.1699527.
- [20] N. Gherardi und F. Massines. "Mechanisms controlling the transition from glow silent discharge to streamer discharge in nitrogen". In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 29.3 (2001), S. 536–544. ISSN: 0093-3813.
- [21] V. M. M. Glaude u. a. "Axial electron density and wave power distributions along a plasma column sustained by the propagation of a surface microwave". In: *Journal of Applied Physics* 51.11 (1980), S. 5693–5698. eprint: https://doi.org/10.1063/1.327568.
- [22] J Golda u. a. "Concepts and characteristics of the 'COST Reference Microplasma Jet". In: Journal of Physics D: Applied Physics 49.8 (2016), S. 084003. DOI: 10.1088/0022-3727/49/8/084003. URL: https://doi.org/10.1088%2F0022-3727%2F49%2F8%2F084003.
- [23] K Grosse u. a. "Nanosecond plasmas in water: ignition, cavitation and plasma parameters". In: *Plasma Sources Science and Technology* 28.8 (2019), S. 085003. DOI: 10.1088/1361-6595/ab26fc. URL: https://doi.org/10.1088%2F1361-6595%2Fab26fc.
- [24] B. G. Heil u. a. "On the possibility of making a geometrically symmetric RF CCP discharge electrically asymmetric". In: Journal of Physics D: Applied Physics 41.16 (2008), S. 165202. URL: http://stacks.iop. org/0022-3727/41/i=16/a=165202.
- [25] E. Kawamura, M. A. Lieberman und A. J. Lichtenberg. "Stochastic heating in single and dual frequency capacitive discharges". In: *Physics* of Plasmas 13.5 (2006), S. 053506. eprint: https://doi.org/10.1063/ 1.2203949.
- [26] M.-H. Kim u. a. "Modular and efficient ozone systems based on massively parallel chemical processing in microchannel plasma arrays: performance and commercialization". In: *The European Physical Journal Special Topics* 226 (2017), S. 2923 –2944. DOI: 10.1140/epjst/e2016– 60355-8.
- U. Kogelschatz. "Filamentary, patterned, and diffuse barrier discharges". In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 30.4 (2002), S. 1400–1408. ISSN: 0093-3813. DOI: 10.1109/TPS.2002.804201.

- [28] A. D. Kuypers und H. J. Hopman. "Measurement of ion energy distributions at the powered rf electrode in a variable magnetic field". In: Journal of Applied Physics 67.3 (1990), S. 1229–1240. eprint: https: //doi.org/10.1063/1.345721.
- [29] X Lu, M Laroussi und V Puech. "On atmospheric-pressure nonequilibrium plasma jets and plasma bullets". In: *Plasma Sources Science and Technology* 21.3 (2012), S. 034005. DOI: 10.1088/0963-0252/21/3/034005.
- [30] T. C. Manley. "The Electric Characteristics of the Ozonator Discharge". In: Transactions of The Electrochemical Society 84.1 (1943), S. 83–96. DOI: 10.1149/1.3071556.
- [31] D. Maric, G. Malovic und Z. Lj. Petrovic. "Space time development of low pressure gas breakdown". In: *Plasma Sources Science and Technology* 18.3 (2009), S. 034009. URL: http://stacks.iop.org/0963-0252/18/i=3/a=034009.
- [32] E. Marode. "The mechanism of spark breakdown in air at atmospheric pressure between a positive point and a plane. I. Experimental: Nature of the streamer track". In: *Journal of Applied Physics* 46.5 (1975), S. 2005–2015. eprint: https://doi.org/10.1063/1.321882.
- [33] N. Mericam-Bourdet u. a. "Experimental investigations of plasma bullets". In: Journal of Physics D: Applied Physics 42.5 (2009), S. 055207.
   URL: http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=5/a=055207.
- [34] T. Mussenbrock und R. P. Brinkmann. "Nonlinear electron resonance heating in capacitive radio frequency discharges". In: Applied Physics Letters 88.15 (2006), S. 151503. eprint: https://doi.org/10.1063/ 1.2194824.
- [35] A P Napartovich u. a. "A numerical simulation of Trichel-pulse formation in a negative corona". In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 30.19 (1997), S. 2726–2736. DOI: 10.1088/0022-3727/30/19/011.
- [36] T. Neubert. "On Sprites and Their Exotic Kin". In: Science 300.5620 (2003), S. 747-749. ISSN: 0036-8075. eprint: http://science.sciencemag.org/content/300/5620/747.full.pdf.
- [37] Sander Nijdam, Jannis Teunissen und Ute Ebert. "The physics of streamer discharge phenomena". In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 29 (2020), S. 103001. URL: https://doi.org/10.1088/1361-6595/abaa05.
- [38] A. Perret u. a. "Ion flux nonuniformities in large area high frequency capacitive discharges". In: Applied Physics Letters 83.2 (2003), S. 243–245. eprint: https://doi.org/10.1063/1.1592617.

- [39] A V Pipa u. a. "The simplest equivalent circuit of a pulsed dielectric barrier discharge and the determination of the gas gap charge transfer". In: *Review of Scientific Instruments* 83 (2012), S. 115112. DOI: 10. 1063/1.4767637.
- [40] O. A. Popov und V. A. Godyak. "Power dissipated in low pressure radio frequency discharge plasmas". In: *Journal of Applied Physics* 57.1 (1985), S. 53–58. eprint: https://doi.org/10.1063/1.335395.
- [41] Stephan Reuter, Thomas von Woedtke und Klaus-Dieter Weltmann.
  "The kINPen—a review on physics and chemistry of the atmospheric pressure plasma jet and its applications". In: Journal of Physics D: Applied Physics 51.23 (2018), S. 233001. DOI: 10.1088/1361-6463/
  aab3ad. URL: https://doi.org/10.1088%2F1361-6463%2Faab3ad.
- [42] E Robert u. a. "Rare gas flow structuration in plasma jet experiments". In: *Plasma Sources Science and Technology* 23.1 (2014), S. 012003. DOI: 10.1088/0963-0252/23/1/012003. URL: https://doi.org/10. 1088%2F0963-0252%2F23%2F1%2F012003.
- [43] A. Rutscher und H-E. Wagner. "Chemical quasi-equilibria: a new concept in the description of reactive plasmas". In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 2 (1993), S. 279–288.
- [44] L. Sansonnens und J. Schmitt. "Shaped electrode and lens for a uniform radio frequency capacitive plasma". In: *Applied Physics Letters* 82.2 (2003), S. 182–184. eprint: https://doi.org/10.1063/1.1534918.
- [45] J. Schulze u. a. "Different modes of electron heating in dual frequency capacitively coupled radio frequency discharges". In: *Plasma Sources Science and Technology* 18.3 (2009), S. 034011. URL: http://stacks. iop.org/0963-0252/18/i=3/a=034011.
- [46] J. Schulze u. a. "Electron beams in asymmetric capacitively coupled radio frequency discharges at low pressures". In: Journal of Physics D: Applied Physics 41.4 (2008), S. 042003. URL: http://stacks.iop. org/0022-3727/41/i=4/a=042003.
- [47] A. Schütze u. a. "The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources". In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 26 (1998), S. 1685 –1694. DOI: 10.1109/27.747887.
- [48] L Stollenwerk. "Interaction of current filaments in dielectric barrier discharges with relation to surface charge distributions". In: New Journal of Physics 11.10 (2009), S. 103034. URL: http://stacks.iop.org/ 1367-2630/11/i=10/a=103034.

- [49] C. Tendero u. a. "Atmospheric pressure plasmas: A review". In: Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 61 (2006), S. 2 –30. DOI: 10.1016/j.sab.2005.10.003.
- [50] P. Vidaud, S. M. A Durrani und D. R. Hall. "Alpha and gamma RF capacitance discharges in N 2 at intermediate pressures". In: Journal of Physics D: Applied Physics 21.1 (1988), S. 57. URL: http://stacks.iop.org/0022-3727/21/i=1/a=009.
- [51] Ch. Wild und P. Koidl. "Structured ion energy distribution in radio frequency glow discharge systems". In: *Applied Physics Letters* 54.6 (1989), S. 505–507. eprint: https://doi.org/10.1063/1.100913.
- [52] G. J. J. Winands u. a. "Analysis of streamer properties in air as function of pulse and reactor parameters by ICCD photography". In: *Journal* of Physics D: Applied Physics 41.23 (2008), S. 234001. URL: http: //stacks.iop.org/0022-3727/41/i=23/a=234001.
- J Winter, R Brandenburg und K-D Weltmann. "Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions". In: *Plasma Sources Science and Technology* 24.6 (2015), S. 064001. DOI: 10.1088/ 0963-0252/24/6/064001. URL: https://doi.org/10.1088%2F0963-0252%2F24%2F6%2F064001.
- [54] Zenon Zakrzewski, Michel Moisan und Gaston Sauvé. "Surface-Wave Plasma Sources". In: *Microwave Discharges: Fundamentals and Applications*. Hrsg. von Carlos M. Ferreira und Michel Moisan. Boston, MA: Springer US, 1993, S. 117–140. ISBN: 978-1-4899-1130-8. DOI: 10.1007/ 978-1-4899-1130-8\_9.

# Anhang A

# Fragenkatalog

## Einleitung

- Welche möglichen Klassifizierungen können Sie für Plasmen nennen?
- Woran lässt sich die Effizenz der Energieeinkopplung beurteilen?
- Wie unterscheidet sich die Energieeinkopplung in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz?
- Nennen Sie Beispiele für Hoch- und Niederdruckentladungen.

#### Stöße

- Womit beschreibt man Stöße?
- Welche Stoßprozesse betrachtet man häufig in der Plasmaphysik?
- Wie beschreibt man Transport im Fluidbild und im kinetischen Bild?

### Zündung

- Was unterscheidet eine Selbständige von einer unselbständigen Entladung?
- Welche beiden Prozesse wirken bei der Townsendentladung zusammen?
- Was gibt es bei der Townsendentladung nicht?
- Wie lautet das Townsendkriterium?

- Was beschreibt die Paschenkurve im DC-Fall?
- Was muss man bei RF-Entladungen zur Erfüllung bilanzieren?
- Welche physikalischen Effekte bestimmen die Paschen-Kurve für den RF-Fall?
- Wie beeinflußt die Drift die Zündfeldstärke einer RF-Entladung?
- Was ist ein Streamer ? Was ist ein Funke (Spark)?
- Wie und warum bewegt sich ein positiver/ negativer Streamer?
- Was besagt das Meek-Kriterium?

### Plasmarandschichten

- Wie ist eine Ionenrandschicht aufgebaut?
- Welches Kriterium muss erfüllt werden?
- Wie kann man es erfüllen?
- Was ist das Floating-Potential?
- Wie sieht die Raumladungszone eines elektronegativen Plasmas aus?
- Welchen Einfluss hat die Geometrie auf den Potentialverlauf in einer DC-Entladung?
- Was unterscheidet Matrix/ Child-Langmuir und die stoßbestimmte Randschicht?
- Wie sieht die Energieverteilung von auf der Wand auftreffenden Ionen aus?

#### Heizung eines Plasmas

- Wie ändert sich die Ohmsche Heizung beim Übergang zu RF-Anregung?
- Was muss bei der stochastischen Heizung für die Elektronen erfüllt sind?
- Erläutern sie den Energiegewinn bei oszillierenden Randschichten?

- Wie kann man es erfüllen?
- Wie sieht der Ausgangsgedanke bei der Plasmaserienresonanz aus?
- Woran zeigt sich die Nichtlinearität der Randschicht in diesem Bild?
- Welche Beziehung beschreibt den Zusammenhang zwischen Wellenzahl und Frequenz im Plasma?
- Wann treten Cut-Off's und Resonanzen auf? Was bedeuten Sie für die Heizung?
- Welche Größen bestimmen die Energietransferrate bei der Wellenheizung?

#### Globale Modelle

- Was beschreibt ein globales Modell?
- Welche Bilanzgleichungen bestimmen die Elektronentemperatur bzw. -dichte in elektropositiven Plasmen?
- Wie beeinflusst die Geometrie die Teilchenbilanz im globalen Modell?
- Wie sehen typische Ansätze für Ionisation und Dissoziation im globalen Modell aus?
- Welche Reaktionen muss ein elektronegatives Plasma (z.B. in Sauerstoff) mindestens enthalten?
- Warum erschwert die räumliche Verteilung der Spezies die Beschreibung eines elektronegativen Plasmas?
- Wie verhält sich die Elektronentemperatur beim Einschalten eines (gepulsten) Plasmas?
- Wovon hängt das Abschaltverhalten eines (gepulsten) Plasmas ab?

#### Niederdruckplasmen

- Beschreiben Sie die Kennlinie eines DC-Plasmas.
- Beschreiben Sie die räumlichen Strukturen eines DC-Plasmas.
- Was kann mit Hilfe des  $j/p^2$  Gesetzes beschrieben werden?

- Was unterscheidet  $\alpha$  und  $\gamma$ -Mode?
- Beschreiben Sie den Mechansimus der thermischen Instabilität.
- Wie sieht die Grundkonfiguration einer Hohlkathoden-Entladung aus?
- Wie ist ein Magnetron aufgebaut?
- Welche Bewegungen vollführen die Elektronen in einer Magnetron-Entladung?
- Was geschieht bei der Target-Vergiftung?
- Wie hängen Strom und Spannung in einer kapazitiv gekoppelten Entladung (CCP) zusammen?
- Welches Potential muss das Plasma in einer CCP annehmen?
- Wovon hängt sie absorbierte Leistung in einer CCP ab? Welche Konsequenzen hat das z.B. für eine Anwendung als Ätzplasma?
- Kann man durch die Geometrie die Spannungsverhältnisse an den Elektroden einer CCP beeinflussen?
- Was ist das DC Self-Bias in einer CCP?
- Wozu benötigt man ein Anpassungsnetzwerk?
- Wann tritt der Skin-Effekt auf?
- Wie kann man die Ausbildung und die Konsequenzen stehender Wellen in einer CCP vermindern?
- Was sind die wesentlichen Unterschiede zwischen einem kapazitiv und einem induktiv (ICP) gekoppelten RF-Plasma?
- Wodurch unterscheiden sich E- und H-Modus einer ICP?
- Was bestimmt den Arbeitspunkt einer ICP?
- Beschreiben Sie die EH-Hystere in ICP's?
- Beschreiben Sie das Konzept einer Laufentladung/ eines Oberflächenplasmas.
- Welche Bedingungen müssen bei der stochastischen Heizung eines Elektron-Zyklotron-Resonanz-(ECR)-Plasmas erfüllt werden?
- Wie sieht die typische Konfiguration einer ECR-Entladung aus?

#### Nicht-thermische Atmosphärendruckplasmen

- Beschreiben Sie die Zündung einer positiven/negativen Korona.
- Was verhindert man durch das Konzept der dielektrisch behinderten Entladung (DBD)?
- Beschreiben Sie die Phasen einer filamentierten DBD-Entladung?
- Nennen Sie Anwendungsbreiche der DBD?
- Was sind typische Anwendungen für andere Atmosphärendruck-/ Niederdruckentladungen?

# Index

 $\alpha/\gamma$ -Mode, 206  $\alpha, \gamma, \Omega$ -Modus, 237 2 Term Näherung, 28 APGD Atmospheric Pressure Glow Discharge, 314 Beweglichkeit, 27 Bogen-Entladung, 337 Bohm-Geschwindigkeit, 72 Boltzmanngleichung, 27 CCP, 229 Child-Langmuir-Schicht, 89 Cross Correlation Spectroscopy (CCS), 303DC Self-Bias, 241 dielektrisch behinderte Entladung (DBD), 301 Driftgeschwindigkeit, 26 Elektrodenjet, 339 Emission kinetisch, 39 Potential, 39 Feldumkehr, 234 Filamentierung, 314 freie Weglänge, 25 Frequenz obere Hybride, 126 untere Hybride, 127 Heizung stochastisch, 107

Kathodensaum, 199 Kathodenspot, 339 Korona, 290 negativ, 292 positiv, 292 Magnetron-Entladung, 213 Marxgenerator, 298 Matchbox, 243 Matrix-Schicht, 87, 231 Memory-Effekt, 315 Multipaktorentladung, 55 negatives Glimmlicht, 199 Paschen-Kurve, 43 Peek-Formel, 294 Penning-Ionisation, 315 Plasma-Ionen-Immersions-Implantation PIII, 88 positive Säule, 199 Potential Plasma, 75 Randschicht Nichtlinearität, 120 Return Stroke, 302 Richardson-Gleichung, 338 ROS, 309 Schwarmexperimente, 23 SEERS (Self excited electron resonance spectroscopy), 124 Self-Bias, 239 silent discharge, 301

Skintiefe, 260 Stoßfrequenz, 25 Streamer, 45

Townsendkoeffizient, 38 Trichel-Pulse, 300

Whistlerwellen, 285 Wirkungsquerschnitt differentiell, 25 total, 25