

Entwicklung und spektroskopische Untersuchung eines Mikrowellen-Plasmabrenners für die Schichtabscheidung aus Pulvern

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Jochen Kopecki
aus Stuttgart

Hauptberichter:	Prof. Dr. U. Stroth
Mitberichter:	Prof. Dr. T. Pfau
Tag der mündlichen Prüfung:	05. Oktober 2012

Institut für Plasmaforschung der Universität Stuttgart

2012

Abstract

Sustainable energy strategies like the usage of renewable energy sources play an important role particularly in times of increasing energy demand. Especially in the field of photovoltaics Germany has always been a pioneer. Therefore Germany is the central location for photovoltaics research.

In the presented work a possibility for the plasma assisted deposition of amorphous silicon with silicon powder is developed and investigated to find a cost-effective alternative to the established processes. The plasma source based on a microwave cavity was developed by means of numerical simulations with CST Microwave Studio[®] and designed for the operation at atmospheric pressure. With this plasma torch it is possible to generate a linear free standing plasma, in which Si particles can be evaporated. Therefore the particles are injected into the plasma via a carrier gas flow and have to absorb the evaporation energy during their plasma dwell time. This process will be investigated in detail since the maximum of the suitable particle size depends on gas flow and plasma length, and for the deposition of high-quality amorphous silicon the precursor has to be fully gaseous.

The plasma parameters T_{gas} , T_e and n_e , which are also crucial factors for the deposition process and the used model, are determined by optical emission spectroscopy in dependence of the gas mixture. Therefore the relative intensity as well as the line profile of the atomic lines of the Balmer series were measured and evaluated.

The deposited coatings were analysed by SEM, FTIR, XPS and photo spectroscopy whereat a contamination with oxygen was observed, which has negative effects on the conductivity of the coatings. Nevertheless the morphology as well as the optical quality of the coatings are comparable with results of common PECVD processes.

Kurzfassung

Nachhaltige Energiekonzepte, wie die Verwendung von regenerativen Energien, spielen in Zeiten von immer größer werdendem Energiebedarf eine entscheidende Rolle. Insbesondere im Bereich der Photovoltaik hat Deutschland seit jeher eine Vorreiterrolle eingenommen. Damit ist Deutschland der zentrale Standort für Photovoltaikforschung.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Möglichkeit zur plasmagestützten Abscheidung von amorphem Silizium aus Pulver entwickelt und untersucht, um eine kostengünstige Alternative zu den bestehenden Verfahren zu finden. Die Plasmaquelle hierfür basiert auf einem Mikrowellenresonator, welcher mit Hilfe von numerischen Simulationen mit CST Microwave Studio[®] dimensioniert wurde und für den Betrieb bei Atmosphärendruck ausgelegt ist. Mit diesem Plasmabrenner ist es möglich ein linear ausgedehntes, freistehendes Plasma zu erzeugen, in dem Si-Partikel verdampft werden können. Die Partikel werden hierfür über einen Trägergasstrom eingeblasen und müssen während ihrer Verweilzeit im Plasma die benötigte Energie zum Verdampfen aufnehmen. Dieser Prozess wird im Detail untersucht, da sich über die Plasmalänge und den Gasfluss die maximal verwendbare Partikelgröße einstellt und für die Abscheidung von qualitativ hochwertigem amorphem Silizium der Schichtbildner vollständig gasförmig sein muss.

Die Plasmaparameter T_{gas} , T_e und n_e , welche ebenfalls ausschlaggebend für den Beschichtungsprozess sind und in die verwendeten Verdampfungsmodelle eingehen, werden mittels optischer Emissionsspektroskopie in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung ermittelt. Hierfür werden sowohl die relativen Intensitäten sowie die Linienprofile der Atomlinien der Balmerreihe gemessen und ausgewertet.

Die abgeschiedenen Schichten wurden mittels REM-, FTIR- und XPS-Analyse sowie der Photospektroskopie analysiert, wobei eine Verunreinigung der Schichten mit Sauerstoff ermittelt wurde, welche negative Auswirkungen auf die Leitfähigkeit der Schicht hat. Dennoch ist die Morphologie sowie die optische Qualität der Schichten vergleichbar mit den Ergebnissen gängiger PECVD-Verfahren.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Physikalische Grundlagen	11
2.1	Plasmaphysik	11
2.1.1	Plasmaparameter	12
2.1.2	Mikrowellenangeregte Plasmen	13
2.1.3	Gleichgewichtsplasmen und Nichtgleichgewichtsplasmen	18
2.2	Spektroskopie	24
2.2.1	Das Spektrum des Wasserstoffatoms	24
2.2.2	Molekülspektrum des OH-Radikals	32
3	Der Mikrowellenplasmabrenner	37
3.1	Entwicklungsgeschichte	37
3.2	Numerische Simulation der realen Geometrie	42
3.3	Aufbau des Plasmabrenners	46
3.4	Charakterisierung des Plasmas	49
4	Experimenteller Aufbau	55
4.1	Vorversuche	56
4.2	Separation des Reaktions- und Depositionsbereichs	58
4.3	Aufbau der Anlage	60
4.4	Klassierung und Förderung des Si-Pulvers	63
4.5	Aufbau und Justage der Spektrometer	69
5	Plasma-Partikel-Wechselwirkung	75
5.1	Spektroskopische Untersuchung des Plasmas	75
5.2	Ermittlung des Energiebedarfs	84
5.3	Modell zur Verdampfung eines Partikels	86
5.4	Einfluss der Plasmawechselwirkungszeit	89
6	Schichteigenschaften	95

7 Zusammenfassung	103
Literaturverzeichnis	107
Danksagung	114
Lebenslauf	116

Kapitel 1

Einleitung

Hinsichtlich des immer größer werdenden Energiebedarfs der Menschheit bei gleichzeitiger Knappheit an fossilen Brennstoffen werden nachhaltige Energiekonzepte enorm wichtig. Im Bereich der regenerativen Energien, welche in Deutschland Ende 2011 nach Schätzung des BMU bereits 20% des Stromverbrauchs deckten, spielt die Photovoltaik eine wichtige Rolle [1]. Seit dem Jahr 2000 wuchs die Photovoltaikproduktion um annähernd zwei Größenordnungen mit jährlichen Wachstumsraten zwischen 40 und 90% [2]. Dabei besitzt die waferbasierte Siliziumtechnologie einen Marktanteil von ca. 85%, bekommt aber zunehmend Konkurrenz von den Dünnschichtsolarzellen, welche als direkte Halbleiter mit ca. einem Hundertstel der Schichtdicke und somit einem deutlich geringeren Materialaufwand auskommen. Mehr als die Hälfte aller Dünnschichthersteller nutzen amorphes Silizium oder eine amorphe/mikrokristalline Siliziumstruktur [2], welche industriell ausschließlich über Plasmaprozesse hergestellt werden. Die Plasmatechnik stellt hier eine Querschnittstechnologie dar, welche uns versteckt im Alltag als die durch Plasmareinigungs- und -ätzverfahren hergestellte Mikroelektronik in Computern und Mobiltelefonen oder als die plasmagestützte Abscheidung von Schichten begegnet, welche wir auf Werkzeugen, auf Funktions-Textilien, als Antireflexschicht auf Brillen oder aber als essentielle Schicht in Photovoltaikmodulen und TFT-Displays kennen.

Hydrogenisiertes amorphes Silizium (a-Si:H) wurde erstmals in den späten 1960-ern hergestellt [3]. Erst aber die plasmagestützte Abscheidung (PECVD: „Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition“) von a-Si:H aus Monosilan (SiH_4) auf temperierten Substraten durch Chittick et al. 1969 ermöglichte die Herstellung von solartauglichem amorphem Silizium [4]. Der in die Schicht eingebaute Wasserstoff (ca. 10 Atom-%) sättigt dabei die zwangsweise in amorphem Material auftretenden offenen Bindungen ab und reduziert dadurch die Defektdichte. Als Dopanten werden Bor für den p-Halbleiter und Phosphor

für den n-Halbleiter verwendet, welche in Form von Diboran (B_2H_6) und Phosphin (PH_3) dem Silan beigemischt wurden. Da das Dotiermaterial wieder Defekte erzeugt, welche als Rekombinationszentren für erzeugte Exzitonen wirken, wird eine deutlich dickere intrinsische bzw. undotierte Schicht in die pn-Struktur eingebaut, wodurch eine so genannte pin-Halbleiterstruktur entsteht, deren Raumladungszone auf die gesamte Struktur ausgeweitet ist. Typische Schichtdicken sind einige 10 nm für p- und n-Schicht und einige 100 nm für die i-Schicht, so dass der gesamte Zellaufbau kleiner als ein μm Dicke aufweist.

Nach dem gleichen Prinzip werden auch heutzutage amorphe Siliziumzellen hergestellt mit Rekordwirkungsgraden von über 10% [5]. Neben der Photovoltaik findet a-Si:H inzwischen aber auch Anwendung als Transistormaterial in TFT-Displays. Als Plasmaquellen werden typischerweise kapazitiv gekoppelte RF-Plasmareaktoren mit einem Parallelplattenaufbau verwendet, wobei die Anregungsfrequenz meist im zweistelligen MHz-Bereich variiert. Typische Abscheideraten bei diesem Verfahren sind unter 1 nm/s, womit die Abscheidung einer ganzen Zelle über 10 min dauern kann. Neben der geringen Abscheiderate hat das Verfahren auch noch den Nachteil, dass die Dopanten hochentzündlich und hochgiftig sind.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine neue Möglichkeit zu untersuchen, um amorphes Silizium direkt aus einem reinen Siliziumpulver abzuscheiden und somit zum einen deutlich größere Wachstumsraten erreichen zu können sowie zum anderen das teure und hochexplosive Silan zu umgehen. Außerdem könnten die Dopanden direkt in Pulverform zugeführt werden. Für Bor und Phosphor in atomarer Form ist sowohl die Handhabung einfacher als auch die Gefährlichkeit deutlich reduziert.

Der angestrebte Abscheideprozess kommt dem so genannten Plasmaspritzen sehr nahe. Dies ist ein Depositionsprozess bei dem pulverförmiges Ausgangsmaterial im Plasma an- bzw. aufgeschmolzen wird und die dann (teils) flüssigen Partikel auf einem Substrat abgeschieden werden. Typischerweise kommen für das Plasmaspritzen DC-Lichtbogenbrenner sowie induktiv gekoppelte RF-Plasmabrenner mit maximalen Leistungen von bis zu 250 kW zum Einsatz [6]. Der Einsatz von Mikrowellenquellen findet sich in der Literatur eher selten, z. B. in Ref. [7, 8]. Insbesondere die DC-Brenner besitzen jedoch den Nachteil, dass die Energie über zwei Elektroden in das Plasma eingekoppelt wird, was zur Verunreinigung des Plasmas und dadurch auch der Schicht mit dem Elektrodenmaterial führt. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit ein mikrowellenbetriebener Plasmabrenner entwickelt und untersucht werden, in welchem sich ein freistehendes Plasma erzeugen lässt. Die typische Frequenz für diesen Brennertyp liegt bei 2,45 GHz. Bei dieser Frequenz stehen Mikrowellenquellen mit Leistungen nur bis 10 kW zur Verfügung. Um Plas-

men zu erzeugen, welche mit denen in DC- und RF-Brennern vergleichbar sind, wurde daher ein neues System bei der Frequenz von 915 MHz entwickelt, bei welcher kommerzielle Mikrowellenquellen bis 100 kW verfügbar sind.

Für die Abscheidung von qualitativ hochwertigem a-Si:H müssen die Si-Partikel im Gegensatz zum konventionellen Plasmaspritzen auch noch verdampft werden, um einen amorphen Strukturaufbau hervorzurufen. Die hierfür benötigte Temperatur kann in Hochfrequenzplasmen meist aber nur bei Atmosphärendruck erreicht werden, da fast ausschließlich die Elektronen geheizt werden. Ebenso ist die Wechselwirkung zwischen den Si-Partikeln und dem Plasma von der Stoßrate abhängig, welche mit zunehmenden Druck steigt. Andererseits ist für die Abscheidung von a-Si:H ein Prozessdruck im Bereich des Feinvakuums (< 1 mbar) notwendig, weshalb der gesamte Prozess in zwei Einzelprozesse separiert werden muss.

In Kap. 2 werden die physikalischen Grundlagen, welche für die Beschreibung des Plasmas sowie für dessen spektroskopische Untersuchung notwendig sind, aufgezeigt. Kapitel 3 beinhaltet die Entwicklung des Plasmabrenners bei 915 GHz anhand numerischer Simulationen, die Charakterisierung des neuen Plasmabrenners sowie den Vergleich mit Plasmen bei 2,45 GHz. Der experimentelle Aufbau des Abscheidereaktors ist in Kap. 4 gezeigt. In diesem Kapitel wird auf die Separation in die zwei Einzelprozesse näher eingegangen. Außerdem wird das verwendete Pulver untersucht und der spektroskopische Aufbau für die Bestimmung der Plasmaparameter im Detail erklärt. In Kap. 5 wird die Si-Partikelverdampfung energetisch betrachtet und die Ergebnisse der Plasmaspektroskopie diskutiert. Kapitel 6 beschreibt die wichtigsten Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten, wie deren Morphologie sowie optische und elektrische Eigenschaften. Abschließend werden in Kap. 7 die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die benötigte Grundlagen für die Beschreibung eines Mikrowellenplasmas bei Atmosphärendruck bereitgestellt. Neben den fundamentalen Plasmaparametern wird insbesondere auf die Erzeugung und Aufrechterhaltung eines mikrowellenbetriebenen Plasmas eingegangen. Außerdem wird gezeigt, welchen Einfluss die Stöße zwischen Plasmateilchen auf deren Temperatur haben. Der zweite Teil dieses Kapitels zeigt auf, wie aus den atomaren und molekularen optischen Emissionsspektren diese Temperatur bestimmt werden kann. Desweiteren gibt die Spektroskopie auch Aufschluss über Teilchendichten der verschiedenen Plasmaspezies, womit sich die im ersten Abschnitt vorgestellten Plasmaparameter vollständig bestimmen lassen.

2.1 Plasmaphysik

Abhängig vom Druck führt eine Temperaturerhöhung zum Übergang vom festen, über den flüssigen bis hin zum gasförmigen Zustand der Materie. Diese drei Aggregatzustände sind seit langem bekannt. Erhöht man die Temperatur weiter bis die kinetische Energie der Gasteilchen in etwa der Ionisierungsenergie entspricht, so entstehen Elektronen und Ionen als freie Ladungsträger. Die Anzahl der negativen ist gleich der Anzahl der positiven Ladungen, sodass das Gas nach außen hin neutral bleibt. Die entstandenen Ladungsträger können rekombinieren oder mit anderen Teilchen stoßen und dadurch ihre Energie z. B. in Form von Licht abgeben. Aus diesem Grund werden Plasmen häufig als Leuchterscheinung wahrgenommen. Um diesen Plasmazustand aufrecht zu erhalten, muss die Ionisation dabei die Rekombination sowie Verlustprozesse ausgleichen.

Man kann erst von einem Plasma sprechen, wenn die Dichte der ionisier-

ten Teilchen n_i ausreichend hoch gegenüber der Dichte der Neutralteilchen n_n ist, sodass die Eigenschaften eines Gases gegenüber dem kollektiven Verhalten der Teilchen im Plasma vernachlässigbar werden. Dabei kann auch komprimierte Materie, wie das Innere von Sternen, als Plasma beschrieben werden. Nach dieser Definition besteht das Universum nahezu ausschließlich aus Plasma [9]. Daher behandelt die Plasmaphysik Materie auf vielen Größenordnungen der Dichte sowie der Temperatur. Im Gegensatz zu der in Sternen sowie in fusionsrelevanten Plasmen herrschenden Temperatur von $T \approx 10^8$ K [10], will man technologisch genutzte Plasmen in der Regel relativ „kalt“ halten, um auch temperatursensibles Material damit behandeln zu können. Dies lässt sich erreichen indem man sich vom thermischen Gleichgewicht entfernt und lediglich die Elektronen z. B. mittels Mikrowelle heizt. Die Elektronen besitzen dann eine Temperatur von einigen eV ($1 \text{ eV} \approx 11600 \text{ K}$) wohingegen die schwereren Gasteilchen eine Temperatur von einigen 100 K erreichen.

2.1.1 Plasmaparameter

Der Anteil an ionisierten Teilchen im Plasmagas bestimmt sich über den Ionisierungsgrad $X = \frac{n_i}{n_n + n_i}$, wobei n_i und n_n die Dichten der Ionen bzw. der Neutralteilchen sind. Diese geladenen Teilchen wechselwirken nun über die Coulomb-Kraft, anstelle von kurzreichweitigen Kräften (z. B. Van-der-Waals-Wechselwirkung) im gasförmigen Zustand, miteinander, wodurch das Plasma ein kollektives Verhalten erlangt. So wird sich um eine Ladung herum eine Ladungswolke mit entgegengesetzter Polarität bilden, welche das Coulomb-Potential auf einen engen Bereich eingrenzt.

Der modifizierte Potentialverlauf wird Debye-Hückel-Potential genannt:

$$\phi(r) = -\frac{q_0}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} e^{-\sqrt{2}r/\lambda_D}. \quad (2.1)$$

Innerhalb der Debye-Länge $\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{e^2 n}}$, mit der Boltzmann-Konstante k_B , der Elementarladung e und der elektrischen Feldkonstanten ϵ_0 , fällt das Potential ϕ ab, wobei mit steigender Dichte n bzw. sinkender Temperatur T die Abschirmung effektiver wird. Die Debye-Länge beschreibt den Radius der Debye-Kugel mit dem Volumen $V_D = 4/3\pi\lambda_D^3$ innerhalb der sich die Teilchen befinden, welche eine eingebrachte Ladung abschirmen. Die Anzahl dieser Teilchen gibt der sogenannte Plasmaparameter $N_D = n \cdot V_D$ wieder. Für ein ideales Plasma gilt:

$$N_D \gg 1. \quad (2.2)$$

Eine Testladung q_0 wird von diesen Teilchen wirkungsvoll abgeschirmt, wenn der Ladungsüberschuss innerhalb der Debye-Kugel gerade $-q_0$ entspricht.

Aufgrund dieser Abschirmung erscheint ein Plasma trotz seiner großen Anzahl an Ladungsträgern nach außen hin neutral. Man bezeichnet das Plasma daher als quasineutral. Gemäß der Quasineutralität muss für die räumliche Ausdehnung L eines Plasmas gelten:

$$L \gg \lambda_D. \quad (2.3)$$

Bis jetzt wurde die abschirmende Wirkung des Plasmas lediglich stationär betrachtet. Interessant ist aber auch die Frage bis zu welcher Frequenz die Ladungen im Plasma einem externen elektrischen Wechselfeld folgen können und dieses effektiv abschirmen. Aufgrund ihrer höheren Masse werden zunächst die Ionen dem Feld nicht mehr folgen können und werden daher im folgenden Modell als ruhend angenommen. Man betrachte den Fall, dass alle Elektronen um die Strecke x gegenüber den Ionen verschoben sind. Dadurch wird das elektrische Feld $E_0 = \frac{en_e}{\epsilon_0}x$ erzeugt und es folgt die Newtonsche Bewegungsgleichung:

$$m_e \partial_t^2 x = -eE_0 = -\frac{e^2}{\epsilon_0} n_e x. \quad (2.4)$$

Die Eigenfrequenz dieser DGL eines harmonischen Oszillators ist die Plasmafrequenz:

$$\omega_P = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}}. \quad (2.5)$$

Die Ladungsdichte im Plasma kann somit nicht schneller als mit ω_P auf externe Felder reagieren. Elektromagnetische Wellen mit $\omega > \omega_P$ können daher im Plasma propagieren, Wellen mit $\omega < \omega_P$ werden dagegen am Plasma reflektiert. Die Frequenz, ab der die Welle nicht mehr ins Plasma eindringen kann, wird daher auch Cutoff-Frequenz genannt. Stellt man Gl. 2.5 um, folgt die Definition für die Cutoff-Dichte

$$n_c = \frac{\epsilon_0 m_e}{e^2} \omega_P^2. \quad (2.6)$$

Läuft eine Welle mit der festen Frequenz gegen einen Dichtegradient, so kann die Welle soweit propagieren bis $\omega = \omega_P$ ist.

2.1.2 Mikrowellenangeregte Plasmen

Bei der Herleitung der Plasmafrequenz wurde ein unmagnetisiertes, stoßfreies Plasma vorausgesetzt. Bei Atmosphärendruckplasmen spielen Stöße jedoch eine entscheidende Rolle, da die Stoßfrequenz ν typischerweise von der Größenordnung der Anregungsfrequenz der Mikrowelle ist. Die Bewegungsgleichung 2.4 lässt sich aber nach Bedarf mit der Lorentz-Kraft $e(\vec{v} \times \vec{B})$ bzw.

mit einem Reibungsterm $\nu m_e v$ ergänzen, wobei \vec{B} das Magnetfeld ist. Im Folgenden werden unmagnetisierte, stoßbehaftete Plasmen betrachtet. Für schwach ionisierte Plasmen sind die Stöße zwischen den Elektronen und den Neutralteilchen dominant, sodass $\nu = \nu_{en}$ ist. Für die Bewegung der Elektronen resultiert demnach

$$m_e \partial_t^2 x + \nu m_e \partial_t x = -e E_0. \quad (2.7)$$

Führt man die Stromdichte $j = -en_e \partial_t x$ ein, so erhält man für die Stromdichte der Elektronen:

$$\partial_t j + \nu j = \frac{n_e e^2}{m_e} E_0. \quad (2.8)$$

Mit Hilfe des Ansatzes $j = j_0 e^{i\omega t}$ ergibt sich

$$j = \frac{n_e e^2}{m_e} \frac{1}{i\omega + \nu} E_0 = \sigma E_0, \quad (2.9)$$

wobei ω gleich der eingestrahlten Hochfrequenz ist. Der Proportionalitätsfaktor zwischen der Stromdichte und dem elektrischen Feld ist die elektrische Hochfrequenzleitfähigkeit σ . Für $\omega \rightarrow 0$ ergibt sich demnach die Gleichstromleitfähigkeit zu $\sigma_0 = \frac{n_e e^2}{m_e \nu}$. Damit lässt sich die Hochfrequenzleitfähigkeit auch darstellen als

$$\sigma = \sigma_0 \frac{(\nu/\omega)^2 - i(\nu/\omega)}{1 + (\nu/\omega)^2}. \quad (2.10)$$

Ist die Stoßfrequenz groß gegenüber der Wellenfrequenz, so dominiert der Realteil von σ und der Strom im Plasma ist in Phase mit dem eingestrahlten elektrischen Feld. Wird die Stoßfrequenz allerdings vernachlässigbar klein überwiegt der imaginäre Anteil und der Strom ist um 90° phasenverschoben zur anregenden Welle. Diese Phasenverschiebung entspricht genau dem Strom-Spannungs-Verhalten einer idealen Spule, weshalb man hier von einem induktiven Plasma spricht [11].

Bevor ein Plasma gezündet ist, bewegen sich die wenigen im Gas befindlichen Elektronen um 90° phasenverschoben zum Mikrowellenfeld. Erst wenn ein Elektron mit einem Gasteilchen stößt weicht die Phasenbeziehung von den 90° ab und erhält dadurch eine ohmsche Komponente. Das Elektron kann nun Energie aus dem elektrischen Feld aufnehmen. Über viele weitere Stöße nimmt ein Elektron ausreichend Energie aus dem Mikrowellenfeld auf, um ein Gasteilchen zu ionisieren ($A \rightarrow A^+ + e^-$) [12]. Überwiegt die Ionisation die Rekombination ($A^+ + e^- \rightarrow A$) und die Verluste, so kommt es zu einer lawinenartigen Vermehrung der Ladungsträger. Die Stöße dieser erzeugten

Elektronen geben dem Plasma ein ohmsches Verhalten, wodurch es pro Volumeneinheit V die Wirkleistung

$$\frac{P_W}{V} = jE^2 = \sigma_{real}E^2 \quad (2.11)$$

aufnehmen kann. Bezogen auf das Quadrat der elektrischen Feldstärke ergibt sich

$$\frac{P_W}{VE^2} = \sigma_0 \frac{(\nu/\omega)^2}{1 + (\nu/\omega)^2}, \quad (2.12)$$

und durch Erweiterung mit der Cutoff-Dichte gemäß Gl. 2.6:

$$\frac{P_W}{VE^2} = \epsilon_0 \omega \frac{n_e}{n_c} \frac{\nu/\omega}{1 + (\nu/\omega)^2}. \quad (2.13)$$

Das Verhalten dieser E-Feld bezogenen Wirkleistungsabsorption bezüglich der normierten Stoßfrequenz ν/ω ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Als Parameter dient die normierte Elektronendichte. Man erkennt direkt, dass die Leistungs-

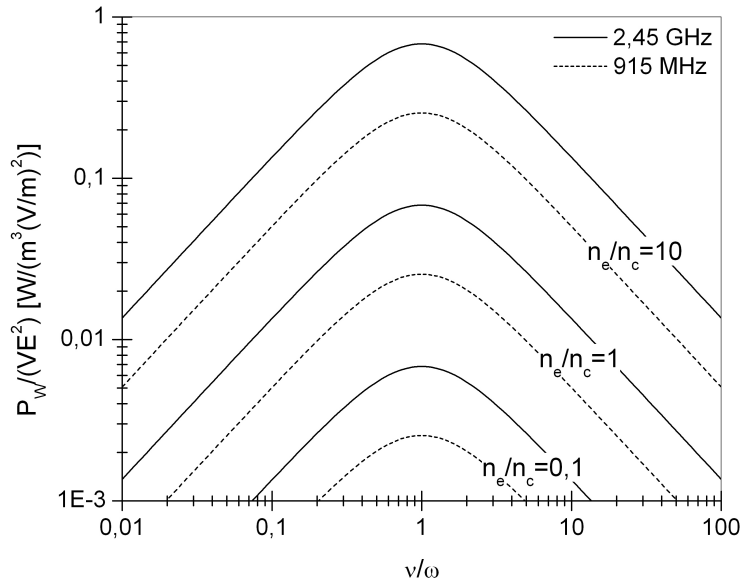


Abbildung 2.1: E-Feld bezogene Wirkleistungsabsorption pro Volumeneinheit als Funktion der normierten Stoßfrequenz ν/ω bei der HF-Frequenz von 2,45 GHz und 915 MHz nach [11]. Als Parameter dient die auf die Cutoff-Dichte normierte Elektronendichte. Für gleiche Werte von n_e/n_c ist die Wirkleistungsabsorption bei 2,45 GHz verglichen mit 915 MHz um einen Faktor 2,7 höher.

aufnahme des Plasmas für den Fall $\nu = \omega$ maximal wird. Das Plasma besitzt hier bereits eine relevante ohmsche Komponente. Die Stoßfrequenz ist jedoch klein genug, so dass die Elektronen zwischen den Stößen noch Energie aufnehmen können. Gemäß Gl. 2.13 steigt die Absorption linear mit zunehmender Elektronendichte. Der Vergleich der zwei in dieser Arbeit verwendeten Mikrowellenfrequenzen 2,45 GHz und 915 MHz zeigt die Frequenzabhängigkeit der Leistungsabsorption. Bei 915 MHz ist die Absorption um den Faktor 2,7 kleiner.

Für die Dimensionierung von Plasmaquellen ist aber neben der absorbierten Leistung auch der Absorptionsort ausschlaggebend. Für ein stoßfreies Plasma wurde bereits in Kap. 2.1 gezeigt, dass eine Welle in einem Plasma oberhalb der Cutoff-Dichte nicht propagieren kann. Für den stoßbehafteten Fall berechnet man zunächst die komplexe Dielektrizitätskonstante

$$\epsilon = 1 - i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} = 1 - i \frac{\omega_P^2}{\omega} \frac{1}{\nu + i\omega} = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \frac{1}{1 - i(\nu/\omega)} \quad (2.14)$$

des Plasmas. Diese ist über die Beziehung

$$N = N' + iN'' = \sqrt{\epsilon} = \sqrt{1 - \frac{(\omega_P/\omega)^2}{1 + (\nu/\omega)^2} - i \frac{\nu}{\omega} \frac{(\omega_P/\omega)^2}{1 + (\nu/\omega)^2}} \quad (2.15)$$

mit dem komplexen Brechungsindex N verknüpft, welcher das Ausbreitungsverhalten einer Welle im Medium beschreibt. Dazu betrachten wir eine ebene Welle $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)}$, welche in z -Richtung propagiert. Ersetzt man die Wellenzahl $k = N \frac{\omega}{c_0}$, mit der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 , so erhält man:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i[(N' + iN'') \frac{\omega}{c_0} z - \omega t]} = \vec{E}_0 e^{-N'' \frac{\omega}{c_0} z} e^{i(N' \frac{\omega}{c_0} z - \omega t)}. \quad (2.16)$$

Der Imaginärteil N'' des Brechungsindex beschreibt also die Dämpfung der Welle und der Realteil N' die Ausbreitung im Medium. In Abb. 2.2 sind Real- und Imaginärteil von N als Funktion der normierten Elektronendichte aufgetragen. Das harte Kriterium bezüglich der Wellenausbreitung oberhalb der Cutoff-Dichte, bzw. unterhalb der Plasmafrequenz, wird mit zunehmender Stoßfrequenz aufgehoben. Das kollektive Verhalten des Plasmas, welches zu diesem Kriterium führte, wird also durch die Stöße gemindert, was bedeutet, dass auch Plasmen oberhalb der Cutoff-Dichte mittels Mikrowelle geheizt werden können. Die Eindringtiefe, bei der das elektrische Feld auf den Bruchteil $1/e$ abgefallen ist, berechnet sich aus der Dämpfung der Welle im Plasma zu

$$\delta = \frac{c_0}{N'' \omega}. \quad (2.17)$$

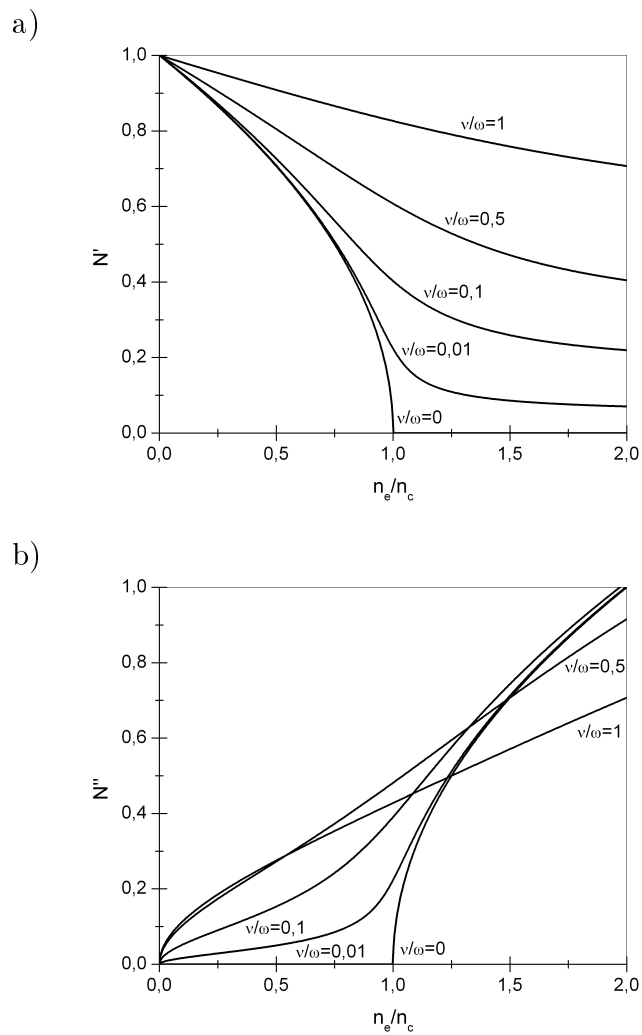


Abbildung 2.2: a) Real- und b) Imaginärteil des komplexen Brechungsindex aus Gl. 2.15 als Funktion der normierten Elektronendichte nach [11]. Als Parameter dient die auf die Mikrowellenfrequenz normierte Stoßfrequenz ν/ω .

Für die in dieser Arbeit relevanten Frequenzen von 2,45 GHz und 915 MHz liegt die Cutoff-Dichte bei $7,44 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ bzw. $1,04 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$. Für $\nu/\omega = 1$ ergibt sich somit für eine Plasmadichte $n_e = n_c$ eine Eindringtiefe von 4,4 cm im Falle der 2,45 GHz und 12,1 cm bei 915 MHz.

2.1.3 Gleichgewichtsplasmen und Nichtgleichgewichtsplasmen

Wie bereits angesprochen überwiegen in schwach ionisierten Plasmen die Elektronenstöße ν_{en} mit den Neutralgastteilchen. Stöße mit den Ionen ν_{ei} werden erst bei stark ionisierten Plasmen wichtig, welche in dieser Arbeit aber nicht zu erwarten sind. In erster Linie nehmen die Elektronen die Energie aus dem Mikrowellenfeld auf. Nur über Stöße können sie Energie an die Neutralgastteilchen (und die wenigen Ionen) abgeben. Daher ist in der Regel die Gasttemperatur in mikrowellenerzeugten Niederdruckplasmen relativ gering und kann oftmals gleich der Raumtemperatur gesetzt werden. Die Frequenz, mit der ein Atom mit den umgebenden Elektronen stößt, kann proportional zu deren Dichte n_e , der mittleren Relativgeschwindigkeit zwischen Elektron und Atom \bar{v}_{rel} sowie dem effektiven Streuquerschnitt $\bar{\sigma}_{Ae}$ abgeschätzt werden:

$$\nu_{Ae} = n_e \langle v\sigma \rangle \approx n_e \bar{v}_{rel} \bar{\sigma}_{Ae} \approx n_e \bar{v}_e \bar{\sigma}_{Ae}, \quad (2.18)$$

wobei die mittlere Relativgeschwindigkeit ungefähr der mittleren Elektronengeschwindigkeit \bar{v}_e entspricht. Bei kleinen Elektronenenergien entspricht der Stoßquerschnitt dem gaskinetischen Querschnitt $\pi r_e r_A$ (starre elastische Kugeln). Liegt die Elektronenenergie jedoch im eV-Bereich so findet man eine ausgeprägte Energieabhängigkeit, welche als der Ramsauer-Effekt bekannt ist. Bei einer Elektronenenergie von ungefähr 1 eV liegt ein Minimum des Stoßquerschnitts, welches deutlich unter dem gaskinetischen Querschnitt liegt, z. B. um einen Faktor 40 im Falle von Argon [13]. Die De-Broglie-Wellenlänge λ der Elektronen entspricht hier ungefähr der Größe der zu stoßenden Atome. Daher kommt es zu Beugungseffekten, welche Auswirkung auf den Stoßquerschnitt haben.

Pro elastischem Stoß kann ein Elektron dabei maximal den Bruchteil

$$x_{eA} = 4 \frac{m_e m_A}{(m_e + m_A)^2} \quad (2.19)$$

seiner Energie auf das Atom mit der Masse m_A übertragen. Einzelne Spezies, wie Atome und Elektronen für sich, thermalisieren aufgrund eines Massenfaktors von $x_{AA} = 1$ relativ schnell. Man spricht von einem partiellen lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (pLTG), wenn jeder Spezies j eine

Temperatur T_j gemäß der Maxwell-Boltzmann-Verteilung $f(E)$ zugeordnet werden kann

$$f(E) = \frac{m_j}{2\pi k_b T_j} e^{-E/(k_b T_j)}. \quad (2.20)$$

Die Besetzungsdichte von angeregten atomaren Niveaus muss ebenfalls der Boltzmann-Besetzung folgen, sodass es genau eine Anregungstemperatur gibt, welche gleich der Elektronentemperatur ist.

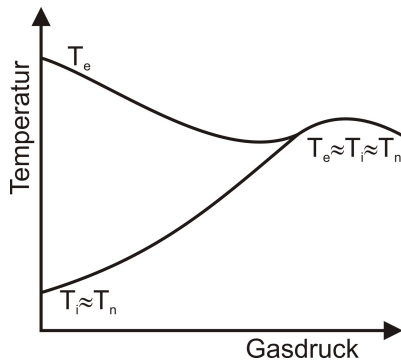


Abbildung 2.3: Schematischer Verlauf der Elektronen- sowie Gastemperatur in Abhängigkeit des Gasdrucks nach [11].

Durch die hohen Stoßfrequenzen in Atmosphärendruckplasmen sieht das Verhältnis zwischen Elektronen- und Gastemperatur dort anders aus. Abb. 2.3 zeigt das Verhalten von Elektronen- und Gastemperatur in Abhängigkeit des Gasdrucks. Mit steigendem Druck nimmt die Anzahl der Stöße zu und die Gasteilchen thermalisieren mit den Elektronen. Gemäß Gl. 2.18 begünstigt eine hohe Elektronendichte diesen Prozess. In atmosphärischen Plasmen haben daher häufig lokal sowohl die Elektronen als auch die Schwerteilchen Maxwell-Geschwindigkeitsverteilungen derselben Temperatur T . Ein solches Plasma befindet sich dann im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (LTG). Dort gilt die Saha-Eggert-

Gleichung, welche das Reaktionsgleichgewicht bei Ionisations- aber auch Dissoziationsprozessen beschreibt und welche im Folgenden für das Beispiel Wasserstoff betrachtet wird. Vergleichbar mit dem aus der Chemie bekannten Massenwirkungsgesetz stellt sich für jede Temperatur ein festes Verhältnis der am Prozess beteiligten Speziesdichten ein. Für den einfachen Fall der Wasserstoffionisation $\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{e}^-$ gilt

$$\frac{n_{\text{H}^+} n_{\text{e}^-}}{n_{\text{H}}} = \frac{Z_{\text{H}^+} Z_{\text{e}^-}}{Z_{\text{H}} V} e^{-E_i/(k_B T)}, \quad (2.21)$$

wobei Z die Zustandssumme der jeweiligen Spezies und $E_i = 13,56 \text{ eV}$ die Ionisierungsenergie beschreibt. Für die Wasserstoffdissoziation $\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}$ gilt entsprechend

$$\frac{n_{\text{H}}^2}{n_{\text{H}_2}} = \frac{Z_{\text{H}}^2}{Z_{\text{H}_2} V} e^{-E_d/(k_B T)}. \quad (2.22)$$

Die Dissoziationsenergie von Wasserstoff ist $E_d = 4,5 \text{ eV}$. Die Aufgabe besteht nun darin, die jeweiligen Zustandssummen zu berechnen. Ganz allgemein setzen sich diese aus einem inneren und aus einem translatorischen

Teil zusammen. Zweiterer berechnet sich für alle Spezies i gleich mithilfe der De-Broglie-Wellenlänge $\lambda_i = h/\sqrt{2\pi m_i k_B T}$ zu

$$Z^{trans} = V/\lambda^3 = \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V. \quad (2.23)$$

Der innere Anteil berechnet sich für Atome und Ionen allgemein durch Summation über alle diskreten Energieniveaus E_m mit den jeweiligen statistischen Gewichten g_m und der Boltzmann-Besetzung:

$$Z^{el} = \sum_m g_m e^{-E_m/(k_B T)}. \quad (2.24)$$

Für Moleküle existiert neben dem elektronischen (äquivalent zu Gl. 2.24) noch ein rotatorischer sowie ein vibronischer Beitrag. Näherungsweise lässt sich das Wasserstoffmolekül mit dem Trägheitsmoment $\Theta = \mu R_0^2$ (reduzierte Masse μ und Kernabstand R_0) als starrer Rotator mit diskreten Energieniveaus

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\Theta} j(j+1) \quad (2.25)$$

betrachten, welche jeweils $2j+1$ -fach entartet sind, wobei j die Drehimpulsquantenzahl ist. Mit der Rotationstemperatur $T_{rot} = \hbar^2/(k_B \Theta)$ ergibt sich die Zustandssumme

$$Z^{rot} = \frac{1}{\sigma} \sum_j (2j+1) e^{-T_{rot}/T}, \quad (2.26)$$

wobei σ die Symmetriezahl des Moleküls ist ($\sigma = 2$ für H_2). Für $T \gg T_{rot}$ geht die Summe in ein Integral über und

$$Z^{rot} = \frac{T}{\sigma T_{rot}}. \quad (2.27)$$

Analog lässt sich die Streckschwingung des Wasserstoffmoleküls näherungsweise als harmonischer Oszillator mit den Niveaus

$$E_{vib} = \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (2.28)$$

und der Vibrationstemperatur $T_{vib} = \hbar\omega_0/k_B$ beschreiben:

$$Z^{vib} = \sum_n e^{-T_{vib}/T}. \quad (2.29)$$

Mit Hilfe der geometrischen Reihe ergibt sich

$$Z^{vib} = \frac{e^{-T_{vib}/2T}}{1 - e^{-T_{vib}/T}}. \quad (2.30)$$

Die tatsächliche Rotationstemperatur $T_{rot} = 85,4\text{K}$ und die Vibrationstemperatur $T_{vib} = 6140\text{K}$ finden sich in der Literatur [14].

Die gesamte Zustandssumme des H_2 ist demnach

$$Z_{\text{H}_2} = Z_{\text{H}_2}^{\text{trans}} Z_{\text{H}_2}^{\text{rot}} Z_{\text{H}_2}^{\text{vib}} Z_{\text{H}_2}^{\text{el}}. \quad (2.31)$$

Die elektronischen Zustände sind aufgrund der verhältnismäßig großen Anregungsenergie meist nicht nennenswert besetzt. Daher ist der elektronische Anteil gleich dem Entartungsgrad g_0 des Grundzustands. Für Wasserstoff ist damit $Z_{\text{H}^+}^{\text{el}} = 1$, $Z_{\text{H}}^{\text{el}} = 2$ und $Z_{\text{H}_2}^{\text{el}} = 1$. Ein weiterer Faktor 2 muss bei der translatorischen Zustandssumme des Elektrons berücksichtigt werden, da in jedem Volumenelement λ^3 zwei Elektronen mit antiparallelem Spin Platz finden.

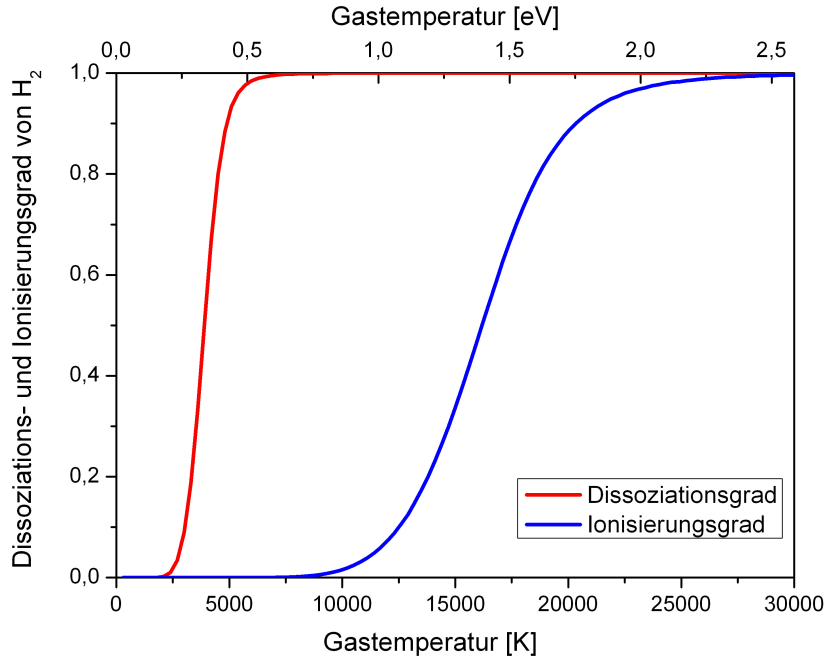


Abbildung 2.4: Ionisierungs- und Dissoziationsgrad von Wasserstoff bei einem Druck von 10^5Pa in Abhängigkeit der Temperatur.

Mit Hilfe der Quasineutralität ($n_{\text{H}^+} = n_e$) und den Näherungen $m_{\text{H}^+} \approx m_{\text{H}}$ sowie $m_{\text{H}_2} \approx 2m_{\text{H}}$ können wir nun Gl. 2.21 und Gl. 2.22 umschreiben zu

$$\frac{n_{\text{H}^+}^2}{n_{\text{H}}} = \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-E_i/(k_B T)}, \quad (2.32)$$

$$\frac{n_H^2}{n_{H_2}} = \left(\frac{\pi m_H}{h^2} k_B T \right)^{3/2} \cdot 4 \cdot \frac{2T_{rot}}{T} \cdot \frac{1 - e^{-T_{vib}/T}}{e^{-T_{vib}/(2T)}} \cdot e^{-E_d/(k_B T)}. \quad (2.33)$$

Des Weiteren benötigen wir das Dalton-Gesetz

$$p = k_B T \sum_i n_i, \quad (2.34)$$

die Zustandsgleichung für Gemische idealer Gase, um die Dichten n_{H^+} , n_H und n_{H_2} bzw. den Ionisierungs- und Dissoziationsgrad zu bestimmen. In Abb. 2.4 sind letztere für Atmosphärendruck ($p = 10^5$ Pa) berechnet. Bemerkenswert ist, dass der Wasserstoff bereits bei einer Temperatur von ca. 0,5 eV nahezu vollständig dissoziiert und bei 2,5 eV nahezu vollständig ionisiert ist. Diese Werte liegen weit unter der oben angegebenen Dissoziations- bzw. Ionisierungsenergie. Die Ursache liegt mathematisch gesehen in der großen translatorischen Zustandssumme des jeweils neu erzeugten Teilchens. Physikalisch gesehen ist der Rekombinationsvorgang unwahrscheinlicher, da sich hierfür mehr Teilchen als beim Ionisationsprozess treffen müssen. Mit den oben gewonnenen Ergebnissen können wir nun auch die absoluten Dichten in Abhängigkeit der Temperatur für ein LTG-Plasma angeben. Dies ist in Abb. 2.5 gezeigt.

Wie oben beschrieben wechselwirken die Teilchen untereinander über Stöße und nicht bzw. wenig über Strahlungsprozesse. Daher weicht die Strahlung von LTG-Plasmen stark von der Hohlraumstrahlung im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht (VTG) ab. Die spektrale Strahldichte, welche ein schwarzer Strahler in Abhängigkeit seiner Temperatur emittiert, beschreibt das Plancksche Strahlungsgesetz

$$\rho(\omega) = \frac{2\omega^2}{\pi c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1}. \quad (2.35)$$

Diese Beschreibung gilt für Laborplasmen aber im Allgemeinen nicht. Dafür enthält die Strahlung von LTG-Plasmen oder auch pLTG zusätzlich zur Temperatur auch noch Informationen über die atomaren bzw. molekularen Zustände sowie deren Besetzungsdichten. Die optische Spektroskopie der emittierten Strahlung eignet sich daher optimal für eine nicht invasive Plasma-Diagnostik.

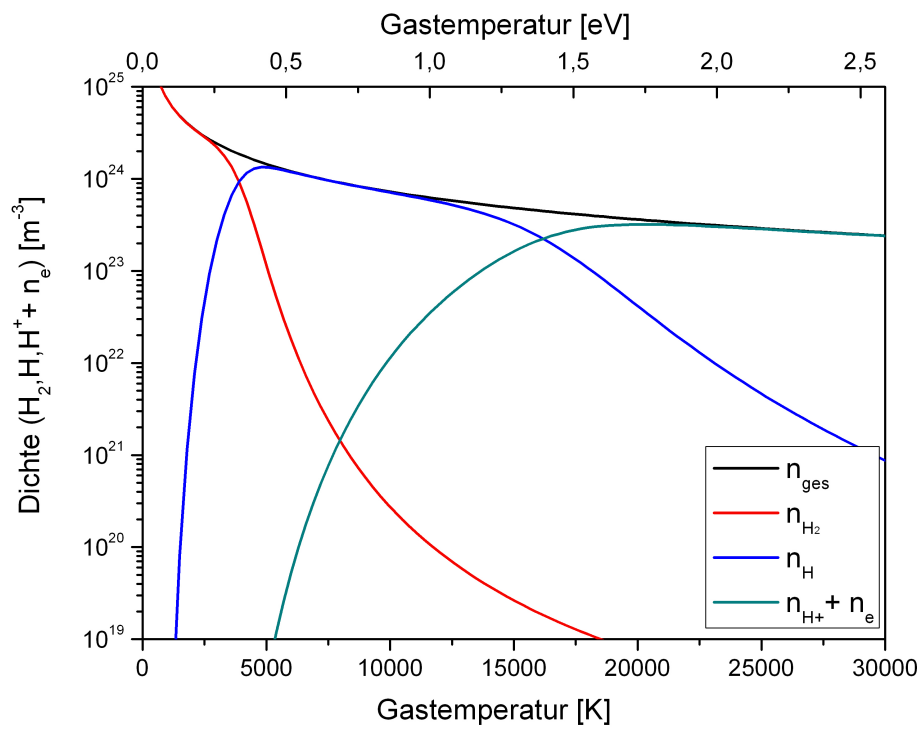


Abbildung 2.5: Temperaturabhängigkeit der Dichten n_{ges} , n_{H_2} , n_{H} und $n_{\text{H}^+} + n_{\text{e}}$ bei einem konstanten Druck von 10^5 Pa.

2.2 Spektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie (OES) ist eine häufig gewählte Methode, um an Plasmaparameter wie die Gastemperatur T_{gas} , Elektronendichte n_e und Elektronentemperatur T_e zu gelangen. Dabei wird die (natürliche) vom Plasma emittierte Strahlung untersucht. Im Gegensatz zu anderen optischen Diagnostiken, wie der Absorptions- oder auch der Fluoreszenzspektroskopie, stellt die OES eine nicht invasive Methode dar. In dieser Arbeit werden für die Bestimmung der Plasmaparameter die Linien des Wasserstoffatoms sowie die Schwingungs-Rotationsbande des Hydroxylradikals spektroskopisch untersucht.

2.2.1 Das Spektrum des Wasserstoffatoms

Im sichtbaren Spektrum des Lichts weist das Wasserstoffatom mehrere charakteristische Linien auf, die sogenannte Balmer-Serie. Die Strahlung resultiert hierbei von den Übergängen der Elektronen von höheren Niveaus k in die Niveaus der Hauptquantenzahl $n = 2$. Die ersten fünf Übergänge der Balmer-Serie sind in Tab. 2.1 mit den dazugehörigen Wellenlängen λ , Energiedifferenzen E_{ki} , Einstein-Koeffizienten A_{ki} und Entartungsgraden g_k angegeben. Nach dem Bohrschen Atommodell hängt die Energie der Niveaus

	λ [nm]	E_{ki} [eV]	A_{ki} [s ⁻¹]	g_k	k nach i
H_α	656,279	1,889	$4,4101 \cdot 10^7$	18	3 → 2
H_β	486,135	2,550	$8,4193 \cdot 10^6$	32	4 → 2
H_γ	434,047	2,856	$2,5304 \cdot 10^6$	50	5 → 2
H_δ	410,173	3,022	$9,7320 \cdot 10^5$	72	6 → 2
H_ϵ	397,008	3,122	$4,3889 \cdot 10^5$	98	7 → 2

Tabelle 2.1: Die Tabelle zeigt die Übergänge der Balmer-Serie [15].

lediglich von der Hauptquantenzahl n ab

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2}, \quad (2.36)$$

wobei der Bohrsche Atomradius $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_e} \approx 53 \text{ pm}$ und für Wasserstoff die Kernladungszahl $Z = 1$ ist. Tatsächlich beobachtet man, dass die in Tab. 2.1 dargestellten Linien als Multiplett aus einer Vielzahl von Linien erscheinen. Neben der Hauptquantenzahl spielen die Drehimpulsquantenzahl l , die magnetische Quantenzahl m_l als auch die Elektronenspinquantelung s

eine Rolle, wobei l ganzzahlige Werte von $l = 0 \dots n - 1$, $-l \leq m_l \leq l$ und $s = \pm 1/2$ annehmen kann. Dabei wechselwirken das magnetische Moment der Bahnbewegung des Elektrons mit dem Moment des Spins, wodurch es zu der sogenannten Spin-Bahn-Kopplung kommt. Der Bahndrehimpuls \vec{l} und der Elektronenspin \vec{s} addieren sich vektoriell zu einem Gesamtdrehimpuls \vec{j} mit der Quantenzahl $j = |l \pm 1/2|$. Gl. 2.36 muss daher um einen j -abhängigen Teil erweitert werden:

$$E_{FS} = -\frac{E_n \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) Z^2, \quad (2.37)$$

wobei $\alpha = \frac{e}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137}$ die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante ist. Für optische Übergänge gelten die Auswahlregeln

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1, \\ \Delta j &= 0, \pm 1. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Optische Übergänge sind also nur erlaubt, wenn sich dabei der Bahndrehimpuls ändert, der Gesamtdrehimpuls kann dagegen erhalten bleiben, wenn sich dabei Spin und Bahndrehimpuls gegensinnig ändern [16].

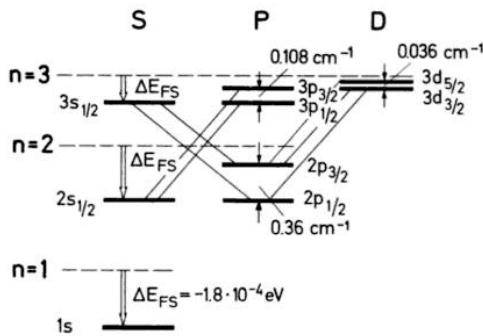


Abbildung 2.6: Ausschnitt aus dem Termschema von Wasserstoff [16].

Abb. 2.6 zeigt einen Ausschnitt aus dem Termschema des Wasserstoffatoms. Eingezeichnet sind die sieben optisch erlaubten Übergänge, die zur Balmer-Linie H_α gehören. Die größte auftretende Energiedifferenz der Übergänge beträgt $(0,36 + 0,108) \text{ cm}^{-1} = 0,468 \text{ cm}^{-1}$. Dies entspricht ungefähr 20 pm . Eine Besonderheit des Wasserstoffatoms ist die Entartung bezüglich des Drehimpulses. Ohne die Feinstruktur haben Niveaus mit verschiedenen l bei gleichem n ein und dieselbe Energie. Zu-

stände mit gleichem j sind bei gleichem n auch unter Berücksichtigung der Feinstruktur entartet. Niveaus mit $l > 0$ werden je zweifach aufgespalten. Anhand der Abb. 2.6 lässt sich zudem beobachten, dass die Feinstrukturaufspaltung mit steigender Hauptquantenzahl n abnimmt.

Verbreiterungsmechanismen

Die beim Übergang zwischen zwei Energieniveaus E_k und E_i emittierte Strahlung ist nie streng monochromatisch. Man beobachtet immer eine gewisse

Frequenzverteilung $I(\nu)$ um die Mittenfrequenz $\nu_0 = (E_k - E_i)/h$ der emittierten Strahlung. Dabei bezeichnet man das Frequenzintervall $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$ zwischen den beiden Frequenzen, deren Intensität auf $I(\nu_0)/2$ abgefallen ist, als volle Halbwertsbreite, bzw. als *FWHM* („full width at half maximum“). Oftmals wird anstelle des Frequenzintervalls auch das Wellenlängenintervall $\Delta\lambda$ verwendet. Dabei gilt

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \approx \frac{\Delta\nu}{\nu_0}, \quad (2.39)$$

wobei für $\nu_0 \gg \Delta\nu$ die Ausdrücke links und rechts gleichzusetzen sind. Die **natürlich Linienbreite** resultiert aus der endlichen mittleren Lebensdauer τ der am Übergang beteiligten Niveaus. Klassisch betrachtet man das angeregte Elektron als harmonischen Oszillator der Kreisfrequenz $\omega_0 = 2\pi\nu_0$. Die emittierte Strahlung geht dabei als Dämpfung (Dämpfungskonstante γ) in dieses Modell ein, sodass die zeitliche Lösung eine exponentiell abklingende Schwingungsamplitude ist. Die Fouriertransformation liefert das Frequenzspektrum

$$I(\omega) = I_0 \frac{\gamma/(2\pi)}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (2.40)$$

der emittierten Strahlung mit einem sogenannten Lorentz-Profil [17]. Die volle Halbwertsbreite $\Delta\nu = \gamma/(2\pi)$ nennt man die natürliche Linienbreite. Die Dämpfungskonstante γ lässt sich mit der Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission, dem Einstein-Koeffizient $A_k = \sum A_{ki}$, ersetzen, welcher direkt mit der mittleren Lebensdauer des angeregten Niveaus über $\tau_k = 1/A_k$ verknüpft ist. Im Falle eines Übergangs in den Grundzustand folgt somit für die natürliche Linienbreite

$$\Delta\nu = \frac{A_k}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau_k}. \quad (2.41)$$

Dieses Ergebnis lässt sich ebenfalls mittels der Heisenbergschen Unschärfere-lation bestimmen. Mit einer mittleren Lebensdauer τ_k lässt sich die Energie E_k des Niveaus nur auf $\Delta E = \hbar/\tau_k$ bestimmen. Demnach ist

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi\tau_k}. \quad (2.42)$$

Für Übergänge zwischen zwei höheren Niveaus addieren sich die jeweiligen Energieunschärfen. Typische Lebensdauern der Niveaus von intensiven Atomlinien liegen im Bereich von 10^{-8} s (vgl. dazu die Einstein-Koeffizienten aus Tabelle 2.1). Dies entspricht einer natürlichen Linienbreite von der Größenordnung 10 MHz bzw. im sichtbaren Wellenlängenbereich von 10 fm. Selbst mit höchstauflösenden Spektroapparaten wird die natürliche Linienbreite

normalerweise nicht direkt sichtbar, da weitere Verbreiterungsmechanismen existieren, welche in der Regel deutlich breitere Profile zur Folge haben. Diese Mechanismen sollen im Folgenden beschrieben werden.

Bei niedrigen Drücken überwiegt meist die **Doppler-Verbreiterung**. Bewegt sich das emittierende Molekül oder Atom mit der Geschwindigkeit v_z relativ zum Beobachter, so wird die beobachtete Frequenz gemäß dem Doppler-Effekt verschoben. Im nichtrelativistischen Falle ist

$$\omega = \omega_0 \left(1 + \frac{v_z}{c}\right). \quad (2.43)$$

In Kap. 2.1.3 wurde bereits gezeigt, dass im pLTG, LTG und VTG eine Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen in Abhängigkeit der Temperatur vorliegt. Die Maxwell-Verteilung finden wir im gaußförmigen Intensitätsprofil

$$I(\omega) = I(\omega_0) e^{-\left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0 v_w / c}\right)^2} \quad (2.44)$$

wieder, da die gemessene Intensität proportional zur Teilchendichte ist: $I \propto n$. Mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit $v_w = (2k_B T / m)^{1/2}$ berechnet sich die Halbwertsbreite zu

$$\Delta\nu = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{m}}. \quad (2.45)$$

Mit Hilfe der Avogadro-Zahl N_A ergibt sich die etwas handlichere Formel

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{2}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}} = 7,16 \cdot 10^{-7} \sqrt{T/M}, \quad (2.46)$$

wobei M gleich der molaren Masse ist. Aufgrund der Massenabhängigkeit von Gl. 2.46 eignet sich Wasserstoff bestens und wegen der Wellenlängenabhängigkeit insbesondere H_α zur Bestimmung der Gastemperatur in einem Plasma. Für die Balmer-Linie H_α ($\lambda_0 = 656 \text{ nm}$ und $M = 1$) kann man demnach die Doppler-Breite bei $T = 1 \text{ eV}$ zu $\Delta\lambda \approx 50 \text{ pm}$ abschätzen. Diese Linienbreite ist beispielsweise mit hochauflösenden Gitterspektrometern zugänglich. Die natürliche Linienbreite kann hierbei vernachlässigt werden.

Jedoch kann es bei hohen Drücken zu einer Wechselwirkung von Plasmateilchen mit den emittierenden Atomen kommen. Das einfachste Modell der Druckverbreiterung geht von einer künstlichen Verkürzung der mittleren Lebensdauer der atomaren Zustände aufgrund dieser Stöße aus und ersetzt die mittlere Lebensdauer τ_k in Gl. 2.42 durch die mittlere Stoßzeit τ_{XA} . Entsprechend Gl. 2.40 erhält man ebenfalls ein Lorentz-Profil. Je nach Stoßpartner X benennen sich die verschiedenen Druckverbreiterungen. Die Störung

des emittierenden Atoms von einem Atom gleicher Sorte nennt sich Eigendruckverbreiterung (Resonanzwechselwirkung). Sind zwei verschiedene Atome betroffen bezeichnet man dies als Fremdgasverbreiterung (Van-der-Waals-Wechselwirkung). In Plasmen kommt es zudem zu einer Wechselwirkung mit den geladenen Teilchen. Dies resultiert in der linearen und quadratischen Stark-Verbreiterung. Der lineare Effekt tritt lediglich in Wasserstoffplasmen aufgrund der oben angesprochenen l-Entartung auf, wohingegen der quadratische Effekt bei allen Atomen beobachtet werden kann.

Um die **Eigendruckverbreiterung** abzuschätzen, kann man die Stoßfrequenz zwischen zwei Wasserstoffatomen aus der modifizierten Gl. 2.18 $\nu_{HH} = n_H \bar{v}_H \sigma_{HH}^{kin}$ berechnen. Setzen wir die ideale Gasgleichung $p = nk_B T$, die mittlere thermische Geschwindigkeit $v_H = \sqrt{8k_B T / (\pi m_H)}$ sowie den gaskinetischen Stoßquerschnitt $\sigma_{HH}^{kin} = \pi(2a_0)^2$ mit dem Bohrschen Atomradius $a_0 = 53$ pm ein, so erhalten wir bei Normaldruck und einer Temperatur von 1 eV eine mittlere Stoßzeit von $\tau_{HH} = 1/\nu_{HH} = 2,9 \cdot 10^{-9}$ s bzw. mit Gl. 2.42 eine Eigendruckverbreiterung von 55 MHz. Dies bedeutet für die H_α -Linie eine Linienbreite von 79 fm.

Die **Van-der-Waals-Verbreiterung** hängt von der reduzierten Masse des Emitter-Störteilchen-Paars sowie von der Polarisierbarkeit des Emitters ab und ist für die ersten drei Balmer-Linien in einer Argon-Wasserstoffentladung bei Atmosphärendruck [18]:

$$\begin{aligned} \Delta\lambda(H_\alpha)/(\text{nm}) &= \frac{5,736}{T_{gas}^{7/10}} \\ \Delta\lambda(H_\beta)/(\text{nm}) &= \frac{5,521}{T_{gas}^{7/10}} \\ \Delta\lambda(H_\gamma)/(\text{nm}) &= \frac{6,463}{T_{gas}^{7/10}}. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Die Abschätzung bei $T = 1$ eV liefert für H_α eine Verbreiterung von $\Delta\lambda = 8,2$ pm. Damit wird die Van-der-Waals-Breite vergleichbar mit der Doppler-Breite.

Da der lineare Stark-Effekt zu relativ großen Halbwertsbreiten der Wasserstoffspektrallinien führt, werden diese gerne zur Bestimmung der Elektronendichte genutzt. Es existiert eine Vielzahl an Tabellen mit den berechneten Halbwertsbreiten der Wasserstofflinien, da sie neben den Laborplasmen auch in astrophysikalische Plasmen auftreten und demnach von großem Interesse sind. Dabei wird häufig eine Stoßverbreiterung durch die Wechselwirkung mit Elektronen und eine statische Verbreiterung durch die Wechselwirkung mit den Ionen angenommen [19]. Erst neuere Tabellen, basierend auf Computersimulationen, berücksichtigen ebenfalls die Ionendynamik [20]. Da die Tabellen nur eine begrenzte Anzahl von berechneten Halbwertsbreiten liefern

(die letztgenannte bietet drei Werte pro Dekade für $n_e = 10^{20} \dots 10^{23} \text{ m}^{-3}$), muss zwischen den Werten der Simulation mit einer geeigneten Fitfunktion für die Stark-Breite interpoliert werden:

$$\Delta\lambda = a \cdot n_e^b, \quad (2.48)$$

wobei a und b die Fitparameter sind. In Abb. 2.7 wurde dies für die ersten drei Balmer-Linien in Abhängigkeit der Elektronentemperatur vorgenommen. Aufgrund der schwachen Abhängigkeit der Stark-Verbreiterung von H_β von der Elektronentemperatur, ist diese Linie zu bevorzugen:

$$\Delta\lambda(H_\beta) = 4,84 \text{ nm} \cdot \left(\frac{n_e}{10^{23} \text{ m}^{-3}} \right)^{0,68}, \quad (2.49)$$

wobei n_e in m^{-3} einzusetzen ist. Für eine Elektronendichte von $1 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ erhält man demnach eine Starkverbreiterung der H_β -Linie von 44 pm. Doppler-

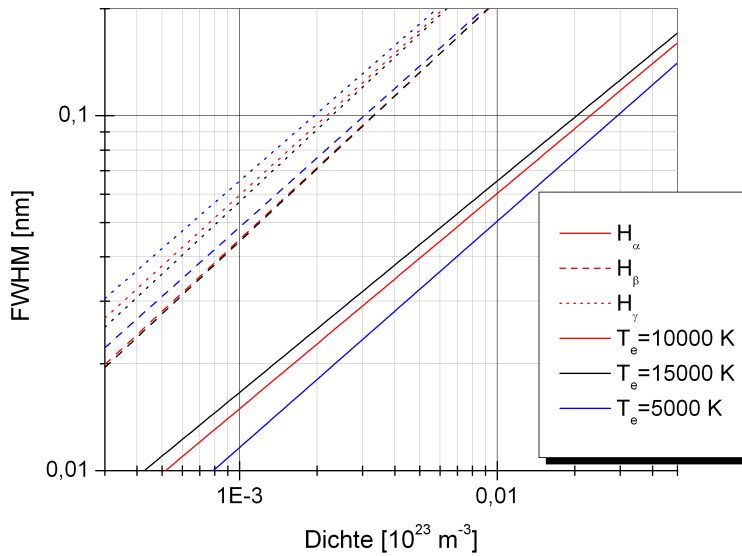


Abbildung 2.7: Dichteabhängigkeit der Stark-Verbreiterung von H_α , H_β und H_γ jeweils für eine Elektronentemperatur von $T_e = 5000, 10000$ und 15000 K . Die Stark-Verbreiterung von H_β zeigt dabei die geringste Abhängigkeit von der Elektronentemperatur.

und Stark-Verbreiterung sind bei Parametern typischer Atmosphärendruckplasma vergleichbar. Welcher Effekt im konkreten Fall überwiegt, lässt sich aus dem Diagramm 2.8 entnehmen. Die dargestellte Funktion gibt dabei die

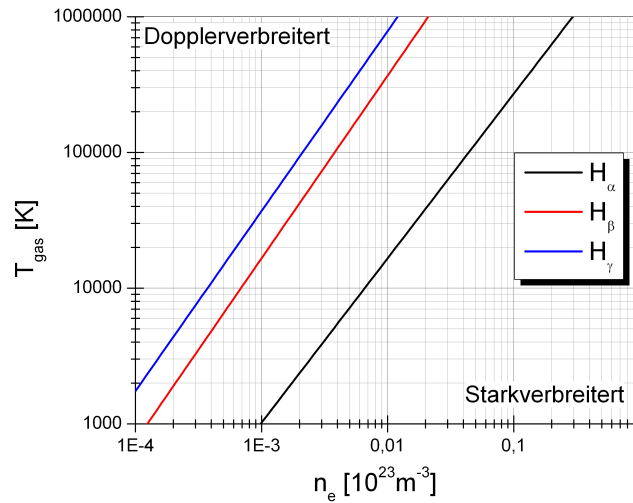


Abbildung 2.8: Die dargestellten Funktionen geben die Wertepaare T_{gas} und n_e , für welche die Stark-Verbreiterung gleich der Doppler-Verbreiterung ist. Links oberhalb der Funktionen dominiert die Doppler-Verbreiterung und rechts unterhalb liegt überwiegend eine Stark-Verbreiterung vor.

Grenze an und wurde durch gleichsetzen von Gl. 2.46 und Gl. 2.49 (bzw. die entsprechenden Funktionen für H_α und H_γ für $T_e = 10000 \text{ K}$) erreicht. In der Regel findet man eine Kombination aus doppler- und starkverbreiterten Profilen vor. Man misst dann die Faltung aus einem Gauß- $G(\lambda)$ und einem Lorentz-Profil $L(\lambda)$:

$$V(\lambda) = (G * L)(\lambda) = \int G(\vartheta)L(\lambda - \vartheta)d\vartheta. \quad (2.50)$$

Um die jeweiligen Halbwertsbreiten zu bestimmen, müssen die Profile nach der Messung entfaltet werden. Die Halbwertsbreiten verschiedener Lorentz-Profile (z. B. Van-der-Waals- und Stark-Verbreiterung) addieren sich linear bei Faltung $\Delta\nu_L = \Delta\nu_{L1} + \Delta\nu_{L2}$, wohingegen bei Faltung zweier Gauß-Profile ein Gauß-Profil mit der Breite $\Delta\nu_G = \sqrt{\Delta\nu_{G1}^2 + \Delta\nu_{G2}^2}$ entsteht. Die Bestimmung von T_{gas} und n_e aus den Profildreiten bietet sich an, da für die Messung der Halbwertsbreite keine Intensitätskalibration erforderlich ist.

Boltzmann-Plot

Durch die Messung der Intensität der Balmer-Linien lässt sich die Elektronentemperatur T_e bestimmen. Wie bereits in Kap. 2.1.3 angesprochen, folgen die

Besetzungsdichten der atomaren Niveaus im pLTG der Boltzmann-Verteilung:

$$n_n = n_0 \frac{g_n}{Z} e^{-E_n/(k_B T)}. \quad (2.51)$$

Das Verhältnis zweier Besetzungsdichten n_i und n_k liefert dann

$$\frac{g_i n_k}{g_k n_i} = e^{-(E_k - E_i)/(k_B T)}. \quad (2.52)$$

Da die Intensitäten $I_{ki} \propto A_{ki} \nu_{ki} n_k$ der Linien proportional zur Dichte des Ausgangsniveaus sind, lässt sich durch die Intensitätsmessung von zwei Linien die Anregungstemperatur, bzw. im pLTG die Elektronentemperatur, bestimmen. Da das Verhältnis der zwei Linien für die Bestimmung ausreicht,

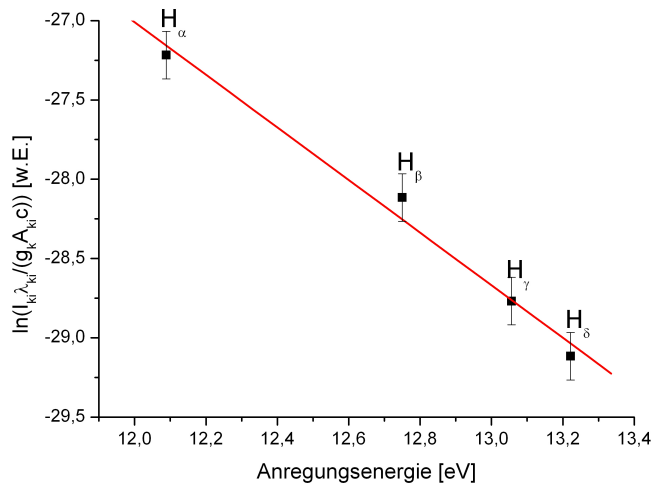


Abbildung 2.9: Boltzmann-Plot der ersten vier Balmer-Linien bei einer Elektronentemperatur von $T_e = 7000$ K gemessen an einer Argon-Wasserstoff-Entladung bei Atmosphärendruck.

muss hier keine absolute Kalibrierung vorgenommen werden, eine relative ist jedoch Voraussetzung. Noch eleganter bestimmt man diese Temperatur, indem mehrere Linien spektroskopiert werden und ihre Intensitäten gemäß

$$\ln \frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{g_k A_{ki} c} = -\frac{E_k}{k_B T} + const \quad (2.53)$$

über der Anregungsenergie E_k aufgetragen wird. Man nennt dies den sogenannten Boltzmann-Plot. Gemäß Gl. 2.53 müssen alle Punkte auf einer Geraden liegen, deren Steigung invers proportional zur Temperatur ist. Ein Beispiel ist in Abb. 2.9 für die ersten vier Linien der Balmer-Serie gezeigt.

2.2.2 Molekülspektrum des OH-Radikals

Bei der Bestimmung der Zustandsdichte des H_2 -Moleküls in Kap. 2.1.3 wurde gezeigt, dass bei Molekülen, im Vergleich zu Atomen, neben den elektronischen Niveaus auch noch Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade angeregt werden können. Dementsprechend komplexer stellt sich das Spektrum eines Moleküls dar. Wie beim Atom liegen die elektronischen Übergänge im sichtbaren Bereich des Lichts. Übergänge zwischen Vibrationsniveaus befinden sich im infraroten Bereich und Rotationsübergänge im Mikrowellenbereich. Nun können sich bei einem elektronischen Übergang auch der Vibrations- sowie Rotationszustand ändern und man erhält ein Spektrum aus vielen einzelnen Linien, welche sich aus den vibronischen und rotatorischen Niveaus der am Übergang beteiligten elektronischen Niveaus ergeben.

In erster Näherung wurde das zweiatomige Molekül als starrer Rotator und harmonischer Oszillator beschrieben. Im realen (nichtstarken) Molekül kommt es aber aufgrund der Zentrifugalaufweitung zu weiteren Termen in der Rotationsenergie. Für Gl. 2.25 gilt dann

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} j(j+1) + \frac{\hbar^4}{2k\mu^2 R_0^6} j^2(j+1)^2 + \dots \quad (2.54)$$

Die Konstante k beschreibt hier die Kopplung der beiden Atome. Üblicherweise wird nach dem 2. Term abgebrochen, weil die Vorfaktoren sehr klein werden. Da in der Spektroskopie die Energie häufig in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben wird, schreibt man stattdessen auch

$$\begin{aligned} F_{rot} &= E_{rot}/(hc) \approx \frac{\hbar}{4\pi c\mu R_0^2} j(j+1) + \frac{\hbar^3}{4\pi k\mu^2 R_0^6} j^2(j+1)^2 \\ &= B j(j+1) + D j^2(j+1)^2, \end{aligned} \quad (2.55)$$

mit der Rotationskonstanten B und der Zentrifugalkonstanten D .

Für die Berechnung der Energie der Vibrationsniveaus in Gl. 2.28 wurde ein harmonisches Potential angenommen, welches jedoch die Dissoziation des Moleküls nicht berücksichtigt. Eine deutlich bessere Beschreibung des Potentialverlaufs ist das Morse-Potential

$$V(R) = E_d(1 - e^{-a(R-R_0)})^2, \quad (2.56)$$

dessen diskrete Energieniveaus sich exakt berechnen lassen [21]:

$$E_{vib} = \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2\omega_0^2}{4E_d} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (2.57)$$

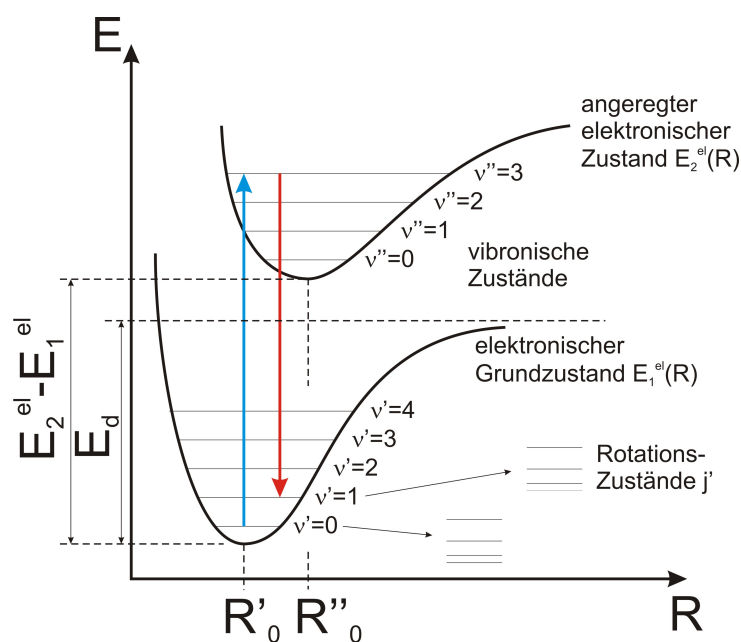


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung von zwei elektronischen Niveaus E_1^{el} und E_2^{el} in einem Molekül. Eingezeichnet sind die Schwingungszustände im Morse-Potential sowie vergrößert zwei Beispiele für die Rotationszustände. Ebenfalls lassen sich die Dissoziationsenergie und die Gleichgewichtskernabstände ablesen. Sowohl bei der Absorption (blau) als auch der Emission (rot) ist neben dem Wechsel der elektronischen Niveaus auch ein Wechsel der Vibration- und Rotationsniveaus möglich.

In der Darstellung für die Spektroskopie erhält man:

$$G_{vib} = E_{vib}/(hc) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (2.58)$$

wobei für $\omega_e = \frac{a}{2\pi c} \sqrt{2E_d/\mu}$ und $\omega_e x_e = \frac{hc\omega_e^2}{4E_d}$ gilt. Man muss nun beachten, dass der Kernabstand im Molekül abhängig von dem angeregten vibronischen Niveau ist. Daher besitzen die Rotationskonstante B sowie die Zentrifugalkonstante D eine Abhängigkeit von ν bzw. können in einen Gleichgewichts- und einen Schwingungsterm aufgeteilt werden:

$$\begin{aligned} B_{ges} &= B_0 - \alpha_0(\nu + 1/2) + \dots, \\ D_{ges} &= D_0 - \beta_0(\nu + 1/2) + \dots, \end{aligned} \quad (2.59)$$

wobei die Konstanten α_0 und β_0 im Allgemeinen klein gegenüber B_0 und D_0 sind und noch höhere Terme vernachlässigt werden. Die Gesamtenergie ist nun

$$E_{tot} = E_{el}/(hc) + G(\nu) + F(\nu, j). \quad (2.60)$$

Abb. 2.10 veranschaulicht die verschiedenen Beiträge nochmals. Die elektronischen Niveaus sind in vibronische Niveaus unterteilt, welche wiederum in rotatorische Zustände unterteilt sind.

Sind alle eingeführten Konstanten für das Molekül bekannt, so kann man nun mit Hilfe der Auswahlregeln die Energieübergänge des Molekülspektrums berechnen. Die jeweiligen Intensitäten hängen von der Übergangswahrscheinlichkeit von Zustand $k(\nu'', j'')$ in Zustand $i(\nu', j')$ ab, welche sich aus dem Dipolmatrixelement, dem Franck-Condon- und dem Hönl-London-Faktor zusammensetzt. Da die Intensitäten der emittierten Strahlung natürlich wieder von der Besetzungsdichte der Niveaus abhängen, ist das emittierte Spektrum temperaturabhängig. Man kann daher mit Hilfe der Boltzmann-Plot-Technik aus dem vorherigen Kapitel die Temperatur bestimmen. Eine andere Möglichkeit ist es, das Molekülspektrum für verschiedene Temperaturen zu simulieren und mit dem gemessenen Spektrum zu vergleichen. Ein Code, der dieses Verfahren nutzt, wurde am IPF in einer früheren Arbeit für den Übergang aus dem angeregten Zustand $A^2\Sigma$ in das Grundniveau $X^2\Pi$ des OH-Radikals entwickelt [22, 23]. Die dazu notwendigen Konstanten finden sich in [24].

Abb. 2.11 zeigt das simulierte Spektrum dieses Übergangs für sechs verschiedene Temperaturen zwischen 1000 und 6000 K. Man erkennt, dass die Intensitäten der Bandenköpfe bei 306,4 nm und 306,8 nm relativ zur Intensität des Bandenkopfs bei 309 nm mit zunehmender Temperatur steigt.

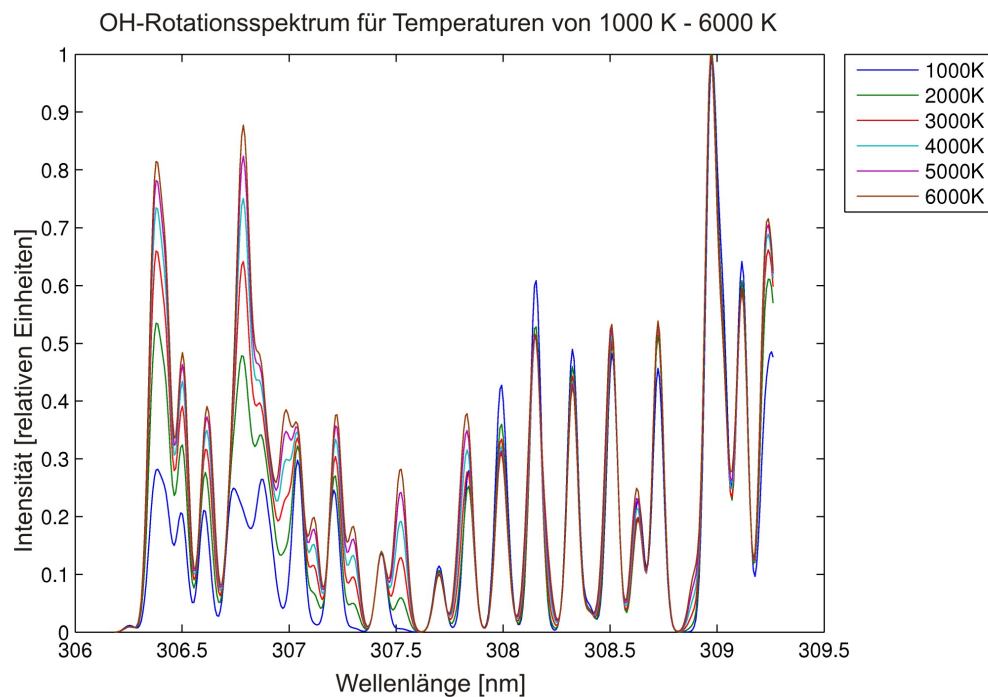


Abbildung 2.11: Berechnetes OH-Rotationsspektrum für verschiedene Temperaturen nach Faltung mit einem Apparateprofil mit $\Delta\lambda = 0,08$ nm aus [25]. Alle Spektren sind auf das Intensitätsmaximum bei 309 nm normiert. An den beiden Bandenköpfe bei 306,4 nm und 306,8 nm lässt sich die Temperaturabhängigkeit dieses Rotationsspektrums gut erkennen.

Kapitel 3

Beschreibung des Mikrowellenplasmabrenners

3.1 Entwicklungsgeschichte

Die Zündung eines Atmosphärendruckplasmas stellt eine große Herausforderung dar. Da die mittlere freie Weglänge für Elektronen sehr klein ist, müssen sie in entsprechend kurzer Zeit Energie aufnehmen, um letztlich einen Ionisationsstoß machen zu können. Hierfür werden sehr hohe elektrische Felder benötigt. Die Durchschlagsfestigkeit von Luft beträgt ca. 2–6 MV/m und ist abhängig von der Luftfeuchtigkeit [26] und der Anregungsfrequenz des elektrischen Feldes [27]. Tendero et al. liefern einen Überblick über Plasmaquellen für den Atmosphärendruckbetrieb und unterteilen in DC-, RF- und Mikrowellenquellen [28]. Sie zeigen, dass DC- und RF-Quellen zwar am besten in industrielle Prozesse integriert sind, die mikrowellenbasierten Systeme aber den größten Anwendungsbereich besitzen. Mögliche Anwendungen sind z. B. die Nachbehandlung von kritischen Abgasen, die Plasmachemie sowie die Aktivierung und Reinigung von Materialien [29, 30, 31, 32, 33]. Um diese Feldstärken mit Hilfe von typischen Mikrowellengeneratoren mit Leistungen von einigen kW zu erreichen, wird entweder ein resonantes System benötigt oder die Zündung erfolgt mit einer Zündhilfe. Dies könnte z. B. eine metallische Spitze sein, welche in die Mikrowellenübertragungsleitung eingebracht wird. Ein typischer Aufbau für Mikrowellenplasmaquellen für den Atmosphärendruckbetrieb ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Als Mikrowellenquelle wird typischerweise ein Magnetron benutzt, da es verhältnismäßig günstig produziert werden kann und gleichzeitig Leistungen von einigen kW liefert. Da ein Magnetron die Mikrowelle über einen elektrischen Resonator erzeugt, muss verhindert werden, dass z. B. am Plasma reflektierte Mikrowellen in die

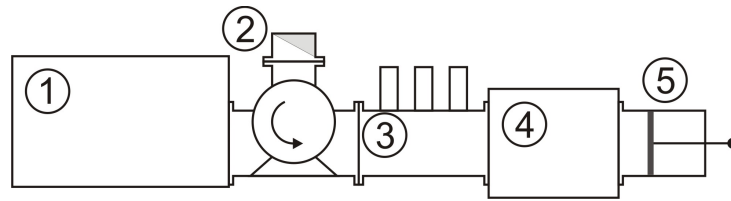


Abbildung 3.1: Typischer Aufbau für Mikrowellenplasmaquellen für den Atmosphärendruckbetrieb bestehend aus einem Magnetron (1), gefolgt von einem Isolator bestehend aus einem Zirkulator und einem Mikrowellenabsorber (2), welcher das Magnetron vor reflektierte Leistung schützt, einem 3-Stift-Tuner (3) zur Impedanzanpassung sowie der Plasmaquelle (4) und einem Abstimmeelement (5).

Quelle zurück laufen und diese zerstören. Dies gewährleistet ein Zirkulator, welche die reflektierte Leistung in einer Wasserlast absorbiert und demnach als Isolator arbeitet. Ein 3-Stift-Tuner dient der Anpassung des Wellenwiderstands der Übertragungsleitung an den der Plasmaquelle. Dazu werden gezielt metallische Stifte in den Hohlleiter eingeführt und durch Mehrfachreflexionen an diesen Stiften die Vorwärtsleistung optimiert.

Bestehende koaxiale Resonatoranordnungen, wie der TIA („torche à injection axiale“ siehe Abb. 3.2a)), zünden zwar selbständig am koaxialen Innenleiter, aber aufgrund ihrer Anordnung wird das Plasma stets nur in einem kleinen Volumen (einige mm^3) am Ende des koaxialen Innenleiters erzeugt [34, 35]. Da das System über einen Hohlleiter mit Leistungen bis zu einigen kW gespeist werden kann, ergeben sich daher aber relativ hohe Elektronendichten. Über einen Kurzschlusschieber im Hohlleiter lässt sich die Kopplung von Hohlleiter- und Koaxialmode optimieren. Die Frequenz des Koaxialresonator wird über einen weiteren Kurzschlusschieber im unteren Teil der Anordnung variiert. Die Gaszuführung erfolgt in der Regel durch den Innenleiter.

Eine ebenfalls resonante Anordnung ist die in Abb. 3.2b) dargestellte Mikrowellenplasmaquelle [36, 37, 38]. Ein Zylinderresonator befindet sich hier unterhalb des Hohlleiters und ist lediglich durch eine kleine Öffnung an die Hohlleitermode angekoppelt. Die Abstimmung erfolgt ebenfalls durch einen Kurzschlusschieber im Hohlleiter. Aufgrund der hohen Güte zündet das Plasma selbständig im unteren Teil der Quelle innerhalb eines Quarzrohres, jedoch wird durch das Plasma im Resonator dessen Resonanzfrequenz verstimmt, wodurch keine weitere Energie dem Plasma zugeführt werden kann. Die Quelle kann demnach nur gepulst betrieben werden. Um das Plasma zu stabilisieren und von dem Quarzglas fern zu halten, wird das Gas mit einem starken Drall eingeleitet. In der Anordnung von A. Pott ist der Ausgang dieses Quarzrohres verschlossen, so dass es zu einer Umkehrströmung

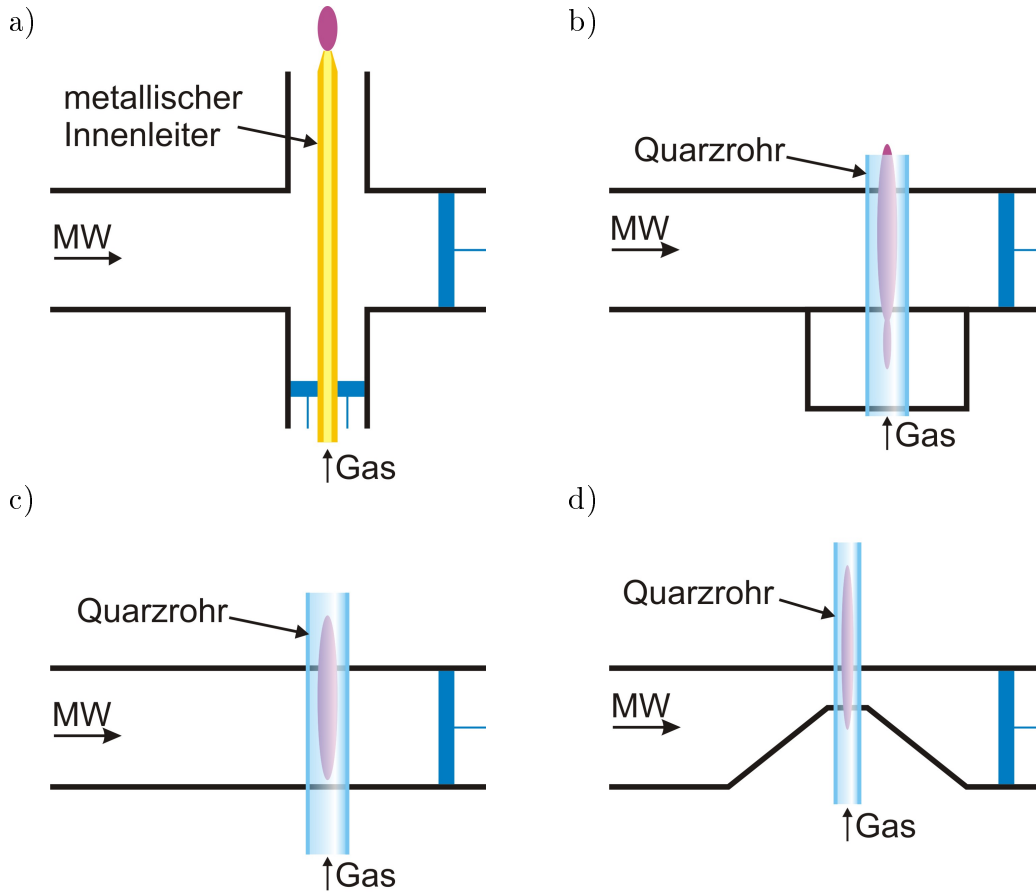


Abbildung 3.2: Verschiedene existierende Brennerkonfigurationen aus der Literatur [28]. Alle Quellen werden von links mit Mikrowellen gespeist. In blau sind die Kurzschlussblätter eingezeichnet über die die Anpassung verbessert wird. Abb. a) zeigt die koaxiale Brenneranordnung TIA („torche à injection axiale“). Der Zylinderresonator unterhalb des Hohlleiters der Konfiguration b) gewährleistet die gepulste Zündung eines Plasmas innerhalb eines Quarzrohres. Der „Microwave Plasma Torch“ c) und der Surfaguide d) ermöglichen den cw-Betrieb von großvolumigen Plasmen, zünden jedoch nicht selbständig.

kommt (Vortex) und das Plasmagas den Plasmabrenner am Eingang durch ein zweites kleineres Rohr verlässt [37].

Eine weitere existierende Anordnung ergibt sich, indem ein mikrowellentransparentes Rohr, welches das Plasma einschließt, (z. B. Glas oder Keramik) senkrecht durch den Hohlleiter geführt wird (Abb. 3.2c)). Demzufolge kann das Plasma auf der gesamten Hohlleiterhöhe gespeist werden und es bilden sich Plasmen mit größeren Volumina aus. Über einen Kurzschlusschieber kann die elektrische Feldstärke im Rohr maximiert werden. Jedoch zündet aufgrund der im Hohlleiter typischen Feldstärken das Plasma in dieser Konfiguration nicht selbständig. Eine Weiterentwicklung ist das in Abb. 3.2d) gezeigte Surfaguide [39, 31]. Hierbei wird über einen zusammenlaufenden Hohlleiter die Feldstärke zusätzlich erhöht und es kann durch geeignete Dimensionierung des Kopplungsstücks in der Mitte des Tapers eine Oberflächenwelle zwischen Plasma und Quarzrohr angeregt werden, wodurch sich das Plasma axial verlängert [40]. Doch auch in dieser Quelle zündet das Plasma nicht selbständig.

	T_e [10^3 K]	T_{gas} [10^3 K]	n_e [10^{20}m^{-3}]	Leistung [kW]	Gas	Gasfluss
TIA	13–14	2,4–2,9	≈ 10	0,2–2	He	2–6 slm
MPT	16–18	3,0–3,5	≈ 1 –10	0,1–1	Ar	<1 slm
Baeva et al.	7	7	$\approx 0,1$	0,8	N ₂	30 slm

Tabelle 3.1: Die Tabelle zeigt typische Plasmaparameter von einigen Mikrowellenplasmabrennern bei Atmosphärendruck [28].

In Tab. 3.1 sind die spektroskopisch bestimmten Plasmaparameter der verschiedenen Plasmabrenner dargestellt. Alle gezeigten Plasmaquellen haben Nachteile für den industriellen Einsatz, was ein Grund dafür sein kann, warum bisher DC- und RF-Quellen den Markt dominieren. Entweder sind die Plasmavolumina recht klein, die Quellen arbeiten nicht im cw-Betrieb oder sie müssen extern gezündet werden.

Die am IPF entwickelte Plasmaquelle hat diese Nachteile nicht [41, 33, 42, 43, 22]. Sie kombiniert die Vorteile einer koaxialen Anordnung, entsprechend dem TIA (Abb. 3.2a), mit denen einer direkten Heizung des Plasmas im Hohlleiter. Anstelle des Kurzschlusschiebers im Hohlleiter wird ein abgestimmter Zylinderresonator direkt an den Hohlleiter adaptiert. In dessen Mitte befindet sich ein Quarzrohr, welches das Plasma einschließt. Auf der Achse des Zylinders unterhalb des Hohlleiters befindet sich eine koaxiale Anordnung bestehend aus einem metallischen Zylinder und einem Innenleiter (siehe Abb. 3.3). Die Spitze des Innenleiters ragt dabei nur wenige mm in den

Zylinderresonator hinein, wodurch eine schmalbandige Ankopplung gewährleistet wird. Daher besitzt der koaxiale Resonator eine sehr hohe Güte und ermöglicht die Zündung eines Plasmas in Luft bei Atmosphärendruck. Der Zylinderresonator hingegen ist breitbandig an die Hohlleitermode angekoppelt und ermöglicht es nahezu die gesamte Mikrowellenleistung im Plasma zu deponieren. Die Gaszuführung wird zum einen wie bei dem TIA durch den Innenleiter gewährleistet, zum anderen wurde die Idee von Baeva et al. [38] aufgegriffen und eine Drallströmung in den koaxialen Resonator integriert. Diese Strömung wird durch mehrere tangentielle Gaseinlässe erreicht. Wie angesprochen resultiert daraus eine Stabilisierung des Plasmas auf der Achse des Quarzrohres. Andererseits wird das Quarzrohr vor dem heißen Plasma geschützt.

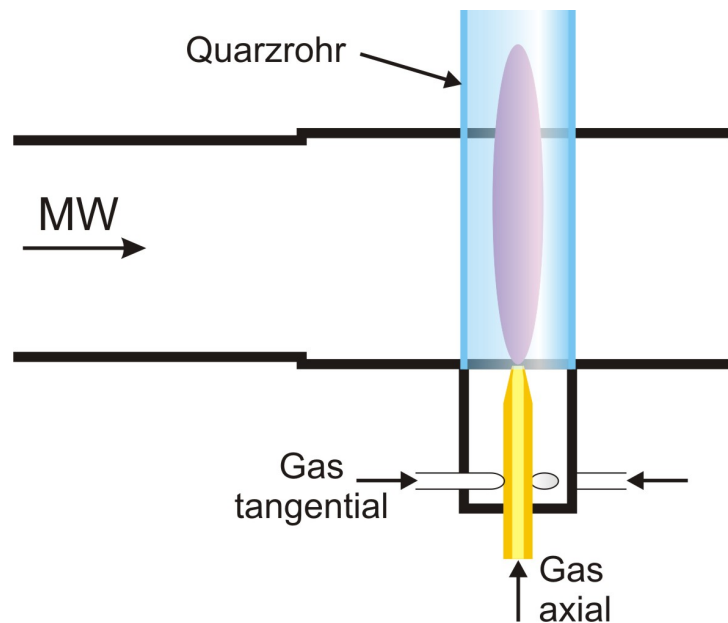


Abbildung 3.3: Skizze des Plasmabrennerprinzips vom IPF. Ein auf die Magnetronfrequenz abgestimmter Zylinderresonator ist direkt an den Hohlleiter adaptiert. Auf der Achse des Zylinders befindet sich ein Quarzrohr, in welchem das Plasma eingeschlossen ist. Unterhalb befindet sich ein koaxialer Resonator, der mit sehr hoher Güte für die Zündung sorgt.

Für die vorliegende Arbeit wurde die Skalierung des Plasmabrenners im Rahmen einer Diplomarbeit untersucht [25]. Das bestehende System bei der bekanntesten ISM-Frequenz von 2,45 GHz wurde auf die ebenfalls industriell genutzte Frequenz von 915 MHz hochskaliert, um den Leistungs- und Anwendungsbereich zu erweitern. Die Ergebnisse der Skalierung werden in diesem Kapitel zusammengefasst.

3.2 Numerische Simulation der realen Geometrie

Ohne das Quarzrohr und ohne Plasma lässt sich der Zylinderresonator (Höhe h und Radius R) analytisch lösen und skaliert linear mit der Wellenlänge der Mikrowelle [44]. Für den Wechsel von 2,45 GHz auf 915 MHz bedeutet dies einen Skalierungsfaktor von $f = \frac{2,45}{0,915} \approx 2,7$ und für die Steigerung des Volumens einen Faktor von $f^3 \approx 20$. Da eine analytische Berechnung des realen Brenners mit der Kopplung von Zylinder- und Koaxialresonator nicht mehr möglich ist, wurde die auf Hochfrequenz-Systeme spezialisierte, kommerzielle Software CST Microwave Studio[®] verwendet. Diese Finite-Elemente-Software löst die integralen Maxwell-Gleichungen auf einem kubischen Rechengitter. Je nach Problemstellung kommen verschiedene Lösungsverfahren zum Einsatz. Die Resonanzfrequenzen und Feldverteilungen von resonanten Strukturen und Filter lassen sich sehr schnell mit Hilfe des Eigenmoden-Lösungsverfahrens berechnen.

Die Geometrie des Simulationsmodells für die Eigenmodenanalyse ist in Abb. 3.4 gezeigt. Von rechts wird später der Rechteckhohlleiter angeschlossen. Wichtigste Bestandteile sind der zylinderförmige Resonator sowie ein koaxialer Resonator, der sich auf der Achse unterhalb des Zylinders befindet. In der Mitte des Zylinders steht ein Quarzrohr, in welchem das Plasma eingeschlossen wird. Der Innenleiter der koaxialen Anordnung soll im späteren Aufbau beweglich ausgelegt werden und eine Frequenzanpassung des Plasmabrenners durch die veränderliche Innenleiterlänge ermöglichen.

Neben diesem Parameter (h_{Spitze}) haben der Durchmesser des Resonators d_{res} , die Tiefe h_{coax} des Koaxialteils und die Dimension des Quarzrohrs Auswirkung auf das Frequenzverhalten des Brenners. Abbildung 3.5a) zeigt die Resonanzwellenlänge der ersten zwei Eigenmoden des Resonators bei Variation von d_{res} . Vergrößert man den Durchmesser des Zylinderresonators, so vergrößert sich die Wellenlänge der ersten Mode linear. Für die Resonanzfrequenz gilt $f_{res} \propto 1/d_{res}$. Die Frequenz der zweiten Mode bleibt bei der Vergrößerung von d_{res} konstant, weshalb sie dem koaxialen Resonator zugeschrieben werden kann. Bei einem Durchmesser von ca. 225 mm ist der Zylinderresonator auf die Magnetronfrequenz von 915 MHz ($\cong 32,8$ cm) abgestimmt. Verglichen mit $D \approx 0,766\lambda = 251$ mm aus der analytischen Lösung des Zylinderresonators ist der reale Resonator etwas kleiner, was in erster Linie an dem 5 mm starken Quarzrohr mit einem Brechungsindex von $n > 1$, liegt, wodurch der Resonator für die Mikrowelle größer erscheint.

Verändert man den Parameter h_{coax} , so stellt man ein umgekehrtes Verhalten fest (siehe Abb. 3.5b)). Die Zylindermode bleibt nahezu unbeeinflusst,

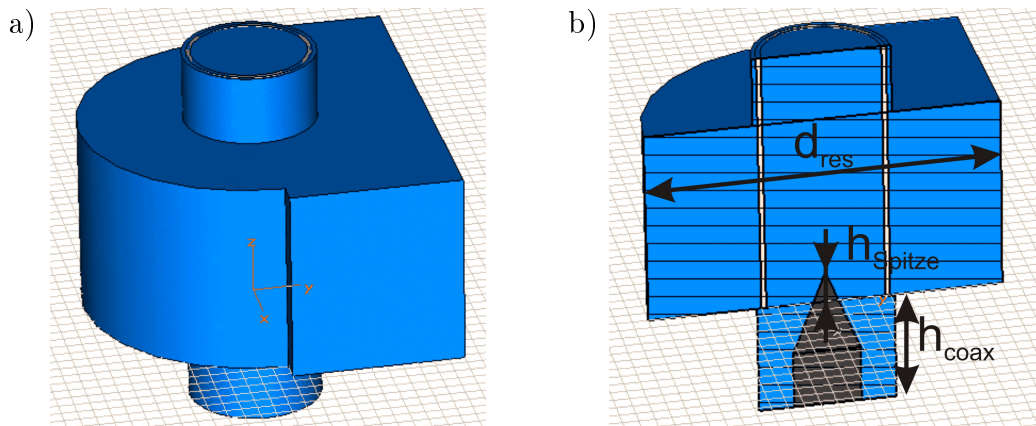


Abbildung 3.4: Darstellung a) des Modells und b) dessen Querschnitt, welches für die Eigenmodenanalyse mit CST Microwave Studio[®] benutzt wurde. Die blaue Farbe kennzeichnet ein Vakuum, welches von perfekt leitendem Material umgeben ist. Hauptbestandteile sind der zylinderförmige Resonator auf dessen Achse das Plasma nach der Zündung in einem Quarzrohr brennt, sowie der koaxiale Resonator darunter.

jedoch zeigt die Koaxialmode diesmal eine $1/h_{coax}$ -Abhängigkeit. Die optimale Tiefe des Koaxialteils liegt nahe bei einem Viertel der Wellenlänge (ca. 80 mm). Es handelt sich also um einen koaxialen $\lambda/4$ -Resonator, welcher über die Spitze als Antenne angeregt wird. Über die zwei bisher simulierten Parameter lassen sich die beiden Resonatoren optimal aufeinander abstimmen.

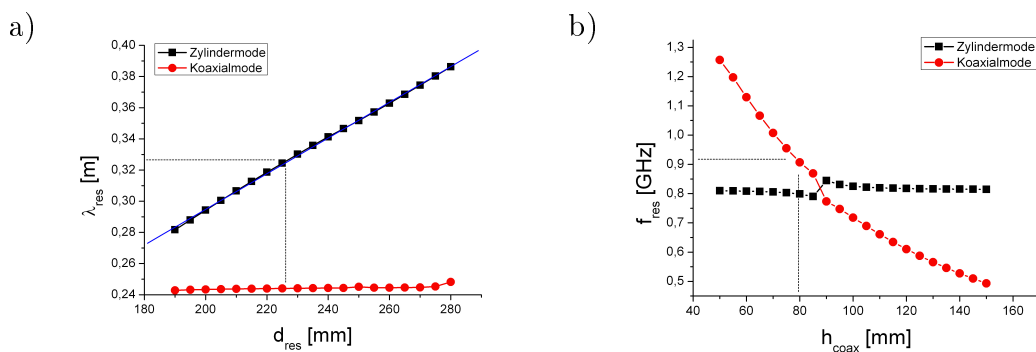


Abbildung 3.5: a) Resonanzwellenlänge der ersten beiden Moden bei Variation des Parameters d_{res} und b) Resonanzfrequenz der ersten beiden Moden bei Variation des Parameters h_{coax} .

Mikrowellenquellen haben jedoch immer einen leistungsabhängigen Frequenzverlauf und verschiedene Quellen haben zudem aufgrund von Fertigungstoleranzen eine leicht unterschiedliche Ausgangsfrequenz. Dadurch wird

eine Anpassung des Brenners auf die Mikrowellenquelle nötig. Dies lässt sich durch Variation der Spitzenposition erreichen, was in Abb. 3.6 zu sehen ist. Wird die Spitze in den Zylinderresonator hinein gefahren verringert sich die Resonanzfrequenz des Koaxialresonators. Die Zylindermode bleibt hiervon wieder nahezu unbeeinflusst.

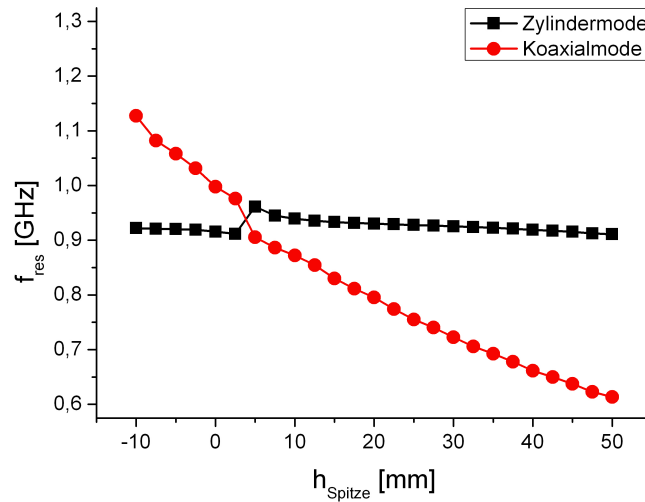


Abbildung 3.6: Resonanzfrequenz der ersten beiden Moden bei Variation des Parameters h_{Spitze} . Über diesen Parameter lässt sich der koaxiale Resonator später auf die exakte Magnetronfrequenz abstimmen.

Neben der Resonanzfrequenz wurde auch die Feldverteilung im Brenner berechnet.

In Abb. 3.7 ist, von oben nach unten, der Absolutbetrag, die z -Komponente und die radiale Komponente des elektrischen Feldes dargestellt. Links ist die Mode des Zylinderresonators zu sehen. Das elektrische Feld füllt nahezu homogen das Quarzrohr aus. Die Orientierung des Feldes in Richtung der z -Achse entspricht der Orientierung der Grundmode des Hohlleiters wodurch eine gute Ankopplung gewährleistet ist. Ein nennenswerter Radialanteil existiert lediglich im Bereich der Spitze. Das Feldmaximum der Koaxialmode, rechts dargestellt, befindet sich an der Spitze. Außerdem sieht man einen großen radialen Anteil im Bereich des $\lambda/4$ -Resonators. Die maximal auftretenden Feldstärken sind hier außerdem um ca. einen Faktor 2 größer als die der Zylindermode. Daraus lässt sich schließen, dass die Zündung des Plasmas im unteren Bereich um die Spitze beginnt. Da jedoch die Hohlleitermode besser an die Zylindermode ankoppeln kann, sollte das Plasma nach der Zündung

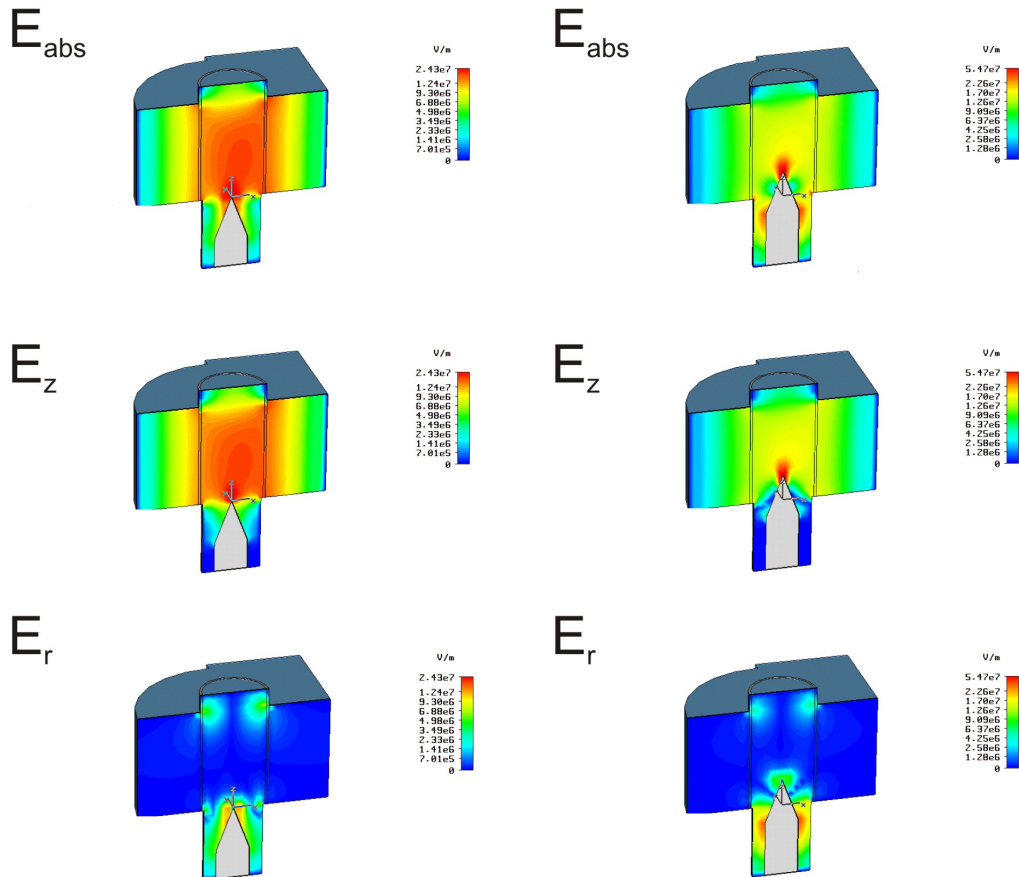


Abbildung 3.7: Darstellung der Feldverteilung in der Zylindermode (links) und in der Koaxialmode (rechts). Oben ist das absolute Feld dargestellt, in der Mitte nur die z -Komponente des elektrischen Feldes und unten nur der radiale Anteil.

auch in diese umspringen.

Innerhalb des Eigenmoden-Lösungsverfahrens werden keine Verluste berücksichtigt, und so kann die absolute Feldstärke nicht berechnet werden. Dies gelingt mit dem Zeit-Domain-Lösungsverfahren, welches aber deutlich längere Rechenzeiten benötigt. Für diese Verfahren wird ein breitbandiges Signal (stets 1 W) über einen Port eingekoppelt und die Propagation dieses Signals durch eine gegebene Struktur (zu gegebenenfalls weiteren Ports) berechnet. Über den reflektierten Anteil des Signals definiert sich der S_{11} -Parameter, welcher ebenfalls zur Ermittlung von Resonanzfrequenzen dienen kann. Außerdem lassen sich mit diesem Verfahren absolute Feldstärken angeben sowie verlustbehaftete Materialien einbinden.

Die linear hochskalierte Brennergeometrie liefert ein maximales E-Feld an der Spitze von 14,5 kV/m bei 1 W eingespeister Leistung [25]. Da die Leistung proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke ist, berechnet sich die benötigte Leistung für die minimale Zündfeldstärke von Luft zu ca. 19 kW. Durch Optimierung des koaxialen Resonators konnte die berechnete Feldstärke nochmals fast verdoppelt werden, wodurch eine Zündung bei bereits 5 kW möglich ist.

3.3 Aufbau des Plasmabrenners

Auf Basis der Simulationsergebnisse wurde der Mikrowellen-Plasmabrenner gefertigt und aufgebaut. Abbildung 3.8a) zeigt den Blick in den Resonator des Plasmabrenners von der dem Hohlleiter zugewandten Seite fotografiert. Man erkennt deutlich die aus Messing gefertigte Spitze des koaxialen Innenleiters, welche einige mm in den Zylinderresonator hineinsteht. Das Quarzrohr mit einem Außendurchmesser von 80 mm ragt weit über den Plasmabrenner hinaus und dient als Reaktionsgefäß für verschiedene Anwendungen. In Abb. 3.8b) ist das erste Plasma zu sehen, welches gezündet wurde. Um eine Mikrowellenabstrahlung vom Plasma zu verhindern, ist eine Abschirmung aus Lochblech oberhalb des Resonators angebracht. Da 915 MHz in Deutschland keine freie ISM-Frequenz ist, muss eine Abstrahlung der Mikrowelle, auch unterhalb des zulässigen Grenzwerts für Hochfrequenzanlagen, verhindert werden. Diese Frequenz wird u. a. im D-Netz der Mobiltelefonie verwendet. In den Brenner sind drei Spektroskopiezugänge eingebaut, wovon einer im unteren Teil des Fotos zu sehen ist. Die Länge des Plasmas beträgt bis zu 1 m und füllt damit einen Großteil des Quarzrohres aus. Die reale Geometrie zündet sogar noch bei einer etwas geringeren Leistung als die berechneten 5 kW, wenn der Wellenwiderstand des Plasmabrenners über den 3-Stift-Tuner angepasst wird. Mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera wurde das Zündverhalten

untersucht und es konnte gezeigt werden, dass das Plasma, wie berechnet, an der Spitze des koaxialen Innenleiters zündet und sich von dieser nach ca. 100 ms löst. Nach ca. 1500 ms hat sich das Plasma dann in der Zylindermode stabilisiert, wodurch in Folge nahezu das gesamte Quarzrohr ausgefüllt wird [25]. In Abb. 3.9 sind Einzelbilder dieser Aufnahme dargestellt. Da das Plas-

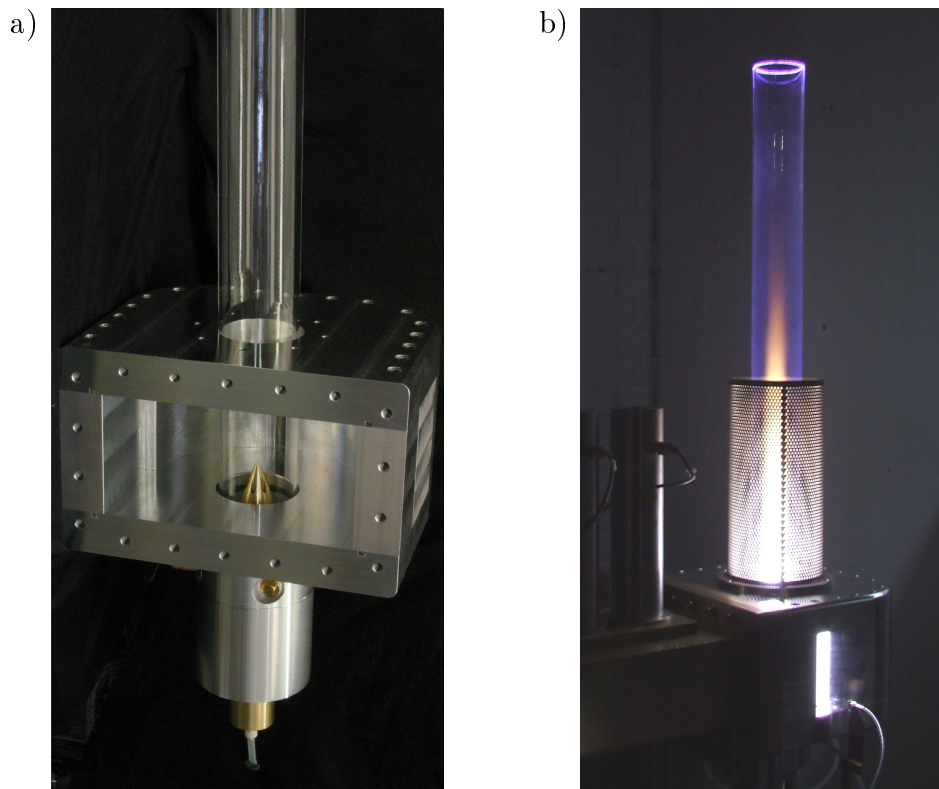


Abbildung 3.8: a) Foto des Plasmabrenners von der Hohlleiterseite aus. Im Boden ist die Öffnung des Koaxialresonators sowie dessen Innenleiterspitze zu erkennen. b) Foto des ersten Plasmas bei einer deponierten Leistung von ca. 5 kW. Man erkennt die Spektroskopiezugänge im Bereich des Resonators.

ma im Resonator dessen Resonanzverhalten verändert, muss die Impedanz im Betrieb erneut über den 3-Stift-Tuner angepasst werden, wodurch dann nahezu die gesamte Leistung im Plasma deponiert werden kann.

Die Betriebsparameter der Plasmaquelle skalieren nach den berechneten Faktoren gemäß Tabelle 3.2. Einzig die maximale deponierbare Mikrowellenleistung weicht im ersten Aufbau stark vom erwarteten Wert ab, da die Temperaturbelastung der Messingspitze ab ca. 7,5 kW für den Dauerbetrieb zu hoch ist. Die akzeptable Leistung entspräche aber nur ca. 400 W bei 2,45 GHz, was deutlich unterhalb der maximal getesteten Leistung von 3 kW liegt. Um

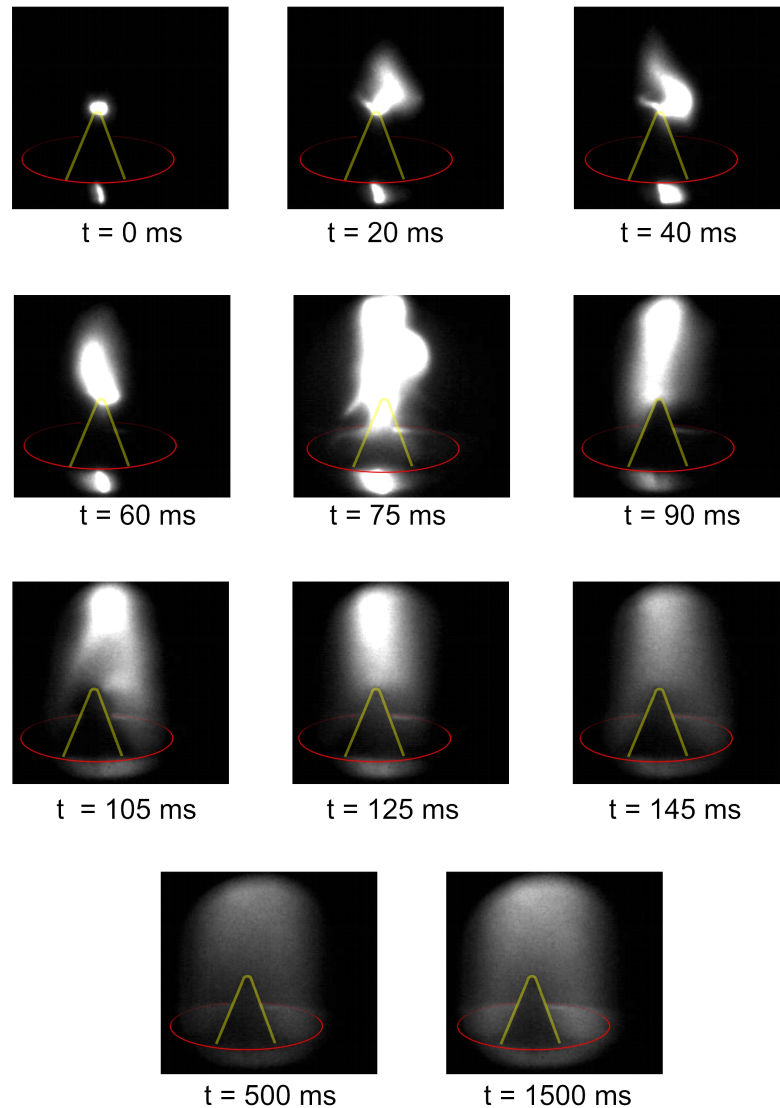


Abbildung 3.9: Einzelbilder einer Hochgeschwindigkeitsaufnahme des Zündvorgangs [25]. Zur besseren Übersicht wurde die Kontour der Spitze in gelb und die Öffnung des coaxialen Resonators in rot nachgezeichnet. Wie berechnet, zündet das Plasma an der Spitze des coaxialen Innenleiters, da dort die größte Feldstärke auftritt. Nach ca. 100 ms löst sich das Plasma von der Spitze und stabilisiert sich nach ca. 1500 ms in der Zylindermode.

Parameter	Skalierungsfaktor		
	linear=2,7	quadratisch=7,3	kubisch=19,7
Plasmadurchmesser	×		
Gasfluss		×	
Plasmavolumen			×
Mikrowellenleistung			×

Tabelle 3.2: Die Tabelle zeigt die rechnerisch ermittelten Skalierungsfaktoren der Betriebsparameter des Plasmabrenners von einer Betriebsfrequenz von 2,45 GHz auf 915 MHz.

den Plasmabrenner mit der zur Verfügung stehende Leistung von 30 kW zu betreiben, kann der Innenleiter im Betrieb in den Koaxialresonator zurückgedreht werden. Eine Alternative wäre die Verwendung von einem temperaturstabilerem Material wie beispielsweise Wolfram für die Spitze.

3.4 Charakterisierung des Plasmas

Durch spektroskopische Messungen soll gezeigt werden, welche Auswirkung die Frequenz des hochskalierten Brenners auf das Verhalten des Plasmas hat. Da der Vergleich einer gemessenen charakteristischen Molekülbande des OH-Radikals bei 310 nm mit simulierten Spektren dieser Bande die Anregungstemperatur der Rotationszustände des Gases liefert (siehe Kap. 2.2.2), wurde ein durch Wasserdampfbeimengung angefeuchtetes Luftplasma untersucht. Durch die große Anzahl an Molekülstößen im Atmosphärendruckplasma kann davon ausgegangen werden, dass diese Temperatur und die Gastemperatur identisch sind [45]. Für die Messungen wurde der hochauflösende Monochromator "SpectraPro 750" der Fa. Acton mit einer fokalen Länge von 750 mm und einem Reflexionsgitter mit 1800 Strichen/mm in Kombination mit einer zweidimensionalen ICCD-Kamera der Fa. Roper Scientific mit $1300 \cdot 1030$ Pixeln benutzt. Über eine Optik wurde die Plasmaflamme auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet.

Da im Bereich um 310 nm auch viele Stickoxidbanden liegen, muss zunächst das OH-Signal separiert werden. Hierfür wurde vom gemessenen Spektrum ein Spektrum eines Luftplasmas ohne Feuchtigkeit subtrahiert. In Abbildung 3.10 ist die gemessene axial und radial aufgelöste Temperatur für drei verschiedene Mikrowellenleistungen zwischen 2,5 und 7,5 kW gezeigt. Der Gasfluss betrug 100 slm und wurde über ein Rotameter der Fa. TurboWerk GmbH geregelt. Der unzugängliche Bereich zwischen 120 und 180 mm resultiert von der oberen Abdeckung des Resonators. Im Plasmakern wer-

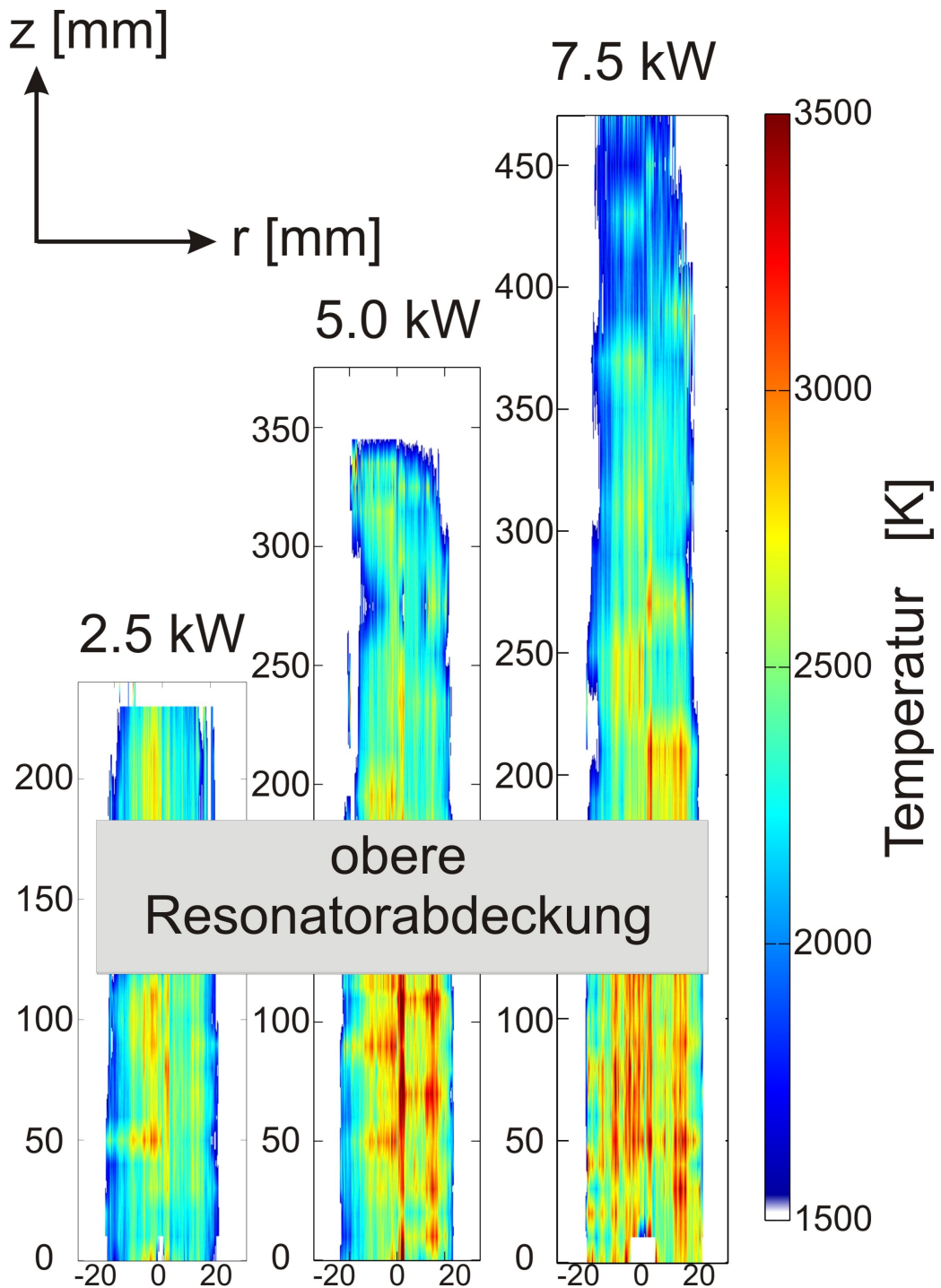


Abbildung 3.10: Temperaturprofil der Plasmaflamme für verschiedene Leistungen [46]. Deutlich zu sehen ist der heiße Kern der Flamme und die Ausdehnung des Plasmas bei Erhöhung der Leistung.

den Temperaturen von maximal 3500 K erreicht. Mit zunehmender Leistung steigt diese Temperatur nur leicht, jedoch verbreitert sich das Temperaturprofil und die Plasmaflamme wird deutlich länger. Speziell bei der 5 kW-Messung zeigt sich die Mikrowellenankopplung durch den Hohlleiter. Auf der rechten Seite ist deutlich eine Temperaturerhöhung sichtbar.

Die gemessene Temperatur ist nahezu identisch mit den Messungen am 2,45 GHz-System [41]. Unabhängig vom Gasfluss und der eingekoppelten Mikrowellenleistung wurde dort eine Kerntemperatur von 3000 bis 3500 K ermittelt. Da die Gasteilchen ihre Temperatur nur über Stöße mit den Elektronen mit der Stoßfrequenz nach Gl. 2.18 erreichen und angenommen werden kann, dass die Elektronentemperatur nur leicht variiert, muss die Elektronendichte in den beiden Entladungen annähernd gleich sein. Gemäß der Zustandsgleichung für ideale Gas $n = p/(k_B T)$ ist auch die Neutralgasdichte in beiden Systemen gleich groß. Die Stoßfrequenz $\nu_{eA} \approx n \bar{v}_e \bar{\sigma}_{eA} >$ für Stöße von Elektronen mit den Neutralteilchen ist in erster Linie von n und T_e abhängig und demnach sollte auch ν_{eA} für beide Systeme sehr ähnlich sein. Das Verhältnis aus dieser Stoßfrequenz mit der Anregungsfrequenz ω bestimmt letztlich die Leistungsabsorption P_W der Mikrowelle durch die Elektronen und wird maximal für $\omega = \nu_{eA}$ (siehe Kap. 2.1.2). Mit der Elektronendichte und Stoßfrequenz aus Ref. [41] lässt sich P_W über die Frequenz auftragen, siehe Abb. 3.11. Man erkennt, dass die von den Elektronen absorbierte Leistung für beide Frequenzen nahezu identisch ist, auch wenn die 915 MHz-Entladung deutlich weiter von der theoretisch optimalen Einkopplung $\omega = \nu_{eA}$ entfernt ist. Grund hierfür ist das größere Verhältnis aus Elektronendichte zu Cutoff-Dichte bei 915 MHz, welches linear in die Leistungsabsorption nach Gl. 2.13 eingeht. Dadurch beträgt der Unterschied nur 8%.

Dass sich die Gastemperatur unabhängig von Leistung und Gasfluss einstellt, ist in Ref. [41, 47] mit einer selbstregulierenden Energieeinkopplung erklärt. Verändert sich die Temperatur im Plasma, so ändert sich auch die Dichte, was Auswirkung auf die Stoßfrequenzen ν_{Ae} und ν_{eA} hat, welche sowohl den Energieübertrag von den geheizten Elektronen auf die Schwereteilchen als auch die Effektivität der Energieeinkopplung beeinflussen. Dies wirkt wiederum auf die Temperatur und der Veränderung entgegen, so dass sich unabhängig von äußeren Parametern die maximale Gastemperatur lediglich durch die Gasart bestimmt einstellt. Im stationären Plasmabetrieb muss die durch die Elektronen aufgenommene Leistung gleich der Verlustleistung sein, welche durch Ionisations-, Anregungs- und Transportprozesse bestimmt ist. Für ein Plasma aus Argon und Wasserstoff wurde bei einer Mikrowellenleistung von 5 kW eine maximale Gastemperatur von ca. 7000 K bestimmt. Alleine die Verwendung des anderen Gases führt also zu einer Verdopplung der Temperatur. Diese Gasmischung wird für den Beschichtungsprozess be-

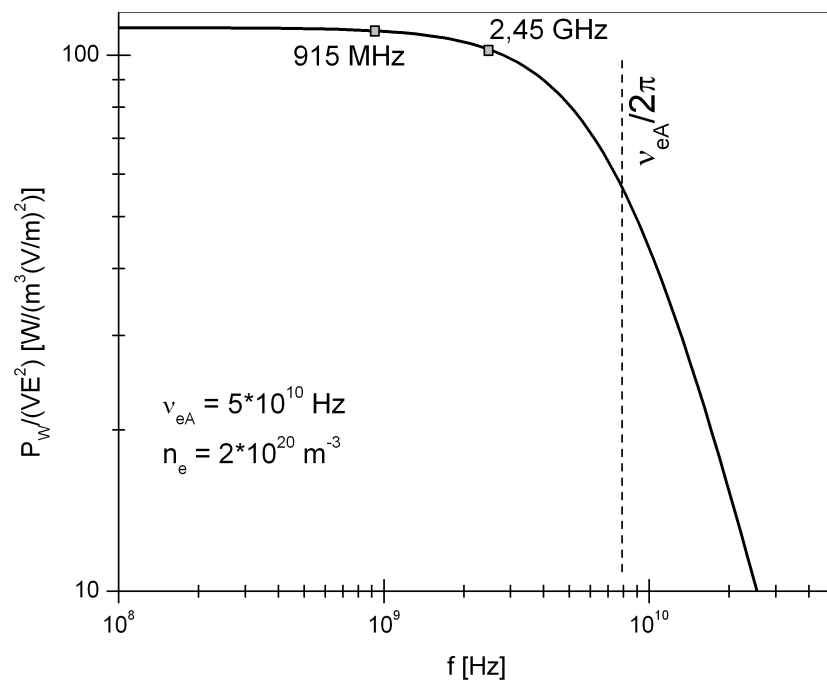


Abbildung 3.11: E-Feld bezogene Wirkleistungsabsorption für das Brennerplasma in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz. Der Vergleich der absorbierten Leistung bei 915 MHz mit 2,45 GHz liefert eine Differenz von nur 8%.

nötigt, um das Silizium zum einen zu verdampfen und zum anderen die Fehlstellen im a-Si:H abzusättigen. Die spektroskopischen Messungen dazu folgen in Kap. 5.

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau

Die im vorigen Kapitel spektroskopisch bestimmte Temperatur reicht aus, um Silizium zu schmelzen und zu verdampfen. Da allerdings der Stickstoff und der Sauerstoff der Luft sich negativ auf die elektrischen Eigenschaften von a-Si:H auswirken, muss die Beschichtung unter Ausschluss von Luft, z. B. in einem Inertgas wie Argon, durchgeführt werden. Argon besitzt für den angestrebten Prozess auch den Vorteil, dass seine atomare Masse (40 u) ungefähr der des Siliziums (28 u) entspricht und somit bei einem elastischen Stoß zwischen den Atomen ein großer Energieanteil übertragen werden kann. Das Plasmabrennersystem wird deshalb an einer Vakuumkammer betrieben. Diese Maßnahme ermöglicht es, Prozessgase wie H_2 zu verwenden, welches mit Luft in einem weiten Mischungsbereich explosiv ist, jedoch für die Passivierung der Defekte im a-Si:H beigemischt werden muss. Das Schema des Aufbaus ist in Abb. 4.1 gezeigt. Des Weiteren wird durch den abgeschlossenen Aufbau verhindert, dass Pulverpartikel in die Atemwege gelangen, was schwere Krankheiten zur Folge haben kann, da das verwendete Pulver zwar ungiftig ist, aber vom menschlichen Organismus nicht abgebaut werden kann und daher in der Lunge verbleibt. Außerdem können feine Siliziumstäube, wie auch poröses Silizium, explosiv sein [48].

Neben dem Sicherheitsaspekt spielt die Vakuumkammer aber auch für den Schichtabscheideprozess eine entscheidende Rolle. Der hierfür notwendige Aufbau sowie Umbau des Plasmabrenners ist in diesem Kapitel beschrieben. Außerdem wird auf die Herausforderung der Pulverförderung eingegangen. In ersten Tests wird zunächst aber gezeigt, dass es mit dem Mikrowellenbrenner überhaupt möglich ist, pulverförmiges Silizium in die Dampfphase zu überführen.

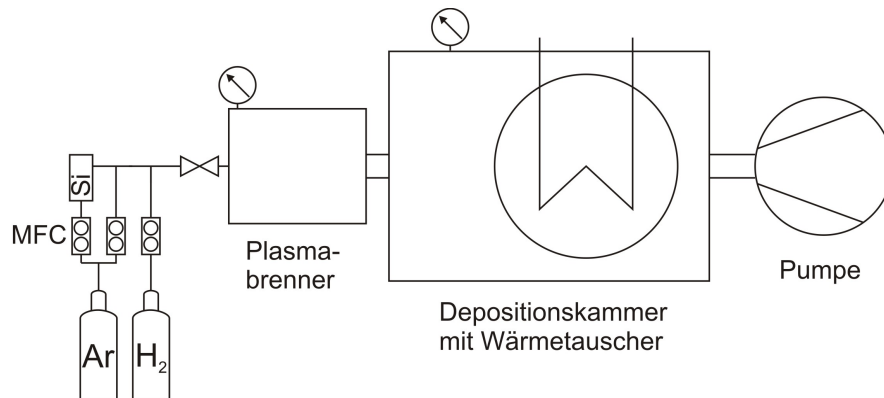


Abbildung 4.1: Schema der Beschichtungsanlage bestehend aus der Gasinstallation, dem Plasmabrenner, einer Depositionskammer sowie der Vakuumpumpe. Die Gasflüsse werden über Massenflussregler (MFCs) gesteuert, wobei ein Teil des Argons als Trägergas für die Siliziumförderung gebraucht wird. Der Gasdruck wird sowohl im Plasmabrenner als auch in der Depositionskammer gemessen. In dieser Kammer befindet sich ein Wärmetauscher, um die Pumpe vor der heißen Abluft zu schützen. Ein Foto der Apparatur findet sich in Abb. 4.6.

4.1 Vorversuche

Für die ersten Beschichtungsversuche wurde der Pulverförderer PF-700 der Fa. Metatherm verwendet, welcher für das thermische Spritzen bzw. das Plasmaspritzen eingesetzt wird. Dieser arbeitet nach dem Prinzip der Scheibenförderung, d. h. dass über eine poloidale Nut in einer Scheibe eine gewisse Menge an Pulver aus einem Reservoir gedreht wird und außerhalb dieses Reservoirs in einen Trägergasstrom eingebracht wird. Die Menge an Pulver die gefördert wird ist dabei nur abhängig von der Drehgeschwindigkeit sowie der Dimensionierung der Nut und nicht vom Füllstand des Reservoirs. Des Weiteren wurde für diese Tests eine bestehende Vakuumkammer mit einem Durchmesser von 50 cm und einer Länge von 120 cm installiert und ein wassergekühlter Adapterflansch für den Anschluss des Brenners konstruiert. Die Wasserkühlung ist notwendig, um die Vakuumdichtungen vor den hohen Temperaturen des Plasmas zu schützen. Da beim Betrieb von Anlagen mit Wasserstoff gewisse Sicherheitsmaßnahmen getroffen werden müssen, wurde im ersten Schritt Stickstoff als Prozess- sowie Trägergas verwendet. Abbildung 4.2a) zeigt das Plasma im Mikrowellenresonator. Hier wurde durch einen der drei Spektroskopiezugänge fotografiert. Von der linken Seite wurden die Siliziumpartikel zentral eingeblasen und von der Rotationsströmung des Prozessgases abgelenkt. Prozessgas und Silizium strömen nach rechts in die Depositionskammer, in der sich die zu beschichtende Probe befindet. Ab-

a)



b)

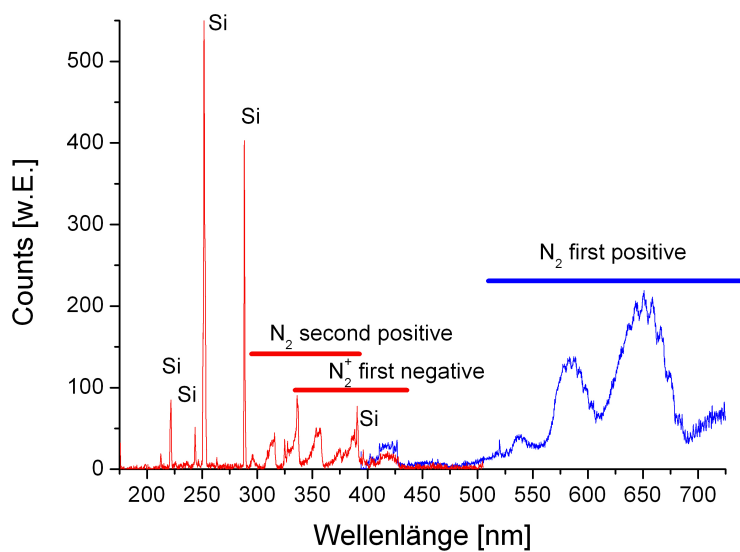


Abbildung 4.2: a) Fotografie eines Stickstoff-Plasmas durch einen der Spektroskopiezugänge des Mikrowellenbrenner. Von links werden Si-Partikel in das Plasma eingeblasen und vom tangentialen Prozessgasstrom geführt. Im Plasma schmelzen die Partikel und werden in die Gasphase überführt.

b) Im Emissionsspektrum dieses Plasmas treten die Si-Atomlinien bei 221, 244, 251, 288 und 391 nm deutlich hervor. Das Auftauchen dieser Linien zeigt, dass zumindest ein Teil der Siliziumpartikel in die Gasphase überführt worden sind. Neben den Atomlinien sind außerdem die Molekülbanden von N_2 sowie N_2^+ zu sehen.

bildung 4.2b) zeigt ein Emissionsspektrum des Plasmas aufgenommen mit Hilfe eines 2-Kanal-Übersichtsspektrometers von Avantes mit starren Gittern und zwei CCD-Zeilen. Die zwei Kanäle decken den Bereich zwischen 175 und 500 nm (rot) sowie zwischen 400 und 725 nm (blau) ab. Im UV-Bereich befinden sich atomare Siliziumlinien u. a. bei 221, 244, 251, 288 und 391 nm [15]. Diese belegen ein Verdampfen des eingeblasenen Pulvermaterials und lassen sich sehr gut zur Prozesskontrolle einsetzen. Neben diesen Linien im UV-Bereich unterhalb von 400 nm finden sich auch Banden des Stickstoffmoleküls und des Stickstoffmoleküls im Spektrum.

Zwar zeigte sich in diesen ersten Tests bereits, dass es möglich ist Pulver mit Hilfe des Mikrowellenplasmabrenners teilweise zu verdampfen, jedoch konnten mit diesem ersten Aufbau keine Schichten mit nennenswerten Schichtdicken abgeschieden werden. Zum einen ist die Effizienz der Verdampfung unzureichend und zum anderen ist das Plasma abhängig vom Gasdruck mehr oder weniger ausgedehnt und liegt am Quarzrohr auf der Seite der Mikrowelleneinkopplung an. Bei sehr hohen Drücken nehmen diese zwei Effekte ab, jedoch wird die dann abgeschiedene Schicht sehr porös und besitzt kaum Haftung zum Substrat. Die Problematik ist, dass man sowohl den Niederdruck für die Abscheidung von qualitativ hochwertigen Schichten braucht, als auch einen hohen Druck für den Verdampfungsprozess benötigt. Die Lösung dieses Problems wird im folgenden Kapitel erläutert.

4.2 Separation des Reaktions- und Depositionsbereichs

Will man atmosphärische Plasmen für die Schichtabscheidung einsetzen, so muss entweder die Dimension des Plasmas sehr klein gewählt werden, um die Entstehung der Schichtbildner am Ort ihrer Abscheidung zu erreichen, oder aber das Prozessgas mit enormen Mengen Inertgas verdünnt werden, sodass Stöße zwischen Schichtbildnern sehr selten werden. Ansonsten stoßen die schichtbildenden Teilchen aus dem Plasma bereits mehrfach vor dem Substrat und gehen dabei Bindungen mit einander ein. Dadurch bilden sich größere Agglomerate, welche auf dem Substrat dann als poröse Schicht ohne nennenswerte Haftung abgeschieden werden. Beide Varianten sind für die kostengünstige und schnelle Abscheidung auf großen Flächen eher ungeeignet. Daher muss die Abscheidung in einem Vakuumbereich durchgeführt werden, bei dem die mittlere freie Weglänge des Schichtbildners (in diesem Fall Si-Atome) von der Größenordnung des Plasmas bzw. des Abstandes zwischen Plasma und Substrat ist. Die mittlere freie Weglänge ist die Strecke zwi-

schen zwei Stößen und demnach der Quotient aus der Geschwindigkeit und der Stoßfrequenz gemäß Gl. 2.18:

$$\lambda = \frac{v}{\nu_{SiSi}} = \frac{1}{n\sigma_{SiSi}}. \quad (4.1)$$

Mit der Zustandsgleichung für ideale Gase und dem gaskinetischen Stoßquerschnitt (Atomdurchmesser $d_{Si} = 220$ pm) ergibt sich aus dieser Gleichung

$$\lambda = \frac{k_B T}{p\pi d_{Si}^2}. \quad (4.2)$$

In Abb. 4.3 ist dieses Verhalten für einige Temperaturen dargestellt. Im Be-

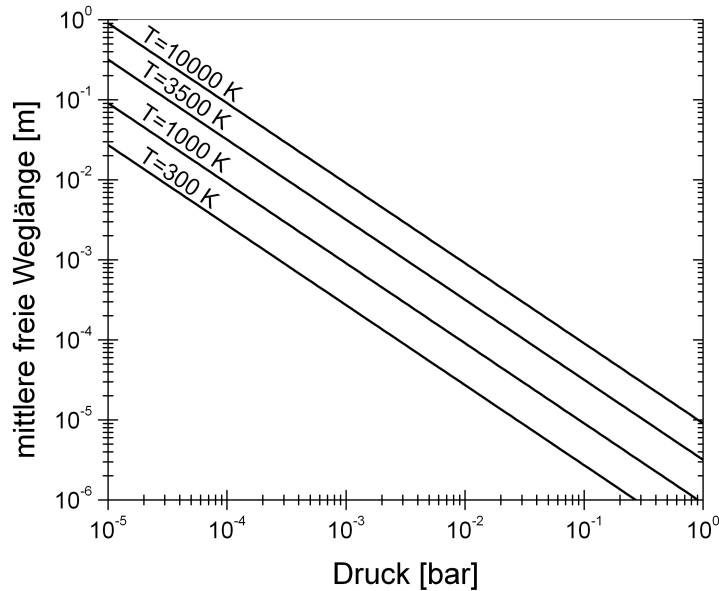


Abbildung 4.3: Mittlere freie Weglänge von Silizium in Abhängigkeit des Gasdrucks für eine Temperatur von 300, 1000, 3500 und 10000 K.

reich 0,1–1 mbar ist der Abstand zwischen zwei Stößen mit einigen mm bis einigen cm recht groß, sodass es bei der Abscheidung zu keiner Agglomeration der Siliziumatome vor dem Substrat kommen kann. Jedoch können bei diesem Druck die Si-Partikel nicht verdampft werden.

Bei Atmosphärendruck hingegen liegt die mittlere freie Weglänge bei einigen μm . Diese kurze freie Weglänge wird benötigt, da der Verdampfungsprozess im Wesentlichen über Stöße der heißen Atome mit den Si-Partikeln

stattfindet und wegen dem geringen Energieübertrag pro Stoß (aufgrund der großen Massendifferenz) deren Anzahl entsprechend hoch sein muss. Daher muss am Ausgang des Plasmabrenners eine Düse mit einer Öffnung von einigen mm installiert werden. Dadurch steigt der Druck im Plasmabrenner bei gleichem Gasfluss um mehrere Größenordnungen an. Das Plasma wird sich durch den höheren Druck einschnüren und nicht am Quarzrohr anliegen. Außerdem wurde der Quarzrohrdurchmesser von 80 mm auf 30 mm reduziert, um die Tangentialgeschwindigkeit im Brenner zu erhöhen. Hinter der Düse expandiert das Gas in den Rezipienten hinein, da der Druck hier bei gleichem Gasfluss dem ohne Düse entspricht. Dadurch wird der Beschichtungsprozess in zwei Einzelprozesse getrennt. Die Verdampfung erfolgt im Brenner bei einem hohen Druck. Die Beschichtung dagegen findet bei niedrigem Druck in der Vakuumkammer hinter der Düse statt. Abb. 4.4 veranschaulicht die Trennung anhand von Fotos der zwei Einzelprozesse.

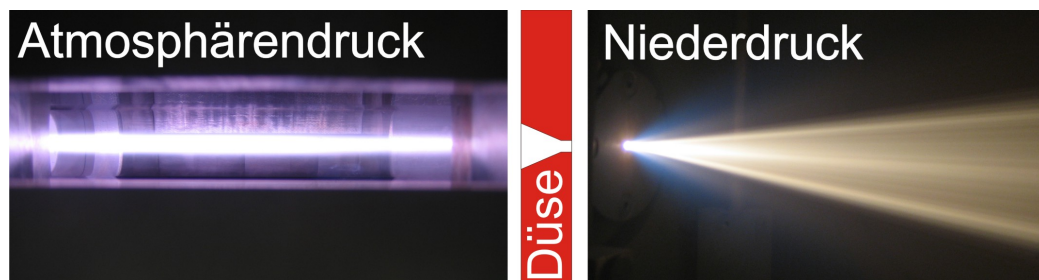


Abbildung 4.4: Die Düse trennt den Beschichtungsprozess in zwei Einzelprozesse. Im Bereich des Mikrowellenbrenners herrscht Atmosphärendruck, wodurch die Wechselwirkung zwischen dem Plasma und den Pulverpartikeln hoch ist. Die Partikel werden dementsprechend schnell geschmolzen und verdampft. Hinter der Düse expandiert das Plasma in einen Vakuumrezipienten in dem die Abscheidung der Schicht stattfindet. Die große freie Weglänge in diesem Bereich beugt der Staubbildung vor.

4.3 Aufbau der Anlage

Der Druck im Rezipienten stellt sich über den Gasfluss und die Saugleistung der Vakuumpumpe ein. Benutzt wurde eine vierstufige Vakuuminstallation bestehend aus Drehschieber-, Vielschieber- und Wälzkolbenpumpen, welche eine Saugleistung von $6000 \text{ m}^3/\text{h}$ bei Atmosphärendruck liefert mit einem Maximum von $250000 \text{ m}^3/\text{h}$ bei ca. 10 Pa [49, 50]. Der Anschluss des Experiments an diese Anlage wird über ein Vakuumeckventil mit einer Nennweite von $0,5 \text{ m}$ (DN 500) ermöglicht. Der Rezipient aus den ersten Tests wurde um

80 cm auf insgesamt 2 m verlängert, um das Ventil vor Temperaturen $> 80^\circ\text{C}$ zu schützen. Des Weiteren wurde eine Partikelfalle in den zusätzlichen Teil des Rezipienten eingebaut, welche verhindert, dass nicht verdampftes Siliziumpulver in die Vakuumpumpen gelangt. Da die Partikel aufgrund ihrer Trägheit im Rezipient keine Ablenkung erfahren und daher in guter Näherung geradeaus fliegen, ist eine Kombination aus Ring- und Kreisblende ausreichend. Abb. 4.5 zeigt den schematischen Aufbau der Beschichtungsanlage in der Draufsicht. Direkt hinter der Düse befindet sich ein Beladungszugang, um

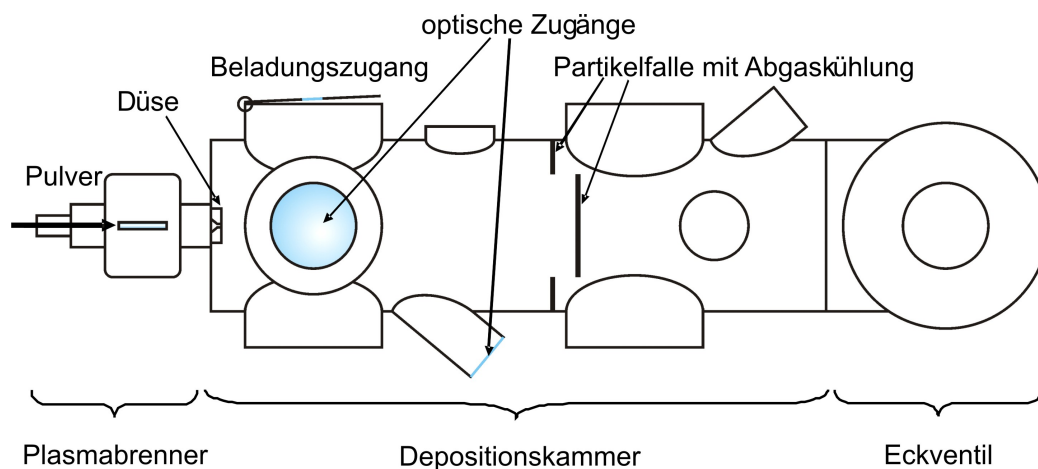


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau der Vakuumanlage in der Draufsicht bestehend aus dem Plasmabrenner mit axialer Pulverzufuhr, der Düse zur Trennung der beiden Prozesse und der Depositionskammer mit eingebauter Partikelfalle kombiniert mit einer Abluftkühlung vor dem Eckventil zum Anschluss an die Vakuuminstallation.

die Substrate einfach ein- und ausbauen zu können. Außerdem gewährleisten mehrere optische Zugänge, dass der Depositionsbereich eingesehen werden kann und dadurch auch mit Spektrometern zugänglich ist. Die Pulverzufuhr erfolgt durch den axialen Gaseinlass von links in den Plasmabrenner hinein.

Der Aufbau der gesamten Anlage ist auf dem Foto der Abb. 4.6 dargestellt. Auf der linken Seite ist als 19“-Schrank das Netzteil (Mikrowellenstromversorgung Typ: MW-PPECWM25L-30K-02) sowie das Magnetron (Magnetron-Kopf Typ: MW-WSG30K915) der Fa. Roth & Rau Muegge GmbH zu sehen. Über Hohlleiter des Typs „WR 975“ gelangt die Mikrowellenstrahlung zunächst unter dem Tisch zu einem Isolator und einem 3-Stift-Tuner. Darauf folgt eine Quarzscheibe sowie ein Hohlleiterelement mit adaptiertem Schneckenhausventilator, welcher für eine Luftkühlung des Quarzrohres im Plasmabrenner sorgt. Die Quarzscheibe dient dabei als Begrenzung, sodass die Kühlluft nur durch die Spektroskopieschlitze des Brenners

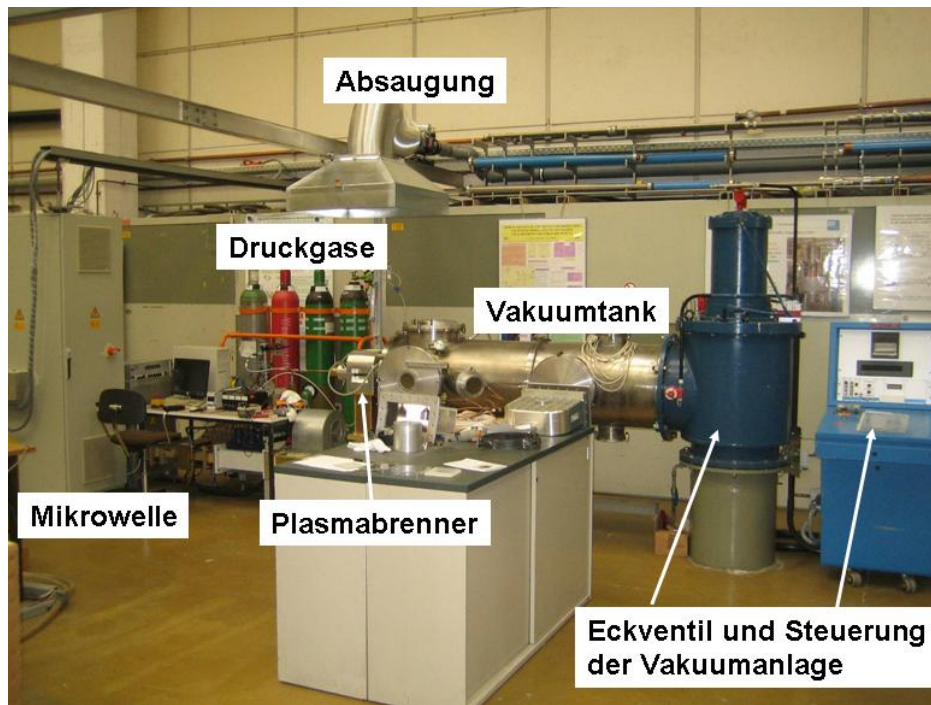


Abbildung 4.6: Foto der Beschichtungsanlage in der Experimentierhalle des IPF. Die Mikrowelle wird von links über ein Hohlleitersystem zum Plasmabrenner geführt, welcher über einen Vakuumentank und ein Eckventil an die Vakuumanlage angeschlossen ist. Oberhalb des Brenners befindet sich eine explosionsgeschützte Absaugeinrichtung, welche verhindert, dass evtl. austretender Wasserstoff sich ansammeln kann und die untere Explosionsgrenze überschreitet.

entweichen kann. Außerdem verhindert sie das Rücklaufen einer parasitären Entladung im Hohlleiter in das Magnetron. Nach einem 90° Winkel wird der Plasmabrenner letztlich von unten gespeist, wodurch das Plasma horizontal auf der Achse des Vakuumrezipienten brennt. Die Gaszuführung erfolgt von der Rückseite des Brenners über jeweils einen Massenflussregler „El-Flow“ der Fa. Bronkhorst für Argon und Wasserstoff. Die Gase werden vor dem tangentialen Einlass in den Brenner zusammengeführt, um eine Durchmischung der Prozessgase zu erreichen. Das Trägergas für die Pulverförderung wird über ein Rotameter der Fa. ABB geregelt. Pulver und Trägergas gelangen durch den axialen Einlass in den Brenner, da Versuche gezeigt haben, dass die Pulverpartikel nur auf diese Weise in den heißen Kern des Plasmas gelangen können. Über dem Plasmabrenner ist eine Absaugung angebracht. Sollte durch eine Betriebsstörung Wasserstoff aus dem Brenner austreten, so kann sich dieser nicht als explosive Mischung im Labor sammeln und die untere Explosionsgrenze überschreiten sondern wird, verdünnt mit Luft, aus dem Labor entfernt. Der Rohrventilator in explosionsgeschützter Ausführung ERM 18 E Ex e der Fa. Maico besitzt eine Fördermenge von $310 \text{ m}^3/\text{h}$, wodurch sich keine nennenswerte Menge an explosivem Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch (Knallgas) bilden kann. Der Gasdruck im Brenner wird nahe dem Gaseinlass mit einem Drucksensor der Fa. MP-Sensor gemessen, welcher den Druck von 0,01 bis 11 bar anzeigt. Im Rezipient erfolgt die Druckmessung über die zwei kapazitive Druckmessköpfe „Ceramic Capacitance Gauge“ CMR 361 (bis 1100 mbar über 4 Dekaden) und CMR 363 (bis 11 mbar über 4 Dekaden) der Fa. Pfeiffer, welche bauartsbedingt gasartunabhängig sind. Wie bereits erwähnt, ist das Experiment über ein Eckventil an eine große Vakuuminstallation angeschlossen. Die Steuerung der Anlage erfolgt über das blaue Steuerpult auf der rechten Seite des Fotos. Da der angeschlossene Rezipient verhältnismäßig klein ist (ca. $0,5 \text{ m}^3$), kann dieser über einen Bypass zum Ventil auf einen Druck unterhalb von 100 mbar gebracht werden, bevor das Eckventil ohne die Pumpen zu beschädigen geöffnet werden kann. Dadurch ist es möglich, Substrate ein- und auszubauen ohne dabei den Pumpstand abzuschalten und nach dem Einbau erneut hochzufahren. Es muss dafür lediglich das Eckventil geschlossen werden.

4.4 Klassierung und Förderung des Si-Pulvers

Das verwendete Siliziumpulver wurde von der Wacker Chemie AG zur Verfügung gestellt. Das gelieferte Material fällt dort bei der mechanischen Zerkleinerung von polykristallinen Si-Stäben aus der Siemensabscheidung, also vor dem Einschmelzen an. Dieses Silizium unterscheidet sich in seiner Rein-

heit von dem üblichen metallurgischen Silizium (Reinheit Si_{mg} 98–99 %) und wird als „solar grade“ Silizium (Reinheit $Si_{sg} > 99,99\%$) bezeichnet. Dieses Silizium wird zum einen in große Blöcke gegossen, um polykristalline Wafer herzustellen. Zum anderen kann die Reinheit für die Mikroelektronik aber auch noch weiter erhöht werden, indem man aus dem eingeschmolzenen Silizium durch das Tiegelziehverfahren (Czochralski-Verfahren) oder das Zonenschmelzverfahren einen Einkristall züchtet. Obwohl das gelieferte Material bei der Zerkleinerung als Abfall im Staubfilter landet, ist es also hoch rein. Die Reinheit der Siliziumstäbe vor der Bearbeitung wird von der Wacker Chemie AG mit den Werten in Tab. 4.1 angegeben.

Material	Verunreinigung	Analytik
bulk	Donatoren (P, As, Sb) max. 300 ppta Akzeptoren (B, Al) max. 100 ppta	Photolumineszenzspektroskopie oder FTIR
bulk	Kohlenstoff max. 250 ppba	FTIR
bulk	Summe der Metalle (Fe, Cu, Ni, Cr, Zn, Na) max. < 20 ppbw	Neutronenaktivierungs- analyse (NAA)
surface	Summe der Metalle max. 5000 ppmw	(ICP-)Massenspektrometrie

Tabelle 4.1: Die Tabelle zeigt die Verunreinigungen des Siliziummaterials sowie die verwendete Analytikmethode.

Da die Partikelgröße von wenigen nm bis hin zu mehreren mm variierte, musste das erhaltene Material zunächst klassiert werden. Hierfür wurden fünf Analysensiebe der Fa. Haver & Boecker OHG mit den Maschenweiten $w = 32, 50, 71, 150$ und $400 \mu\text{m}$ verwendet. In Abb. 4.7 sind die Raster-Elektronen-Mikroskop (REM)-Aufnahmen der fünf Fraktionen $<32 \mu\text{m}$, $33\text{--}50 \mu\text{m}$, $51\text{--}71 \mu\text{m}$, $72\text{--}150 \mu\text{m}$ und $151\text{--}400 \mu\text{m}$ gezeigt.

In der oberen Zeile ist die Vergrößerung jeweils konstant bei ca. 190. Man erkennt, dass die Partikel sehr scharfkantig und damit abrasiv sind. Mit zunehmender Partikelgröße steigt die Energie, welche für den Verdampfungsvorgang benötigt wird. In der ersten Näherung sphärischer Partikel gilt

$$E_{dampf} \propto w^3. \quad (4.3)$$

Die benötigte Energie pro Partikel nimmt demnach von links nach rechts zu. Unter diesem Gesichtspunkt wäre die Partikelfraktion „ $<32 \mu\text{m}$ “ am besten geeignet für den angestrebten Prozess.

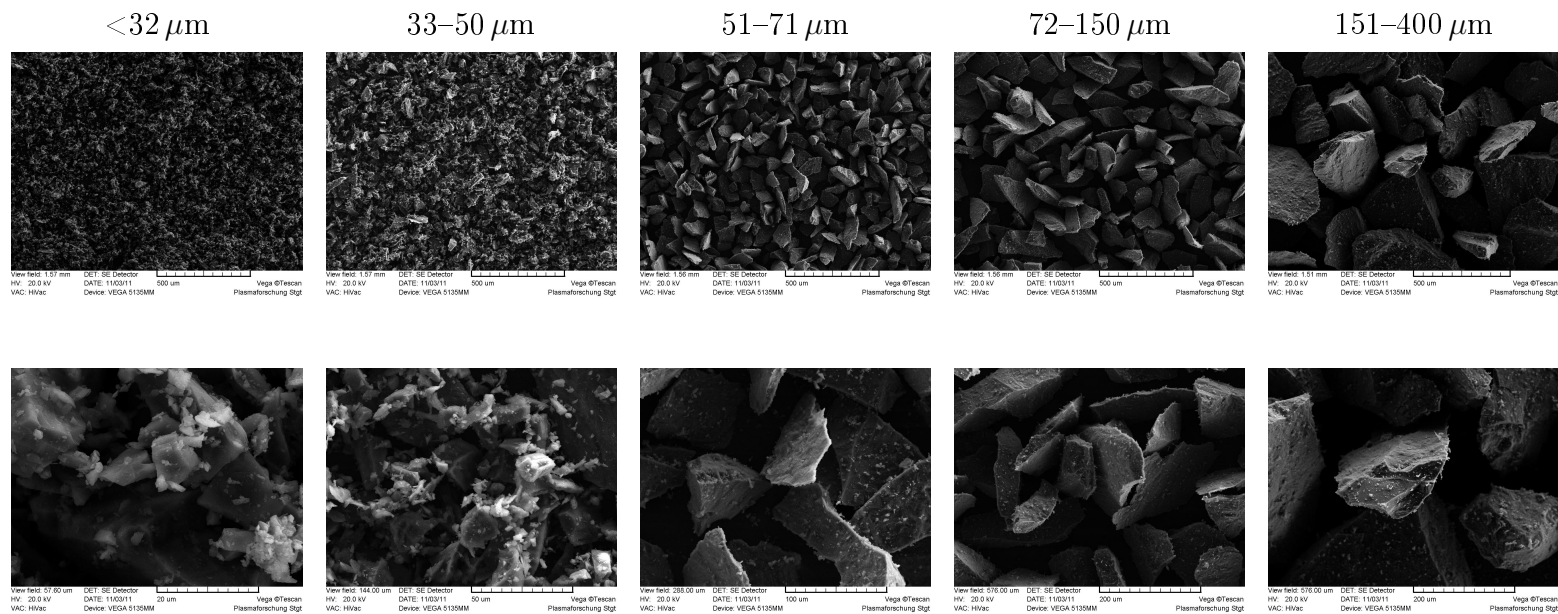


Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen der verschiedenen Pulverfraktionen, welche durch das Klassieren des Pulvers mit Hilfe von Analysensieben entstanden sind. In der oberen Zeile befinden sich Aufnahmen mit jeweils der gleichen Vergrößerung. Die untere Zeile zeigt entsprechend der Fraktion vergrößerte Bereiche der Pulverpartikel. Die zum Verdampfen benötigte Energie pro Partikel nimmt von links nach rechts zu. Die Förderbarkeit sinkt von rechts nach links, da feine Pulver zum Agglomerieren neigen. Demzufolge muss ein Kompromiss zwischen der benötigten Energie und der Förderbarkeit gefunden werden.

In der unteren Zeile sind die einzelnen Ausschnitte entsprechend der beobachteten Partikeldimension vergrößert dargestellt. Die Vergrößerung betrug zwischen 5000 und 500. Man erkennt deutlich, dass die Pulverpartikel der kleineren Fraktionen zum Agglomerieren neigen. Ein solches Pulver lässt sich nur schwer in einen Trägergasfluss einbringen, da es eine unzureichende Rieselfähigkeit besitzt. Die gröberen Pulver lassen sich dagegen relativ gut fördern. Die Förderbarkeit nimmt also von links nach rechts zu.

Demnach galt es einen Kompromiss zwischen benötigter Energie pro Partikel und Förderbarkeit des Pulvers zu finden. Als gerade noch (bedingt) förderbar erwies sich die Fraktion „33–50 μm “. Sie besitzt immer noch eine Tendenz zum Agglomerieren und man erkennt auch noch einige kleine Partikel mit einer Größe von einigen μm welche an den Größeren anhaften. Erhitzt man dieses Pulver, so entweicht Feuchtigkeit und die Rieselfähigkeit steigt nochmals. Tab. 4.8a) zeigt die jeweilige Ausbeute der einzelnen Fraktionen an. Gesiebt wurde hierfür eine Gesamtmenge von 1,5 kg Silizium. Die Ausbeute der gewählten Fraktion war mit 350 g/1500 g $\approx 23\%$ sehr hoch. Teilt man die Ausbeute durch das Fraktionsintervall, so erhält man die Größenverteilung der Partikel. Dies ist in Abb. 4.8b) veranschaulicht. Die mittlere Partikelgröße ist ebenfalls in der gewählten Fraktion zu finden.

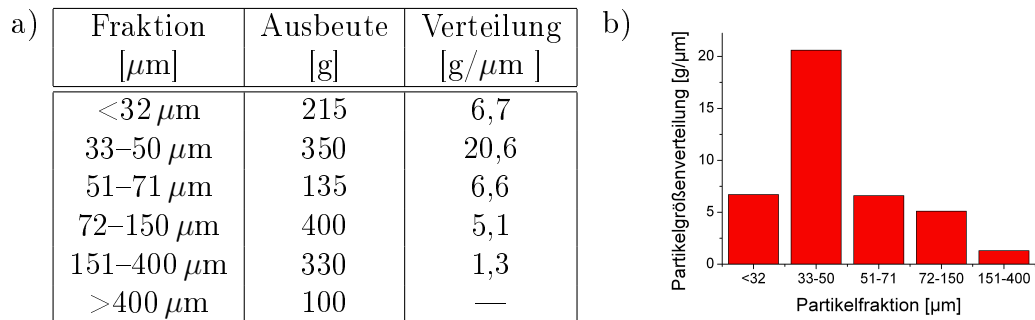


Abbildung 4.8: Die Tabelle zeigt die Ausbeute der einzelnen Siebfraktionen bei einer Gesamtmenge von 1,5 kg Pulver. Die Partikelgrößenverteilung berechnet sich aus dem Verhältnis der Ausbeute und dem Sieb-Intervall. Das Balkendiagramm veranschaulicht diese Verteilung.

Es wurde in Kap. 5.2 gezeigt, dass die benötigten Pulverraten kleiner 1 g/min sind. Bedenkt man, dass die Fehlstellenabsättigung mit Wasserstoff bei zu hohen Wachstumsraten unzureichend ist, so sind ggf. auch noch niedrigere Siliziumraten sinnvoll. Die Zeitkonstante für die Anlagerung an der Defektstelle, welche abhängig ist von der Oberflächenmobilität des Wasserstoffs und somit von der Substrattemperatur, muss letztlich kleiner sein, als die Zeit in der der Defekt zuwächst, d. h. bis eine Monolage aufge-

wachsen ist. Da das kommerzielle Pulverförderungssystem PF-700 für das Plasmaspritzen ausgelegt wurde, beginnen die Förderraten bei ca. 10 g/min und gehen bis einige kg/h. Für kleinere Fördermengen existieren keine anderen kommerziellen Systeme bzw. kommen aufgrund ihrer Bauart nicht in Frage. So sind viele Systeme entweder füllstandsabhängig oder werden durch die sehr abrasiven Siliziumpartikel innerhalb kürzester Zeit zerstört. Die umfangreiche Recherche nach geeigneten Pulverfördersystemen wurde in verschiedene wissenschaftliche und technische Bereiche ausgedehnt, blieb aber erfolglos. Letztlich wurde ein eigenes System entwickelt, welches ohne mechanische Bauteile sehr robust und füllstandsunabhängig ist. Ausgelegt wurde es für eine Pulverrate von einigen 10 mg, welche regelbar ist. Als Ideengeber dienen so genannte „Air Polishing Devices“, welche in der Dentalmedizin zur Entfernung von Zahnbelägen und Zahnstein verwendet werden. Je nach Bauart sind diese Geräte auch füllstandsunabhängig und besitzen maximal Pulverraten von wenigen g/min [51]. Diese Geräte sind üblicherweise für den Betrieb mit Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) ausgelegt und bestehen größtenteils aus Kunststoff. Außerdem sind sie nicht für den Vakuumbetrieb gedacht und daher auch nicht entsprechend gedichtet.

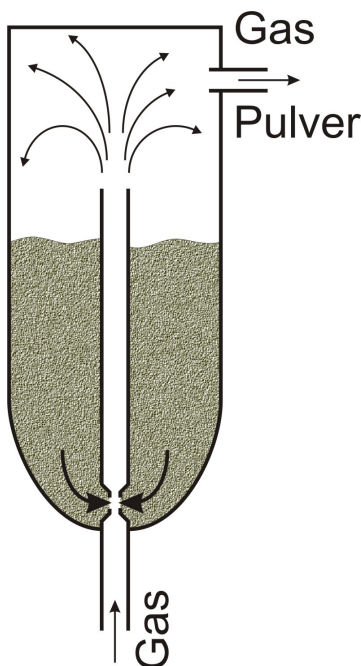


Abbildung 4.9: Schematische Skizze des verwendeten Pulverförderers.

Abb. 4.9 zeigt die schematische Skizze des gebauten Pulverförderers. In einem zylindrischen Reservoir befindet sich das Siliziumpulver. Von unten wird das Trägergas durch ein Röhrchen eingegeben. Dieses Röhrchen endet erst oberhalb des Pulvers, besitzt aber im unteren Bereich des Pulverreservoirs kleine Bohrungen ($500 \mu\text{m}$), durch welche das Pulver in den Trägergasstrom eingesaugt wird. Dieser Einlass ist als Venturi-Düse ausgelegt, welche den Sogeffekt auf die Pulverpartikel erzeugt. Eine Verjüngung des Rohrquerschnitts führt zu einer höheren Strömungsgeschwindigkeit, was gemäß der Bernoulli-Gleichung einen niedrigeren Druck zur Folge hat. Durch Anpassen der Löcher in der Venturi-Düse lässt sich die Rate über große Bereiche verändern, wobei jedoch darauf geachtet werden muss, dass die Löcher weder zu groß sind, sodass das Pulver in das Röhrchen rieselt, noch dass sie zu klein sind und durch die Partikel verstopfen. Über den Gasfluss ist eine Feinregelung der Pulverrate möglich. Das Pulver-Gas-Gemisch bildet im oberen

Bereich des Pulverförderers eine Wolke mit homogener Partikelverteilung, sodass ein konstanter Pulverstrom den Förderer durch eine weitere Öffnung verlässt. Bis auf die Düse und das Röhrchen sind alle Teile aus Edelstahl, um den Abrieb und damit die Verunreinigung der Schicht minimal zu halten. Da das Einschalten des Trägergasflusses stets mit dem Auswurf einer gewissen Menge an Pulvermaterial verbunden ist, wurde dem gezeigten Aufbau ein Beipass hinzugefügt und dadurch das „zusätzliche Pulver“ reduziert. Um die Pulverrate zu kalibrieren, wurde die geförderte Pulvermenge zunächst abhängig von dem eingegebenen Gas gemessen. Hierfür musste das Pulver gesammelt und anschließend gewogen werden. Dies gelang mit Hilfe von Filterhülsen, welche an dem Ausgang des Förderers angebracht wurden. Um das Gewicht zu bestimmen, wurden diese vor und nach der Befüllung gewogen. Die Förderzeit betrug jeweils 1 min, wodurch sich dann die Förderrate ergab. In Abb. 4.10 erkennt man einen linearen Anstieg der Pulverrate mit dem Gasfluss des Trägergases.

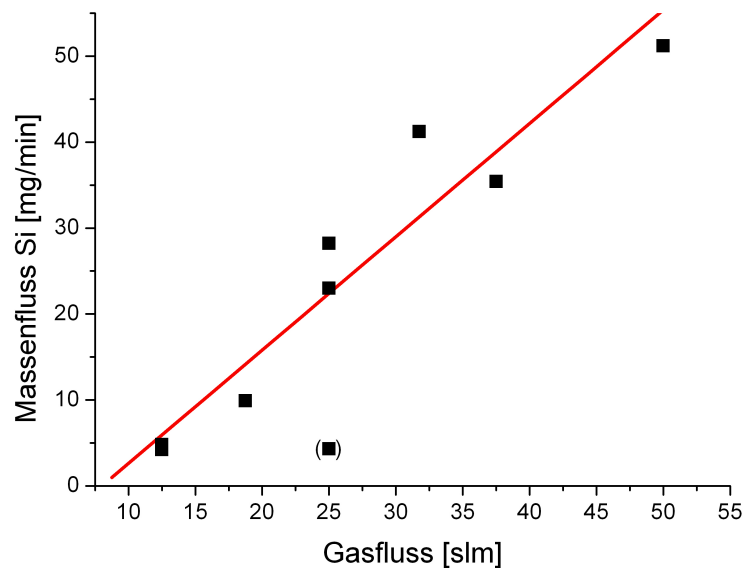


Abbildung 4.10: Förderrate des Siliziumpulvers mit dem entwickelten Pulverförderer. Es ist ein linearer Zusammenhang zwischen der Förderrate und dem Gasfluss erkennbar, wobei bei zu kleinen Flüssen (ca. < 8 slm) keine Förderung aufgrund der fehlenden Strömungsgeschwindigkeit stattfinden kann. Hierfür müsste man die Rohrquerschnitte anpassen.

4.5 Aufbau und Justage der Spektrometer

Abb. 4.11 zeigt das Emissionsspektrum eines typischen Ar-H₂-Plasmas, welches für die Beschichtung genutzt wurde. Neben den Siliziumlinien im UV-Bereich treten die Atomlinien der Balmer-Serie H_α und H_β deutlich hervor. Diese Linien sind spektroskopisch von großem Interesse, da hiermit die Temperatur und die Dichte des Plasmas bestimmt werden kann (siehe Kap. 2.2). Die Temperatur des Luftplasmas wurde bereits in Kap. 3.4 gemessen. Auch

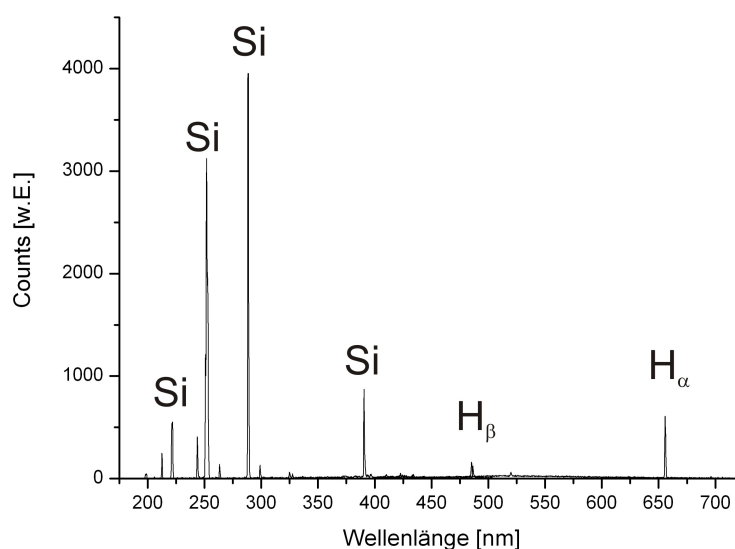


Abbildung 4.11: Emissionsspektrum eines Ar-H₂-Plasmas in das Siliziumpartikel eingeblasen worden sind. Neben den Atomlinien der verdampften Partikel sind die Wasserstoffatomlinien H_α und H_β der Balmer-Serie zu sehen. (Parameter: Mikrowellenleistung 5 kW, Gasfluss 50 slm Ar und 5 slm H₂, Druck ca. 0,9 bar)

für die prozessrelevante Ar-H₂-Entladung sollen die Plasmaparameter ermittelt werden. Hierfür kamen mehrere Spektrometer zum Einsatz.

Die Bestimmung der Elektronentemperatur erfordert die Aufnahme der relativen Intensitäten von mindestens zwei Atomlinien. Da die Linien der Balmer-Serie relativ weit auseinander liegen, wurde hierfür das bereits vorgestellte Übersichtsspektrometer von Avantes verwendet. Zur Bestimmung der Gastemperatur sowie der Elektronendichte eignet sich die Messung der Emissionsprofile der Linien H_α und H_β. Hierfür wird ein Spektrometer mit einem sehr großen Auflösungsvermögen benötigt. Nach den Abschätzungen der Halbwertsbreiten aus Kap. 2.2 muss das spektrale Auflösungsvermögen

$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} > 15000$ sein. Daher wurde ein hochauflösendes Echelle-Spektrometer verwendet. Der Aufbau und die Justage der beiden Spektrometer sollen in diesem Kapitel erläutert werden.

Das Avantes-Spektrometer besitzt eine Lichtleitereinkopplung, wodurch lediglich Einzelspektren aufgenommen werden können. Daher wurde das Plasma im Resonator einmal entlang der Achse und einmal senkrecht dazu radial vermessen. Das Plasma wurde hierfür über eine Linsensystem auf den Lichtleiter abgebildet. Der axiale Scan erfolgte durch paralleles Verschieben des Linsensystems und des Lichtleiters. Für den radialen Scan wurde nur die Lichtleiterposition variiert. Diese Messung wurde in der Resonatormitte durchgeführt. Die Intensitätskalibrierung erfolgte mit einer Halogenlampe mit protokollierter spektraler Intensität. Für die Bestimmung von T_e betrug die Messzeit des Spektrometers 3 ms und es wurde über 50 Spektren gemittelt.

Das Echelle-Spektrometer Sopra F-1500, welches für die Ermittlung von T_{gas} und n_e verwendet wurde, besitzt einen Eintrittspalt und neben einem Photomultiplier kann es auch mit einer Kamera betrieben werden. Dies ermöglicht die simultane Aufnahme von mehreren Spektren entlang des Eintrittspaltes, so dass bei geeigneter Abbildung des Plasmas auf den Eintrittspalt der gesamte radiale Verlauf des Plasmas mit einer Messung ermittelt werden kann. Verwendet wurde hierfür eine 2D-ICCD-Kamera mit einer Auflösung von 640×480 Pixeln von LaVision. Diese wurde an den zweiten Ausgang des Spektrometers adaptiert, welcher über den eingebauten Klappspiegel genutzt werden kann. Die Kamera musste hierfür in die Bildebene des Eintrittspaltes gebracht werden. Hierfür wurde mit Hilfe einer Lampe und eines Lichtleiterbündels aus 14 Einzelfasern der Eintrittspalt des Spektrometers beleuchtet und anschließend die Kameraposition gesucht, bei welcher der Intensitätsverlauf entlang der Ortskoordinate die größten Aspektverhältnisse aufweist. Die Kamera wurde außerdem so gedreht, dass die Ortsauflösung 480 und die Wellenlängenauflösung 640 Pixel beträgt. Abb. 4.12 zeigt das Bild der intensiven Quecksilberlinie bei 253,65 nm. Man erkennt deutlich die 14 Einzelfasern des Lichtleiterbündels und auch, dass die fünfte Faser aufgrund eines Bruchs deutlich weniger Licht an den Spalt führt. Für die einzelnen Fasern taucht die 253-Linie nicht bei derselben Wellenlänge auf. Mithilfe der Doppellinie bei 313 nm (313,155 und 313,184 nm) wurde aber sichergestellt, dass die Kamera nicht verdreht ist. Die Krümmung und Verkipfung ist die Folge des gekrümmten Eintrittspaltes des Spektrometers. Um das Auflösungsvermögen zu erhöhen, wird das Spektrometer im Doppeldurchgang betrieben. Daher kann nur eine Hälfte des Eintrittspaltes verwendet werden, wodurch die Verkipfung derart deutlich im Bild erscheint. Für die Korrektur wurden die Maxima im Bild bestimmt und deren Verschiebung zur Zeile eins mit ei-

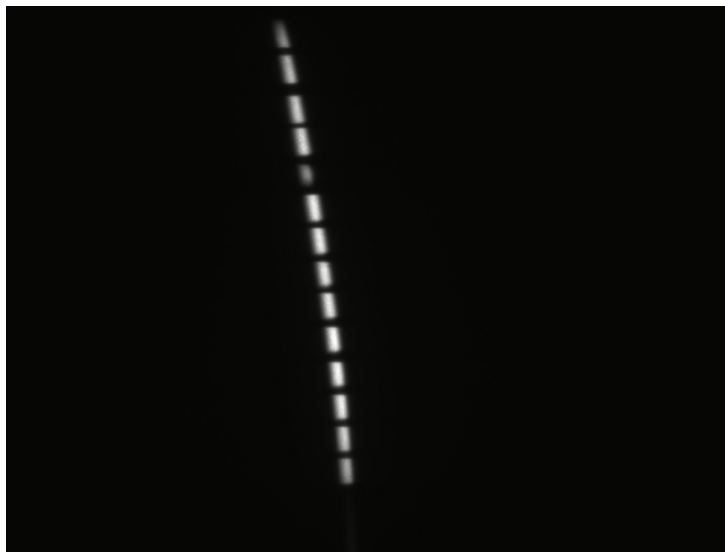


Abbildung 4.12: Kamerabild einer Quecksilberlinie zur Justage der Kamera auf dem Echelle-Spektrometer. Der Eintrittspalt wurde hierfür mit einem Lichtleiterbündel bestehend aus 14 Einzelfasern beleuchtet. Die Verkippung der Linie resultiert von dem gekrümmten Eintrittspalt und musste für die Auswertung rechnerisch korrigiert werden.

nem polynomiellen Fit zweiter Ordnung approximiert. Da die Verschiebung wellenlängenunabhängig ist, können alle aufgenommenen Bilder mit Hilfe dieser Korrekturformel berichtigt werden. Hierfür wurde ein Matlabprogramm entwickelt.

Die Kalibrierung der Wellenlängenachse erfolgt entweder anhand von sehr nahe beieinander liegenden Linien, wie z. B. der Doppellinie bei 313 nm bzw. der Dreifachlinie bei 265 nm, oder aber durch das Verfahren einer Linie durch Drehung des Echelle-Gitters um einen definierten Wellenlängenbereich. Die beste Genauigkeit wird bei dem zweiten Verfahren erreicht, wenn die Linie einmal am linken und einmal am rechten Bildrand auftaucht. Die Ungenauigkeit beim Anfahren einer Wellenlänge beträgt bei dem verwendeten Spektrometer unter 1 pm, wobei jedoch darauf geachtet werden muss, dass die Gitterposition immer von der selben Seite her angefahren wird. Da ein Echelle-Spektrometer je nach Wellenlänge in unterschiedlichen Beugungsordnungen misst, ist diese Kalibrierung für jede der untersuchten Linien nötig. Für den Bereich von H_α und H_β wurden die entsprechenden Linien einer Deuteriumlampe verwendet. Die Linien D_α und D_β sind nur 100 bis 200 pm von den jeweiligen Wasserstofflinien entfernt und werden daher auch in der gleichen Beugungsordnung gemessen.

Für die Bestimmung des Auflösungsvermögens wurden die Linien einer Niederdruck-Quecksilberdampfampe verwendet, welche normalerweise als EPROM-Löschlampe Anwendung findet. Abb. 4.13 zeigt das Emissionsspektrum dieser Lampe. Aufgrund des niedrigen Betriebsdrucks zeigen die Linien

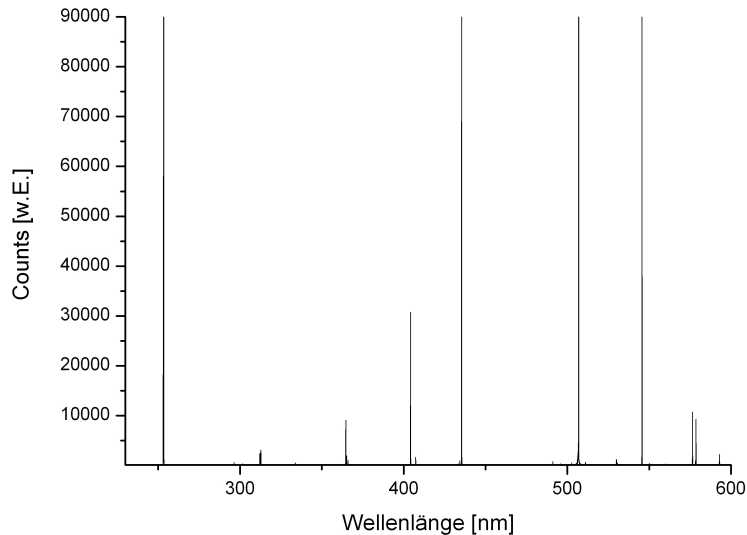


Abbildung 4.13: Emissionsspektrum einer Hg-Niederdruck-Lampe, welche für die Bestimmung des Auflösungsvermögen verwendet wurde.

nahezu keine Druckverbreiterung. Außerdem ist die Erwärmung der Lampe relativ gering, sodass Temperaturen unter 100 °C realistisch sind. Aufgrund der großen molaren Masse von Quecksilber ist die Doppler-Verbreiterung gemäß Gl. 2.46 daher vernachlässigbar klein. Die gemessenen Profile entsprechen also in etwa dem Apparateprofil des Spektrometers und die Halbwertsbreite $\Delta\lambda$ der Linien bestimmt das Auflösungsvermögen $\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ des Spektrometers. Die Halbwertsbreite wurde dabei durch einen Gauß-Fit an die gemessene Kurve ermittelt. Durch die sehr gute Übereinstimmung des Fits mit den Messdaten kann das Apparateprofil gaußförmig angenommen werden und muss somit nur bei der Bestimmung der Doppler-Breite berücksichtigt werden.

Das Auflösungsvermögen wurde für sieben Linien der Quecksilber-Lampe bestimmt. Die gemessenen Werte sind in Tab. 4.2 gezeigt. Da wie bereits erwähnt, für jede Linie eine Wellenlängenkalibration durchgeführt werden musste, ist auch der Kalibrationsfaktor angegeben. Das Auflösungsvermögen wurde hiermit zu ca. 60000 bestimmt, wobei der Fehler etwa 20% beträgt.

λ [nm]	$\Delta\lambda$ [pm]	$\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$	ICCD-Auflösung [pm/Pixel]
265,20	5,5	48218	0,599
313,18	4,5	69596	0,636
404,66	7,5	53955	0,864
435,83	6,8	64093	0,885
546,08	11,5	47485	1,359
576,96	9,2	62713	1,031
579,07	7,8	74239	0,960

Tabelle 4.2: Das Auflösungsvermögen $\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ des verwendeten Echelle-Spektrometers wurde anhand von sieben schmalbandigen Linien einer Hg-Lampe ermittelt. Neben der Wellenlänge λ sind auch die gemessenen Halbwertsbreiten $\Delta\lambda$ eingetragen. Da für jede Atomlinie eine eigene Wellenlängenkalibration des Kamerachips durchgeführt werden musste, ist der Kalibrationsfaktor in der letzten Spalte gezeigt. Das gemittelte Auflösungsvermögen beträgt ca. 60000.

Dieser Fehler muss auch bei der Bestimmung der Gastemperatur berücksichtigt werden. Das Auflösungsvermögen des Spektrometers mit dem Photomultiplier wurde mit der gleichen Lampe zu 140000 bestimmt, jedoch fehlt hier dann die Ortsauflösung. Da diese jedoch ausgenutzt werden sollte, musste das Plasma auf den Eintrittspalt abgebildet werden. Um dann ein zweidimensionales Abbild des Plasmas zu bekommen, wird normalerweise entweder das Plasma senkrecht zum Spalt bewegt oder aber die Spektrometerposition entsprechend variiert. Bei kleineren Plasmen kann auch das Linsensystem leicht verschoben werden, um unterschiedliche Bereiche des Plasmas zu betrachten. Die Position des Plasmas ist bedingt durch den Pumpzugang in diesem Fall fix. Auch das Spektrometer, welches mit dem gesamten Unterbau mehrere 100 kg wiegt, kann nur sehr schwer verschoben werden, insbesondere da eine Positionierung im mm-Bereich erforderlich ist. Die Plasmalänge beträgt ca. 12 cm, was mit dem Drehen von konventionellen Linsen nur sehr verzerrt erfasst werden kann. Daher war ein etwas komplizierterer optischer Aufbau von Nöten, welcher in Abb. 4.14 gezeigt ist. Zunächst wird durch ein Linsensystem mit der Brennweite f_1 ein verkleinertes Zwischenbild des Plasmas erzeugt, welches über eine weitere Linse im Abstand f_2 ins Unendliche abgebildet wird. Im Abstand f_3 vor dem Spektrometer sammelt eine weitere Linse das Licht und bildet somit das Zwischenbild auf den Eintrittspalt des Spektrometers ab. Die zwei ersten Spiegel sind für den vertikalen Ausgleich zwischen Plasmabrenner und Spektrometer nötig. Über den annähernd parallelen Strahlengang zwischen den beiden letzten Linsen bewirkt die Variation des Abstands dieser Linsen keine Änderung im Abbildungsverhalten. In den

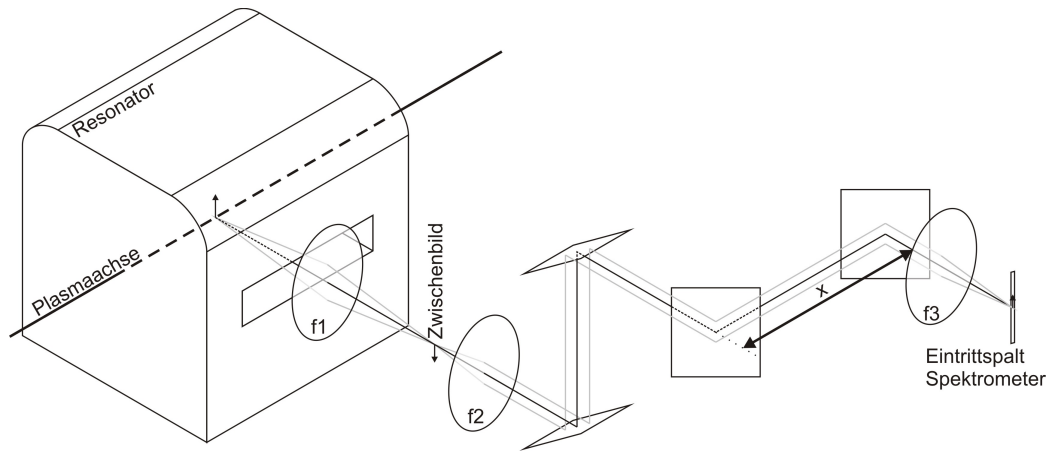


Abbildung 4.14: Strahlengang der gewählten optischen Abbildung des Plasmas auf den Eintrittspalt des Spektrometers. Zunächst wird ein Zwischenbild erzeugt, welches im Fokus einer Linse mit der Brennweite f_2 liegt. Zusammen mit einer weiteren Linse im Abstand f_3 zum Eintrittspalt wird das Zwischenbild auf diesem abgebildet. Durch das Verfahren der unteren Teilloptik entlang der x-Achse wird das Plasma axial vermessen.

Strahlengang sind zwei weitere Spiegel integriert, welche die axiale Positionierung dieser Optik zum Plasma ermöglichen. Hierfür ist die gesamte Optik bis auf die letzte Linse und den letzten Spiegel vor dem Spektrometer auf einer Lineargleitführung aufgebaut, welche parallel zum Plasma angeordnet ist. Die Parallelität wurde zunächst im Zwischenbild grob eingestellt und anschließend mithilfe des Kamerabildes feinjustiert. Auf der gesamten Länge des Resonators beträgt die Unsicherheit nach der Justage ca. 0,5 mm. Hierfür wurde zum einen die Glühwendel einer Glühbirne verwendet, welche in das Quarzrohr eingebracht werden kann und zum anderen eine rückseitig beleuchtete Lochmaske benutzt. Anhand dieser Maske konnte auch das Abbildungsverhältnis bestimmt werden. Die ICCD-Kamera deckt mit ihren 480 Zeilen einen Bereich von ca. 31 mm und damit das gesamte Plasma (inklusive Quarzrohr) ab. Da für die Glättung der Messdaten jeweils 10 Zeilen aufsummiert worden sind, beträgt die radiale Ortsauflösung $\frac{31 \text{ mm}}{48} \approx 0,65 \text{ mm}$.

Die Brennerparameter wurden bei den folgenden Untersuchungen stets konstant gehalten. Die Vorwärtsleistung der Mikrowelle betrug 5 kW und der Druck im Resonator 0,9 bar bei einem Gesamtgasfluss von 55 slm. Die Verstärkung der Kamera wurde auf das Maximum von 99 eingestellt, um Messzeiten zwischen 1 und 8 s pro Kamerabild zu erreichen.

Kapitel 5

Plasma-Partikel-Wechselwirkung

Der erste Teilprozess für die Abscheidung des a-Si:H aus Pulver ist die Verdampfung der Si-Partikel im Plasma. Die Wechselwirkung der Partikel mit dem Plasma ist hierbei vorwiegend von Stößen dominiert und wird in diesem Kapitel untersucht. Um die Vorgänge bei diesem Prozess zu verstehen, wird ein einfaches Modell für die Verdampfung der Partikel herangezogen. Außerdem wird betrachtet, wieviel Leistung dem Plasma zugeführt werden muss, um den Verdampfungsprozess und das Plasma aufrecht zu erhalten. Das Plasma muss hierfür zunächst spektroskopisch untersucht werden. Über die Variation der Entladungslänge und damit der Verweilzeit der Partikel im Plasma soll die Effektivität des Prozesses geregelt werden.

5.1 Spektroskopische Untersuchung des Plasmas

Die Gastemperatur kann wie beschrieben aus dem Profil der H_α -Linie gewonnen werden. Dazu muss dieses jedoch über eine echte Voigt-Funktion nach Gl. 2.50 angefitet werden. Da der Gauß- und der Lorentz-Anteil im Faltungintegral bereits enthalten sind, lässt sich damit die jeweilige Halbwertsbreite elegant bestimmen. Diese Prozedur ist in Abb. 5.1 veranschaulicht. Die erhaltenen Gauß- und Lorentz-Anteile wurden zum Vergleich auf die maximale Intensität der Voigt-Funktion normiert und sind in blau bzw. grün dargestellt. Für die weiteren Berechnungen sind nur noch deren Halbwertsbreiten von Interesse. Gemäß Kap. 2.2 addieren sich die Anteil der Apparatebreite und der Doppler-Breite quadratisch. Der Fehler in der Bestimmung der Apparatebreite von ca. 2 pm fällt daher nicht ins Gewicht. Die Feinstrukturaufspaltung der am Übergang beteiligten Niveaus wurde mit max. 20 pm angegeben, jedoch ist die tatsächliche Verbreiterung durch diesen Effekt ä-

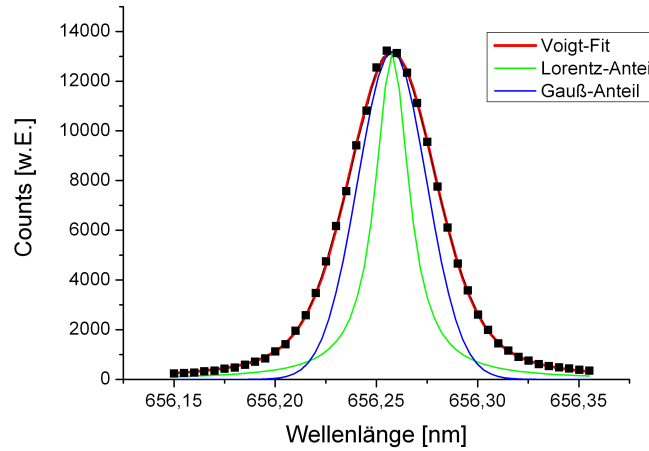


Abbildung 5.1: H_{α} -Linie mit angefittem Voigtprofil. Die Entfaltung des Fits ergab das dargestellte Gauß- und Lorentzprofil, welche zur besseren Veranschaulichung auf die maximale Intensität der Voigtfunktion normiert wurden.

bert gering, da eine der sieben Linien das Gesamtspektrum dominiert (siehe z. B. Ref. [52]). Die automatisierte Fitprozedur liefert zudem sehr akkurate Werte mit Fehlern im Bereich von 1–2 pm. Als Fehler der ermittelten Halbwertsbreite wurde daher eine Unsicherheit von $\delta\lambda = 3$ pm angenommen. Gemäß der Fehlerfortpflanzung

$$\delta T = \left| \frac{\partial T}{\partial \Delta\lambda} \right| \delta\lambda = \frac{2\delta\lambda}{\lambda_0 7,16 \cdot 10^{-7}} \sqrt{T} \quad (5.1)$$

entspricht dies bei den maximal gemessenen Temperaturen einem Fehler von ca. 1100 K. In Abb. 5.2 ist das radiale Profil der Gastemperatur in der Mitte des Resonators (65 mm vom Resonatorboden entfernt) dargestellt. Die Gaszusammensetzung war 50 slm Argon und 5 slm Wasserstoff. Die rote Kurve stellt einen Gaußfit dar, bei welchem die Basislinie bei Raumtemperatur (300 K) fest gehalten wurde. Innerhalb der Fehlergrenzen liefert diese Funktion eine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen. Eine ähnlich gute Approximation wäre auch mit einem polynomiellen Fit (2. Grades) gelungen, jedoch liefert dieser dann eine negative Temperatur am Quarzrohr. Im Zentrum liegt die maximale Temperatur bei 7000 K. Im gesamten Plasmaquerschnitt von ca. 10 mm liegt die Temperatur bei über 3000 K und somit oberhalb des Siedepunktes von Silizium. Die Verschiebung des Maximums relativ zur Achse des Quarzrohres liegt hier im Bereich der Ungenauigkeit der Justage.

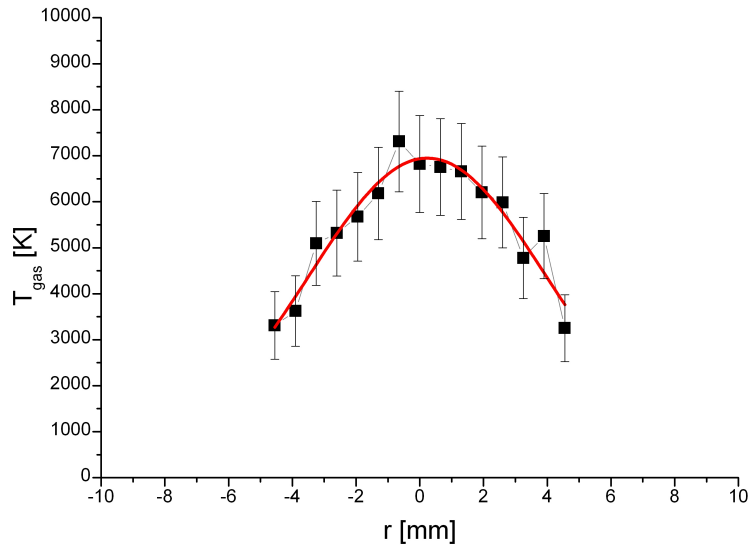


Abbildung 5.2: Radiales Profil der Gastemperatur T_{gas} in der Mitte des Resonators. In rot ist ein Gaußfit gezeigt, welcher die Messdaten im Bereich der Fehlergrenzen sehr gut approximiert.

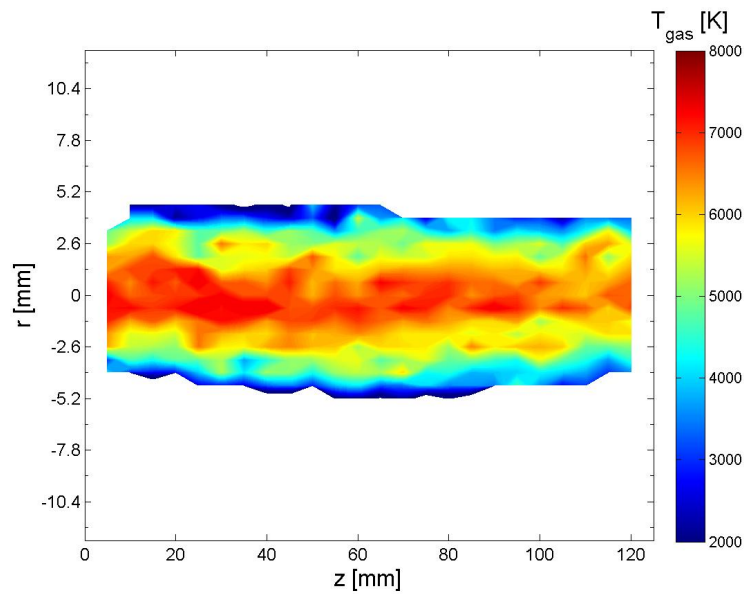


Abbildung 5.3: Konturplot der Gastemperatur T_{gas} im Resonator. Die Variation entlang der z -Achse fällt äußerst gering aus, sodass für die einzelnen z -Positionen ähnliche Profile, wie das in Abb. 5.2 dargestellte, zu erwarten sind.

In Abb. 5.3 ist ein Konturplot der Gastemperatur im Resonator gezeigt. Die Auflösung in z -Richtung wurde mit 5 mm im Vergleich zur radialen Auflösung relativ gering gewählt, jedoch sind die Änderungen der Plasmaparameter entlang der z -Achse sehr gering. Man erkennt einen sehr kleinen Abfall der Temperatur zu großen z -Werten hin, was an einer leichten Asymmetrie der Leistungsdeposition liegen könnte. Die einzelnen Radialprofile sind entlang der z -Achse nahezu identisch und ähneln dem in Abb. 5.2 dargestellten Profil.

Einen großen Einfluss auf die Form des Plasmas hat die Gasmischung bzw. das Verhältnis von H_2 zu Ar. Eine reine Argonladung bildet bei dem im Resonator vorherrschendem Druck Filamente aus, welche bedingt durch die tangentielle Gasströmung verdrillt sind. Schon eine geringe Menge an Wasserstoff führt zu einer Kontraktion des Plasmas auf die Resonatorachse und mit steigender Wasserstoffmenge nimmt der Durchmesser des Plasmas ab. Daher wurde das Verhalten der Gastemperatur in Abhängigkeit des Wasserstoffanteils untersucht. In Abb. 5.4 ist dies für die Gasmischungen H_2/Ar von $\frac{5}{50}$, $\frac{4}{51}$ und $\frac{3}{52} \frac{\text{slm}}{\text{slm}}$ dargestellt. Ähnlich zu der Leistungsvariation beim Luftplasma in

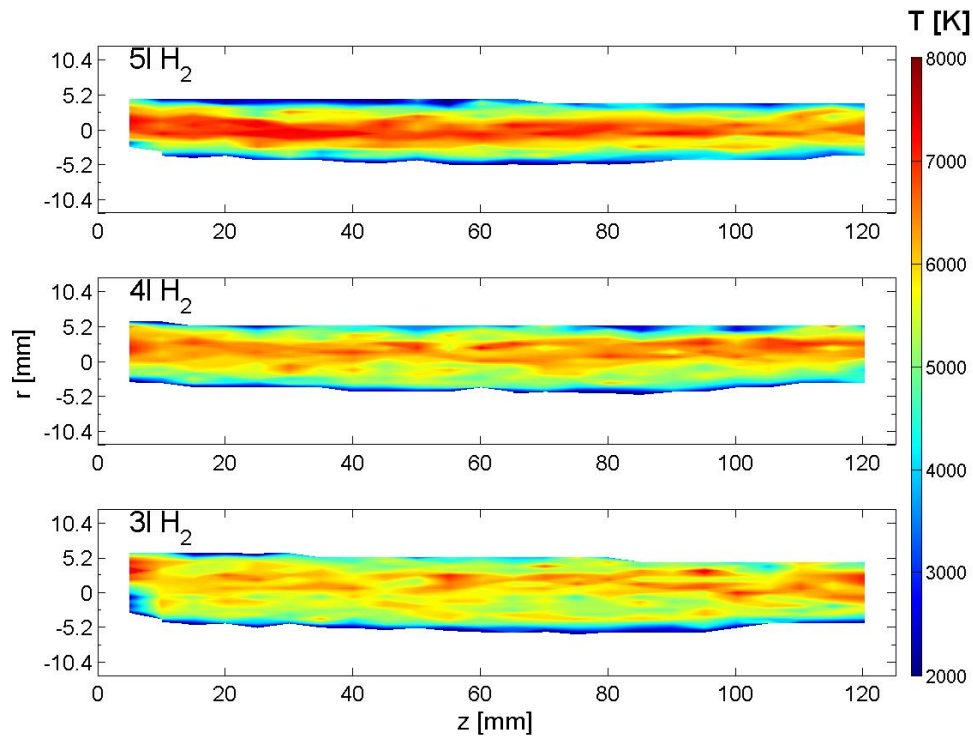


Abbildung 5.4: Konturplots der Gastemperatur T_{gas} für die drei verschiedene Gasmischungen H_2/Ar von $\frac{5}{50}$, $\frac{4}{51}$ und $\frac{3}{52} \frac{\text{slm}}{\text{slm}}$.

Kap. 3 nimmt die maximal ermittelte Temperatur kaum ab, jedoch verbreitert sich bei Reduktion des H_2 -Flusses das Temperaturprofil. Damit steigt zwar das Volumen in dem die Si-Partikel verdampft werden können, aber die Absättigung der Fehlstellen ist bei einem zu kleinen Wasserstoffanteil nicht mehr gegeben. Die Verbreiterung des Profils ist auf zwei Effekte zurückzuführen. Zum einen geht ein großer Teil der Mikrowellenleistung in die Dissoziation von Wasserstoff, weshalb eine Reduktion von diesem zu einem Leistungsüberschuss und damit zu einer stärkeren Aufheizung der Elektronen am Rand führt und sich das Profil verbreitert. Dieser Effekt sollte auch im Profil der Elektronentemperatur beobachtbar sein. Zum anderen ist die Kontraktion des Plasmas bei Erhöhung des Wasserstoffanteils aber auch auf die hohe Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs zurückzuführen. Wird dieser Anteil erhöht, so nimmt u. a. der radiale Transport zu, wodurch der Temperaturgradient größer und das -profil steiler wird.

Da wir nun die Gastemperatur kennen, stellt sich die Frage wie hoch die Temperatur der Elektronen ist, welche direkt von der Mikrowelle geheizt werden. Die Bestimmung von T_e erfolgte über einen Boltzmann-Plot. Da al-

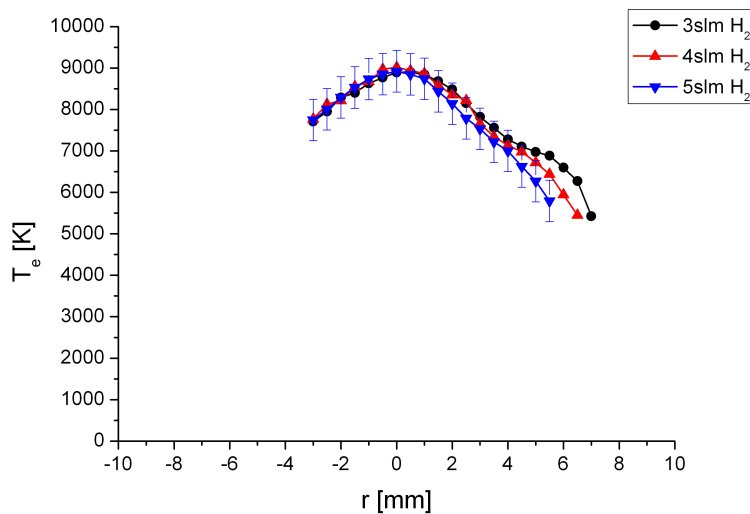


Abbildung 5.5: Radiales Profil von T_e in der Mitte des Resonators für die drei verschiedenen Gasmischungen H_2/Ar von $\frac{5}{50}$, $\frac{4}{51}$ und $\frac{3}{52} \frac{\text{slm}}{\text{slm}}$. Durch Reduktion des Wasserstoffanteils im Prozessgas verbreitert sich das Profil der Elektronentemperatur.

lerdings die Atomlinien H_γ und H_δ in den Randbereichen des Plasmas zu wenig Licht emittierten, kamen für die Auswertung lediglich die ersten bei-

den Balmerlinien in Frage. In Abb. 5.5 ist das radiale Profil von T_e für die bei der Gastemperatur verwendeten Gasmischungen dargestellt. Die Ausläufer der Profile wurden jeweils nur in der positiven Richtung ermittelt, weil für das Plasma eine Zylindersymmetrie angenommen werden kann. Es zeigt sich, dass die Änderung des Mischungsverhältnisses sich nicht auf T_e im Plasmazentrum auswirkt. Verringert man den Wasserstoffanteil, so erhöht sich aber die Elektronentemperatur im Ausläufer des Profils. Dieser Effekt wurde bereits bei der Gastemperatur beobachtet und diskutiert. Die Ungenauigkeit, bedingt durch die Unsicherheit in der Bestimmung der integralen Linienintensität, ist hier mit 500 K angenommen, kann in den Randbereichen des Plasmas aber etwas höher ausfallen, da hier die Intensität deutlich geringer war.

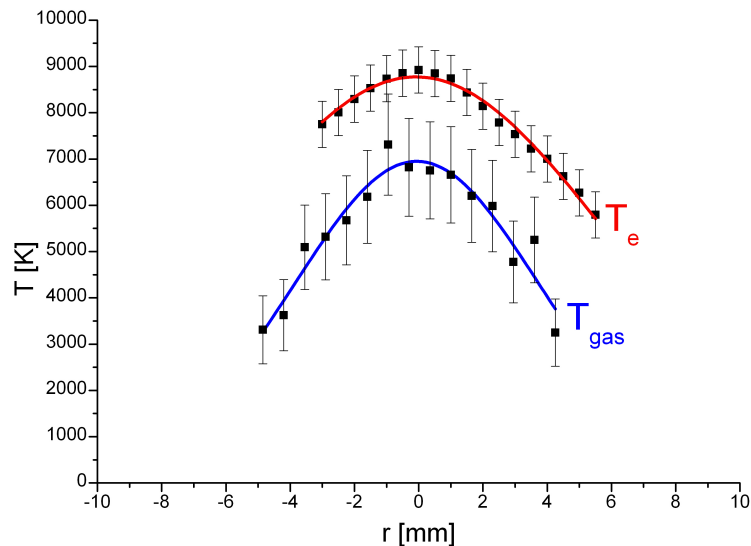


Abbildung 5.6: T_e für die Gasmischung H_2/Ar von $\frac{5}{50}$. Zum Vergleich ist der Verlauf der Gastemperatur an dieser Stelle mit eingezeichnet. Die Abweichung beträgt an dieser Stelle ca. 2000 K.

In Abb. 5.6 ist der radiale Verlauf von T_e für das Mischungsverhältnis $\frac{5}{50} \frac{\text{slm}}{\text{slm}}$ wieder mit einer Gaußkurve approximiert worden. Zum Vergleich ist der Verlauf der Gastemperatur mit eingezeichnet. Die maximale Elektronentemperatur beträgt knapp 9000 K und liegt somit fast 2000 K höher als die gemessene Gastemperatur. Diese Differenz findet sich im gesamten radialen Verlauf. Sieht man sich die Elektronentemperatur aber im axialen Verlauf in Abb. 5.7 an, so erkennt man eine leichte Anhebung der Temperatur in

der Mitte des Resonators, also dort, wo gerade die Profile verglichen worden sind. Zur Düse hin fällt die Temperatur wieder leicht ab, wie das bereits bei der Gastemperatur beobachtet werden konnte. Aber auch in Richtung des Gaseinlasses kommt es zu einem Temperaturabfall, insbesondere am Resonatorboden. Zum Vergleich ist die Gastemperatur für das Mischungsverhältnis $\frac{5}{50} \frac{\text{slm}}{\text{slm}}$ eingezeichnet. Die LTE-Bedingung $T_{\text{gas}} = T_e$ ist also an manchen Stellen des Resonators innerhalb der Fehlergrenzen der beiden Messungen erfüllt.

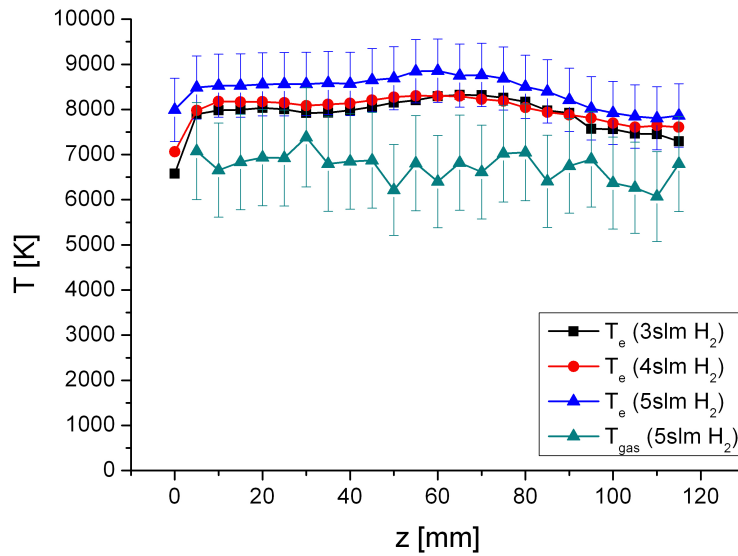


Abbildung 5.7: Axialer Verlauf von T_e für die drei verschiedenen Gasmischungen H₂/Ar von $\frac{5}{50}$, $\frac{4}{51}$ und $\frac{3}{52} \frac{\text{slm}}{\text{slm}}$. Zum Vergleich ist die Gastemperatur für das Mischungsverhältnis $\frac{5}{50} \frac{\text{slm}}{\text{slm}}$ eingezeichnet.

Um die Existenz eines LTG-Plasmas zu prüfen, soll nun die Elektrodendichte spektroskopisch gemessen und mit dem Ergebnis aus der Saha-Gleichung verglichen werden. Wie bereits in Kap. 2.2 beschrieben, eignet sich hierfür die Linie H_β am besten. Diese ist vorwiegend starkverbreitert und das Profil wird daher von einer Lorentz-Form dominiert. Allerdings kommt in den Randbereichen des Plasmas aufgrund der geringeren Gastemperatur auch die Fremdgasverbreiterung nach Gl. 2.47 zum Tragen. Um diesen Anteil an der Lorentz-Breite zu bestimmen, wurde aus dem Gauß-Anteil die Doppler-Breite und darüber die Gastemperatur ermittelt. Zwar ist die Temperatur, welche aus der Linie H_α bestimmt wurde, etwas weniger fehlerbehaftet, jedoch kann diese nicht gleichzeitig gemessen werden. Da aber die Positionierung, wie

angegeben, nur auf 0,5 mm genau erfolgen kann, führt dies insbesondere in den Bereichen mit großen Temperaturgradienten zu erheblich größeren Unsicherheiten, als wenn H_β für die Bestimmung der Fremdgasverbreiterung verwendet würde. Die gemessenen Konturplots sind in Abb. 5.8 dargestellt. Es fällt auf, dass die Elektronendichte von links nach rechts abnimmt und ein

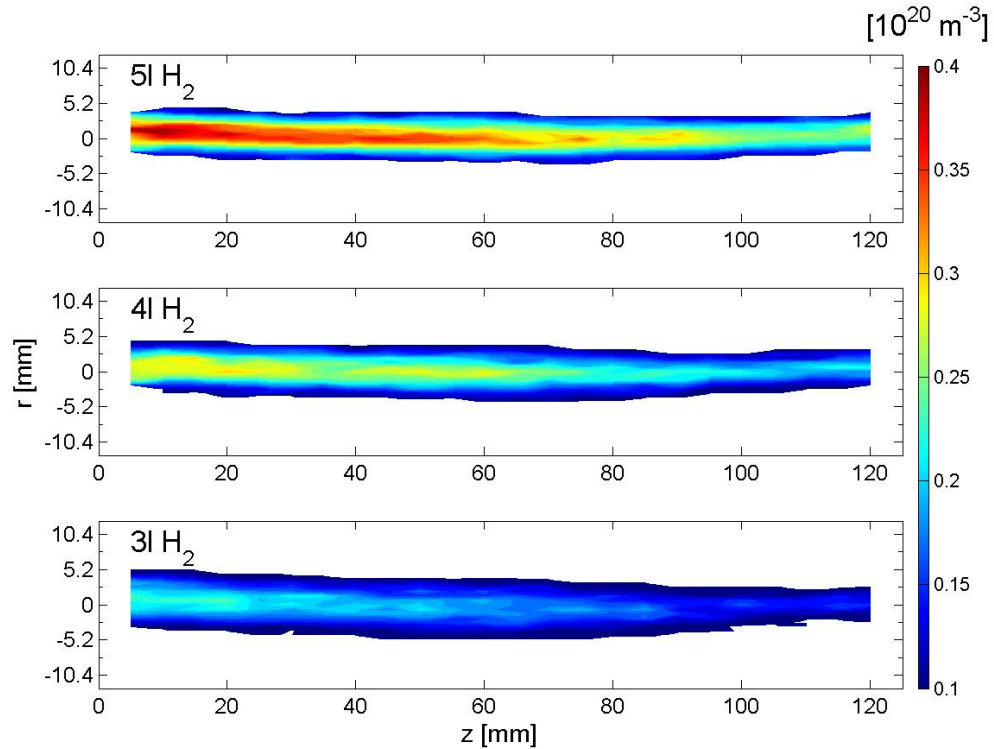


Abbildung 5.8: Konturplots der Elektronendichte n_e für die drei verschiedene Gasmischungen H_2/Ar von $\frac{5}{50}$, $\frac{4}{51}$ und $\frac{3}{52} \frac{\text{slm}}{\text{slm}}$. Die Elektronendichte nimmt mit steigendem Wasserstoffanteil zu und besitzt ein Maximum in Richtung des Gaseinlasses.

Maximum nahe dem Gaseinlass besitzt. Bei der Mischung H_2/Ar von $\frac{5}{50} \frac{\text{slm}}{\text{slm}}$ ist dieses Maximum $0,4 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Über die Saha-Gleichung wurde in Kap. 2.1.3 die Elektronendichte von reinem Wasserstoff berechnet. Aus dem Diagramm 2.5 können wir diese für eine Temperatur von 7000 K zu ca. $2 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ bestimmen. Multipliziert man diesen Wert mit dem Mischungsverhältnis von Wasserstoff zu Argon und berücksichtigt demnach nur die Elektronen, welche durch die thermische Dissoziation von Wasserstoff entstehen, so erhält man den Wert $0,18 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Da der Ionisierungsgrad von Argon bei 7000 K aufgrund der höheren Ionisierungsenergie von ca. 15,8 eV fast eine

Größenordnung geringer ist als der von Wasserstoff, aber der Partialdruck von Argon in der Entladung eine Größenordnung höher ist, muss dieser Wert für n_e verdoppelt werden.

Damit stimmt der mittels Saha-Gleichung ermittelte Wert für den Ort der maximalen Elektronendichte mit den Messungen sehr gut überein. An diesem Ort ist auch die zuvor ermittelte Differenz von T_e und T_{gas} etwas geringer und beträgt nur ca. 1000–1500 K. Bei Reduktion des Wasserstoffanteils sinkt die Elektronendichte. Dies stimmt ebenfalls mit den gemachten Annahmen überein. Damit ist eine gewisse Nähe zum LTG-Zustand des untersuchten Plasmas gegeben, auch wenn die Bedingung $T_e = T_{gas}$ nicht überall erfüllt ist.

Um den LTG-Zustand zu bestätigen, soll nun über die Stoßfrequenzen der unterschiedlichen Teilchen die Energierelaxationszeit τ abgeschätzt werden. Dies ist die Zeit, welche eine Teilchen der Sorte A braucht, um über Stöße mit Teilchen der Sorte B auf deren Temperatur zu gelangen. Als Modell nehmen wir das Teilchen A zunächst ruhend an und behandeln nur elastische Stöße der Teilchen untereinander, so dass Gl. 2.19 für den Energieübertrag pro Stoß gilt. Demnach ist $\tau = 1/(\nu_{AB}x_{AB})$ und lässt sich mit Kenntnis des Stoßquerschnitts σ_{AB} und den Ergebnissen für T_{gas} , T_e und n_e berechnen. Für Stöße zwischen Neutralgasteilchen wurde der gaskinetische Querschnitt, für Stöße zwischen Elektronen und Neutralgasteilchen der Ramsauer-Querschnitt und für die Stöße zwischen geladenen Teilchen der Gvosdover-Querschnitt verwendet [13].

Tabelle 5.1 zeigt die Energierelaxationszeiten für die auftretenden Stoßprozesse. Wie bereits erwähnt, thermalisieren einzelne Spezies untereinander sehr schnell, innerhalb von wenigen ns. Auch geladene Teilchen thermalisieren aufgrund der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung schnell, innerhalb von einigen μ s. Interessant ist aber die Zeit die ein Neutralgasatom braucht, um von den Elektronen auf deren Temperatur gebracht zu werden. Für Wasserstoff ergibt sich eine Energierelaxationszeit von 0,17 ms, was bei typischen Gasflüssen im Plasmabrenner einer zurückgelegten Strecke von deutlich unter 1 mm entspricht. Für Argon ergibt sich hier ein Wert von über 10 cm, was der Länge des Plasmabrenners entspricht. In einer reinen Argon-Entladung sollte die Gastemperatur demnach deutlich unter der Elektronentemperatur liegen. Jedoch können die Argonatome durch Stöße mit den bereits geheizten Wasserstoffatomen innerhalb kürzester Zeit auf deren Temperatur gebracht werden. Dies bestätigen auch Messungen der Gastemperatur von Argon (über die Doppler-Breite der Linien bei 696,543 und 706,722 nm), welche nahe an der gemessenen Temperatur von Wasserstoff liegt. Da es sich hierbei um mittels des Photomultipliers aufgenommene Einzelmessungen handelt, sind hier keine Daten zum Plasmaprofil vorhanden.

A→B	σ_{AB} [10 ⁻²⁰ m ²]	ν_{AB} [1/s]	x_{AB}	τ [s]
H→e	11	2,7·10 ⁶	0,0022	0,17·10 ⁻³
Ar→e	1	2,4·10 ⁵	0,00005	78·10 ⁻³
H→H	3,5	4,0·10 ⁷	1	25·10 ⁻⁹
Ar→Ar	14	2,6·10 ⁸	1	4·10 ⁻⁹
Ar→H	8	9,1·10 ⁷	0,095	116·10 ⁻⁹
e→e	3000	7,0·10 ⁸	1	1,4·10 ⁻⁹
H ⁺ →e	3000	7,0·10 ⁸	0,0022	0,66·10 ⁻⁶
Ar ⁺ →e	3000	7,0·10 ⁸	0,00005	26·10 ⁻⁶

Tabelle 5.1: Energierelaxationszeiten τ der am Prozess beteiligten Spezies. Außerdem sind die für die Berechnung notwendigen Stoßquerschnitte σ , Stoßfrequenzen ν und Energieübertragungsfaktoren x eingetragen. Untereinander thermalisieren diese im Bereich von wenigen ns. Der Energieübertrag von den Elektronen auf die Neutralgasteilchen braucht hingegen ms.

5.2 Ermittlung des Energiebedarfs

Nachdem die optischen Messungen zeigen, dass eine ausreichende Temperatur zur Verdampfung von Silizium vorhanden ist (der Siedepunkt von Silizium liegt bei 2628 K), ist von Interesse, ob die zur Verfügung stehende Mikrowellenleistung (30 kW) für den Prozess ausreicht.

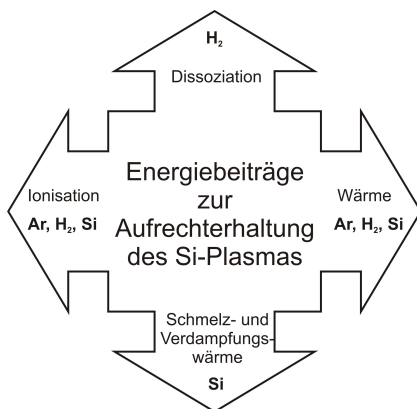


Abbildung 5.9: Veranschaulichung der einzelnen Energiebeiträge, welche für die Aufrechterhaltung eines Siliziumplasmas benötigt werden.

Als Anhaltspunkt soll die für eine Ar-H₂-Entladung bestimmte Temperatur von 7000 K Verwendung finden. Außerdem nehmen wir an, dass sich alle Schwerteilchen bei dieser Temperatur befinden und dass die Saha-Gleichung aus Kap. 2.1.3 gilt. Für den angestrebten Prozess soll Siliziumpulver in die Plasmaphase überführt werden. Die aus dem Plasma zugeführte Energie wird benötigt, um das Silizium zu erwärmen (Wärmekapazität von $c_{Si} = 0,7 \text{ kJ}/(\text{kg K})$), bei einer Temperatur von 1683 K zu schmelzen (Schmelzwärme: 50 kJ/mol) und am Siedepunkt von 2628 K zu verdampfen (Verdampfungswärme: 359 kJ/mol). Neben diesem Energieaufwand muss aber auch das Ar-

H₂-Plasma aufrecht erhalten bleiben, welches für die Verdampfung des Siliziums und dessen Abscheidung verwendet werden soll, siehe Abb. 5.9. Wasserstoff und Argon besitzen die Wärmekapazität von 14 kJ/(kg K) bzw. 0,5 kJ/(kg K). Gemäß der Saha-Gleichung ist der Wasserstoff bei einer Temperatur von 7000 K nahezu vollständig dissoziiert, wofür 435 kJ/mol aufgewendet werden müssen. Der Ionisierungsgrad beträgt für Wasserstoff bei dieser Temperatur $< 10^{-4}$, und sollte für Argon und Silizium ebenfalls gering ausfallen. Der für die Ionisation benötigte Energieaufwand kann also gegenüber der Wärmezufuhr vernachlässigt werden. Ebenso liefern Verluste durch Strahlungsemission eine sehr kleine Energiekomponente in der Größenordnung von ca. 100 W.

	Rate	Dissoziations- energie	Wärme- energie	Verdampf- ungswärme	Schmelz- wärme	Σ
		jeweils in Watt				
H ₂	5 slm	1618	735	-	-	2353
Ar	50 slm	-	5203	-	-	5203
Si	1 g/min	-	82	213	30	325

Tabelle 5.2: Die Tabelle zeigt die benötigten Leistungsbeiträge zur Aufrechterhaltung des Plasmas und zur Verdampfung des Siliziums für eine Gastemperatur von 7000 K, Argon- und Wasserstoffflüsse von 50 bzw. 5 slm und einer Siliziumfördertrate von 1 g/min.

Für die Beschichtung einer Fläche von 1 m² mit 1 μ m Silizium (Dichte $\rho_{Si} = 2,34 \text{ g/cm}^{-3}$) wird die Menge von 2,34 g benötigt. Da zunächst Flächen von 100 cm² oder kleiner beschichtet werden sollen und die Ausbeute des Materials auf $>10\%$ abgeschätzt werden kann, sollte eine sehr akzeptable Wachstumsgeschwindigkeit von $> 5 \text{ nm/s}$ für Siliziumraten von $<1 \text{ g/min}$ erreicht werden. Dieser Wert stellt das Maximum in der Abschätzung dar. Für die einzelnen Energiebeiträge ergeben sich die Werte aus Tabelle 5.2. In der Summe ergibt sich eine benötigte Leistung von 7881 W. Dieser Wert liegt höher als die tatsächlich eingekoppelte Leistung von 5 kW, was daran liegt, dass nicht die gesamte Gasmenge auf 7000 K erhitzt wird, sondern lediglich der Anteil, welcher mittig im Quarzrohr strömt. Die meiste Energie davon wird für die Dissoziation von Wasserstoff benötigt. Dieser ist neben seiner passivierenden Wirkung für die Schicht auch aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit für die Verdampfung des Siliziums wichtig. Außerdem hat atomarer Wasserstoff eine Ätzwirkung auf die Siliziumpartikel.

5.3 Modell zur Verdampfung eines Partikels

Neben der makroskopischen Betrachtung des Siliziumpulvers über den Parameter „Masse“ ist auch die Größe der einzelnen Partikel wichtig, da die benötigte Energie, um einen Partikel zu verdampfen, proportional zu dessen Volumen ist und innerhalb der Kontaktzeit mit dem Plasma von diesem aufgenommen werden muss.

Unter der Annahme, dass die Partikel sphärisch sind und daher das Volumen $V = \frac{4\pi r^3}{3}$ besitzen, ergibt sich die minimal benötigte Energie zu

$$E_{min} = V \rho_{Si} (c_{Si} \Delta T + Q_{Schmelz} + Q_{Dampf}), \quad (5.2)$$

wobei $Q_{Schmelz}$ und Q_{Dampf} die Schmelz- und die Verdampfungswärme hier bezogen auf 1 kg Silizium sind sowie ΔT die Differenz zwischen dem Siedepunkt und der Raumtemperatur ist. Dagegen muss man nun die im Flug aufgenommene Energie stellen, welche linear proportional zur Kontaktzeit der Partikel mit dem Plasma t_{Flug} , zur Partikeloberfläche $A_{Si} = 4\pi r_{Si}^2$ und zur Wärmestromdichte p_W , die auf den Partikel wirkt, abgeschätzt werden kann:

$$E_{Flug} = p_W A_{Si} t_{Flug}. \quad (5.3)$$

Die Flugzeit durch das Plasma lässt sich leicht durch die Länge des Plasmas und die Partikelgeschwindigkeit abschätzen, wobei sich die Geschwindigkeit aus dem Gasfluss und dem Rohrquerschnitt errechnen lässt. Die Wärmestromdichte hängt linear von der Temperaturdifferenz zwischen Plasma und Partikel ab

$$p_W = \alpha (T_{Plasma} - T_{Si}), \quad (5.4)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor α , der so genannte Wärmeübergangskoeffizient, sich aus der Nusselt-Zahl Nu berechnet

$$Nu = \frac{\alpha L}{\lambda_{Plasma}}. \quad (5.5)$$

Die charakteristische Länge L ist mit dem Partikeldurchmesser gleichzusetzen und λ_{Plasma} ist die Wärmeleitfähigkeit des Plasmas. Laut B. Dzur gilt für ein LTG-Plasma mit kleinen Reynolds-Zahlen $Nu = 2$ [53]. Diese Annahme für einen induktiv gekoppelten Plasmabrenner wurde hier für den Mikrowellenbrenner übernommen, da sich die beiden Quellen von den Dimensionen her ähnlich sind. Das Wärmeleitungspotential wurde von Chen und Pfender für eine Argon-Wasserstoff-Entladung abhängig von der Temperatur berechnet [54]. Daraus ermittelt sich die Wärmeleitfähigkeit zu

$$\lambda_{Plasma} \approx 2,1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}) \quad (5.6)$$

für einen Temperaturbereich von 5000–10000 K. Damit erhalten wir für die im Flug aufgenommene Energie

$$E_{Flug} = \frac{2\lambda_{Plasma}}{2r_{Si}}(T_{Plasma} - T_{Si})4\pi r_{Si}^2 t_{Flug}. \quad (5.7)$$

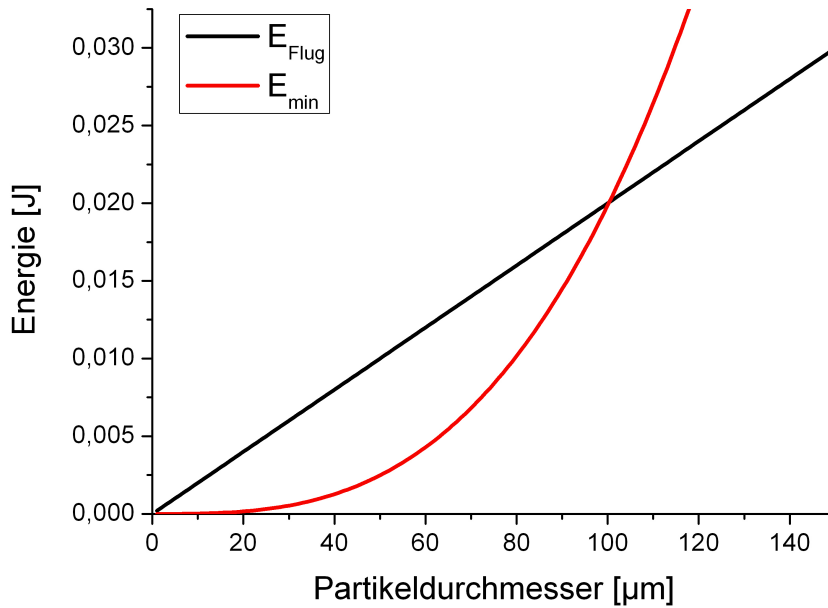


Abbildung 5.10: Bestimmung des maximalen Partikeldurchmessers für den Verdampfungsprozess. E_{Flug} ist die Energie, die der Partikel während der Kontaktzeit mit dem Plasma aufnehmen kann. E_{min} ist die benötigte Energie um den Partikel gerade zu verdampfen. Nach dieser Grafik können also Partikel bis zu einem Durchmesser von 100 μm vollständig verdampft werden.

In Abb. 5.10 sind E_{min} und E_{Flug} für eine Kontaktzeit von $t_{Flug} = 2,3$ ms aufgetragen. Dies entspricht einer Plasmalänge von 15 cm und einer Partikelgeschwindigkeit von $v = 65$ m/s, welche sich aus einem Trägergasfluss von 50 slm und einem Durchmesser der Gaszuführung von 4 mm berechnen.

Die aufgenommene Energie E_{Flug} besitzt eine lineare Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser, wohingegen E_{min} kubisch von diesem abhängig ist. Die beiden Kurven schneiden sich bei einem Durchmesser von 100 μm und einer Energie von ca. 20 mJ. Das bedeutet, dass die verwendeten Partikel mit einem Durchmesser von maximal 50 μm im Plasma vollständig verdampft werden sollten.

Zerlegt man den Verdampfungsvorgang in seine Einzelschritte bestehend aus der Erwärmung der Partikel bis zum Schmelzpunkt (a), dem Schmelzvorgang (b), die Erwärmung des flüssigen Siliziums bis zum Siedepunkt (c), das Verdampfen (d) und anschließend die Erwärmung des Siliziumgases (e), so lässt sich die Siliziumtemperatur über die zurückgelegte Flugstrecke im Plasma auftragen. Dies ist in Abb. 5.11 für einen Partikeldurchmesser von $50\ \mu\text{m}$ zu sehen. Die Partikelstrahlung gemäß dem Stefan-Boltzmann-Gesetz $P_{rad} = \sigma_{SB}T^4A_{Si}$, mit der Stefan-Boltzmann-Konstante σ_{SB} , ist hier vernachlässigbar, da die vom Plasma aufgenommene Leistung um mindestens zwei Größenordnungen darüber liegt. Bereits nach einem cm im Plasma soll-

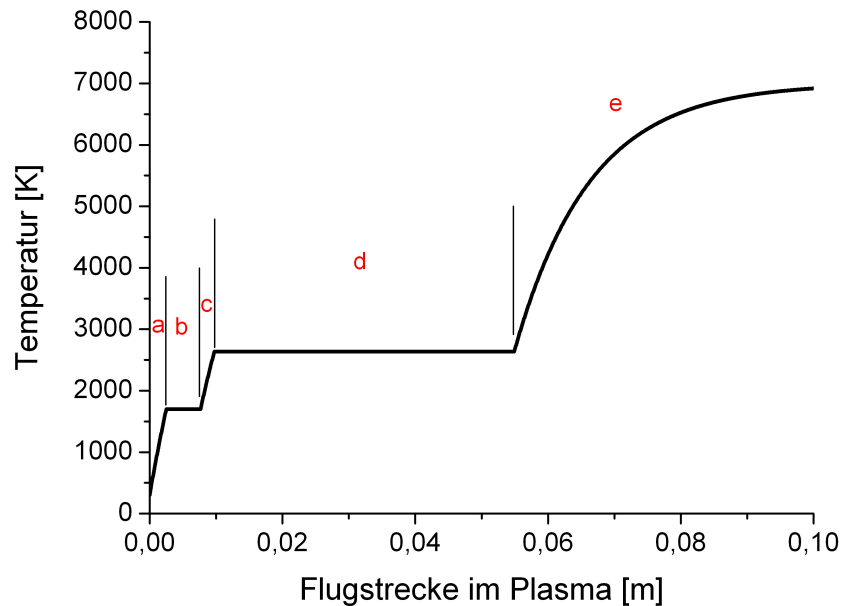


Abbildung 5.11: Verdampfungsvorgang eines Partikels mit dem Durchmesser von $50\ \mu\text{m}$ im Plasma unterteilt in die Erwärmung der Partikel bis zum Schmelzpunkt (a), dem Schmelzvorgang (b), die Erwärmung des flüssigen Siliziums bis zum Siedepunkt (c), das Verdampfen (d) und anschließend die Erwärmung des Siliziumgases (e). Die Partikeltemperatur steigt dabei mit der im Plasma zurückgelegten Strecke.

te der Partikel vollständig flüssig und nach ca. 6 cm vollständig verdampft sein. Für den folgenden Anstieg der Temperatur des Siliziumgases wurde die Näherung

$$c_p \approx \frac{f+2}{2} R_S = \frac{f+2}{2} \frac{R}{M_{Si}} \quad (5.8)$$

für die spezifische Wärmekapazität bei konstanten Druck verwendet, wobei f die drei translatorischen Freiheitsgrade eines Siliziumatoms sind und R_S die spezifische und R die allgemeine Gaskonstante ist. $M_{Si} = 28,1 \text{ g/mol}$ ist das molare Volumen von Silizium. Nach 10 cm haben die Siliziumatome ungefähr die Temperatur des Plasmas erreicht. Allerdings wurde hierfür angenommen, dass die Wärmestromdichte nach Gl. 5.4 auch für das Siliziumgas gilt. Deutlich effektiver wird in der gasförmigen Phase allerdings die Heizung über Stöße mit den Plasmateilchen sein. Da Argon eine ähnliche Masse wie Silizium aufweist, ist der Energieübertrag pro elastischem Stoß gemäß dem Massenfaktor Gl. 2.19 $x_{ArSi} \approx 0,97$ sehr groß.

5.4 Einfluss der Plasmawechselwirkungszeit

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die Effektivität des Verdampfungsvorgangs, und damit der Aggregatzustand mit dem das Silizium den Plasma-brenner verlässt, im Wesentlichen von der Kontaktzeit der Partikel mit dem Plasma abhängt. Die größten verwendeten Partikel sollten auch innerhalb des Resonators vollständig verdampft sein. Tatsächlich wurde aber beobachtet, dass noch ein Teil der Partikel den Brenner in der flüssigen Gasphase verlässt. Daher wurde die Länge des Plasmas variiert, indem die Höhe des Resonators verändert wurde. Neben der bereits einfachen Hohlleiterhöhe wurde ein Brennersystem mit der doppelten Höhe aufgebaut. Als Folge sollte sich die Länge des Plasmas ungefähr verdoppeln. Die Adaption des Resonators an den Hohlleiter erfolgte über einen $\lambda/4$ -Transformator. Dieser vergrößert den Hohlleiter zunächst auf ca. die 1,5-fache Höhe und besitzt gemäß seinem Namen die Länge von $\lambda/4$. Dadurch löschen sich Reflexionen, die an den beiden Vergrößerungsstufen des Hohlleiters entstehen, gegenseitig aus. Des Weiteren wurde auch ein Brennersystem mit einem Viertel der Hohlleiterhöhe aufgebaut. Auch hier erfolgte der Anschluss über einen $\lambda/4$ -Transformator. Da der Brenner modular konstruiert worden ist, konnte die Höhe relativ einfach durch das Austauschen der Wandelemente angepasst werden. In Abb. 5.12 ist das Brennersystem in der doppelten Hohlleiterhöhe gezeigt. Daneben ist je ein Wandelement der anderen beiden Konfigurationen zu sehen.

Interessant ist das Verhalten der Plasmaparameter in Bezug auf die veränderte Konfiguration. Daher wurden die Parameter T_{gas} , T_e und n_e für die drei Gasmischungen H_2/Ar von $\frac{5}{50}$, $\frac{4}{51}$ und $\frac{3}{52} \frac{\text{slm}}{\text{slm}}$ wie im vorigen Kapitel bestimmt. Zunächst fällt auf, dass das Plasma in axialer Richtung nun eine starke Variation des Durchmessers besitzt, sodass sich in der Draufsicht ein linsenförmiges Emissionsprofil ergibt. Da die emittierenden Atome vorwiegend über Elektronenstöße angeregt werden, sollte sich das Emissionsprofil

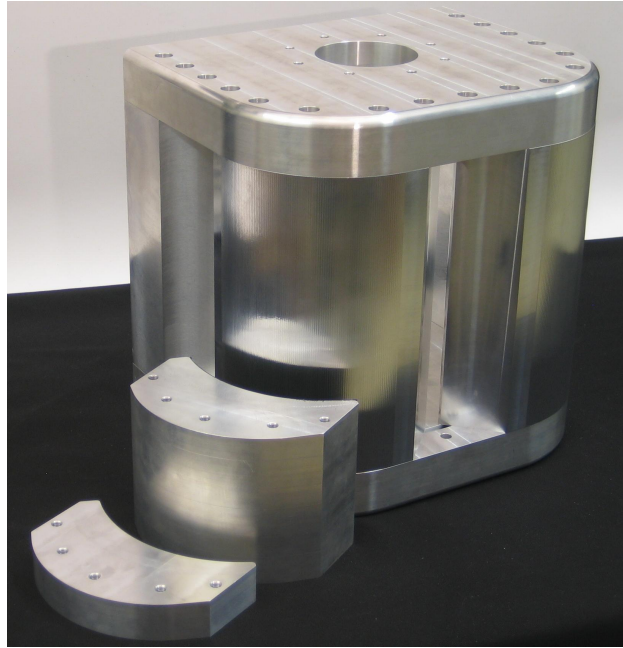


Abbildung 5.12: Fotografie des Brennersystems in doppelter Hohlleiterhöhe. Mit abgebildet sind je ein Wandelement der einfachen und der viertelshohen Konfiguration.

in dem der Elektronendichte wiederfinden.

In Abb. 5.13 sind die Konturplots der Elektronendichte gezeigt. Das Maximum mit einem Wert von $n_e \approx 0,6 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ im Falle vom Mischungsverhältnis $\frac{5}{50} \frac{\text{slm}}{\text{slm}}$ liegt wie schon beim einfachen System in Richtung Gaseinlass hin verschoben. Innerhalb der Fehlertoleranz der Temperaturbestimmung passt auch hier die gemessene Elektronendichte zu dem aus der Saha-Gleichung berechneten Wert. In Richtung Düse hingegen wird das Plasma diffus und deutlich lichtschwächer. Die Elektronendichte sinkt hier bis auf Werte deutlich unter $0,1 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Neben der beobachteten Form des Plasmas und der leicht höheren Elektronendichte decken sich die Ergebnisse bis jetzt für den doppelten Brenner mit denen des einfachen Systems.

Der größte Unterschied zwischen den beiden Systemen wurde im axialen Verlauf von T_e beobachtet (siehe Abb. 5.14a)). Hier steigt die Temperatur bis zur Mitte des Resonators zunächst auf eine Temperatur von mehr als 9000 K an und fällt anschließend wieder ab. An den Enden des Resonators ist $T_e \approx 7000 \text{ K}$. Dieses Profil erklärt sich durch eine unsymmetrische Energieeinkopplung bedingt durch die Höhe des Resonators. Für bestimmte Brennerhöhen größer als $\lambda/2$ können sich stehende Wellen entlang der z -Richtung ausbilden. Dadurch kommt es in der Mitte des doppelten Systems zu einer

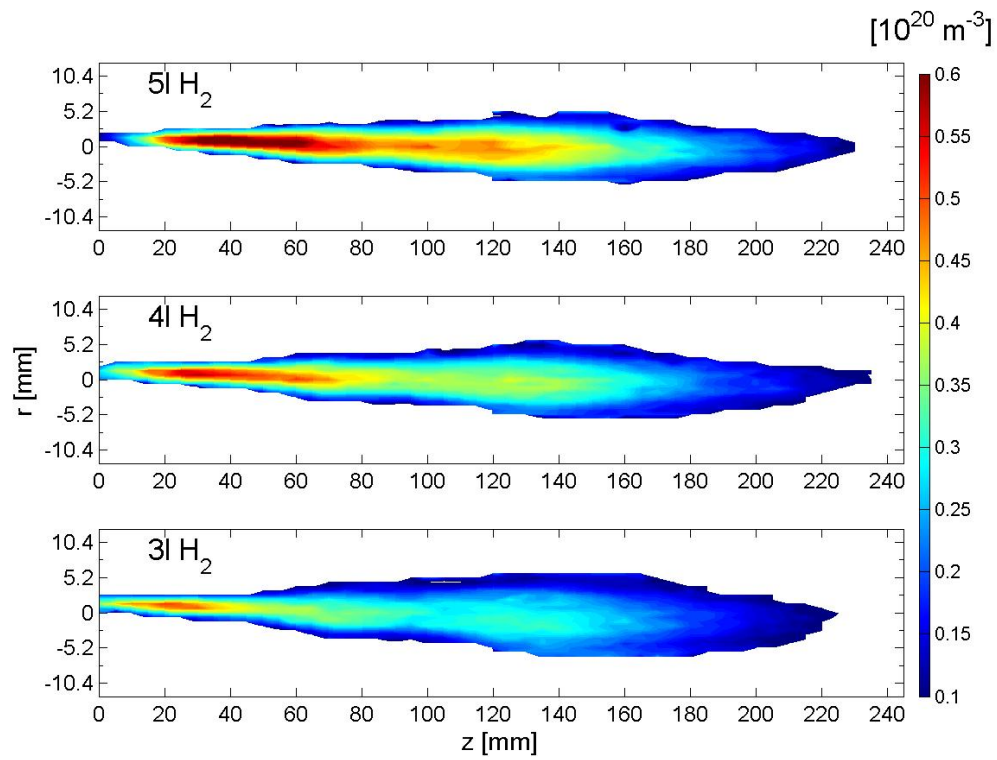


Abbildung 5.13: Konturplots der Elektronendichte n_e für drei verschiedene Gas-mischungen H_2/Ar von $\frac{5}{50}$, $\frac{4}{51}$ und $\frac{3}{52} \frac{\text{slm}}{\text{slm}}$ für die Brennerkonfiguration in doppelter Hohlleiterhöhe.

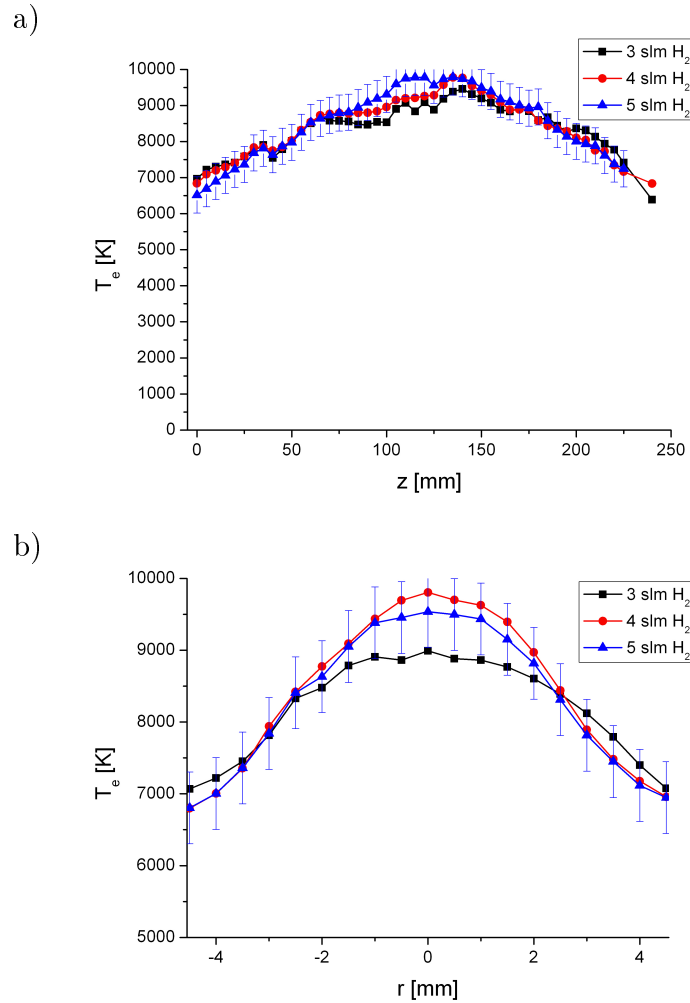


Abbildung 5.14: a) Axiales und b) radiales Profil der Elektronentemperatur T_e für drei verschiedene Gasmischungen H_2/Ar von $\frac{5}{50}$, $\frac{4}{51}$ und $\frac{3}{52} \frac{\text{slm}}{\text{slm}}$ für die Brennerkonfiguration in doppelter Hohlleiterhöhe.

Erhöhung des elektrischen Feldes und damit zu einer erhöhten Energiedeposition. Die radialen Profile in Abb. 5.14b) entsprechen der axialen Position $z = 125$ mm und sind denen aus Abb. 5.5 sehr ähnlich.

Dass das axiale Profil von T_e jedoch kaum eine Auswirkung auf die Gastemperatur hat, ist in den Konturplots der Abb. 5.15 zu sehen. Die maximale

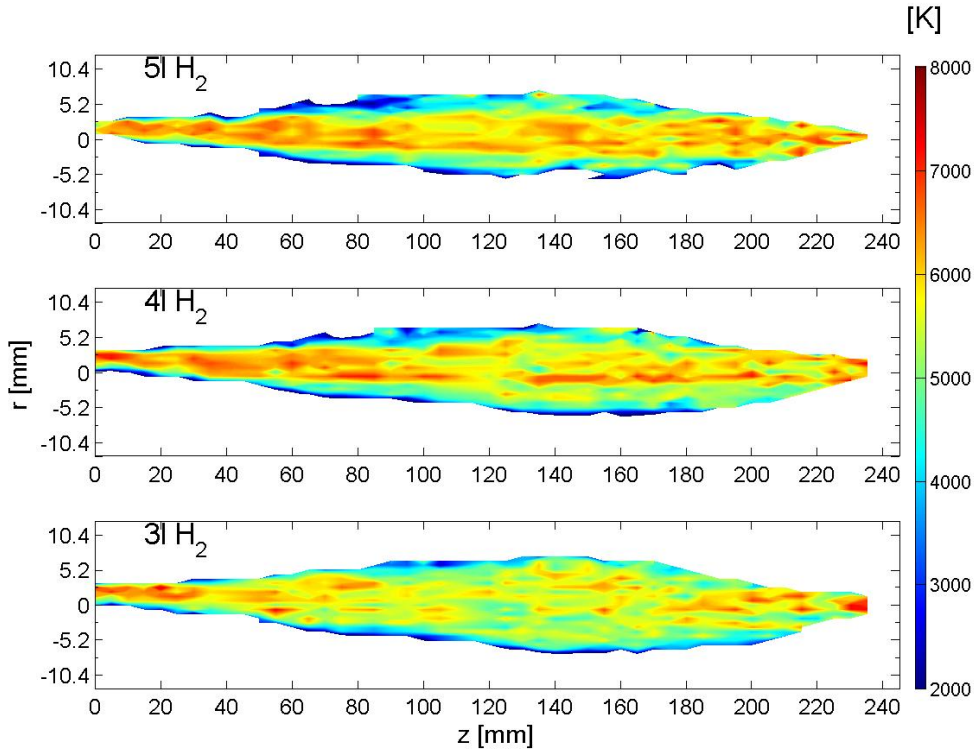


Abbildung 5.15: Konturplots der Gastemperatur T_{gas} für drei verschiedene Gas-mischungen H_2/Ar von $\frac{5}{50}$, $\frac{4}{51}$ und $\frac{3}{52} \frac{slm}{slm}$ für die Brennerkonfiguration in doppelter Hohlleiterhöhe.

Temperatur mit ca. 7000 K liegt hier wieder im Zentrum des Plasmas. Bei Reduktion des Wasserstoffanteils verbreitert sich das Plasma, wie dies bereits beim einfachen System beschrieben wurde.

Da es für den Verdampfungsprozess lediglich auf die Gastemperatur des Plasmas ankommt, welche für beide Systeme gleich hoch ist, sollte der doppelte Brenner nun auch zu einem größeren Anteil an verdampften Siliziumpartikeln führen. Dies konnte aber in Beschichtungsversuchen nicht bestätigt werden. Die abgeschiedenen Schichten bestanden wieder vorwiegend aus Siliziumpartikeln, welche das Substrat in der flüssige Phase erreichten.

Daher wurde der Verdampfungsprozess in-situ mit einer Hochgeschwin-

digkeitskamera untersucht. Das gesamte Plasma wurde über ein Weitwinkelobjektiv auf den Kamerachip abgebildet. Die Auflösung betrug 640×128 Pixel bei einer Aufnahme­frequenz von 20000 fps („frames per second“).

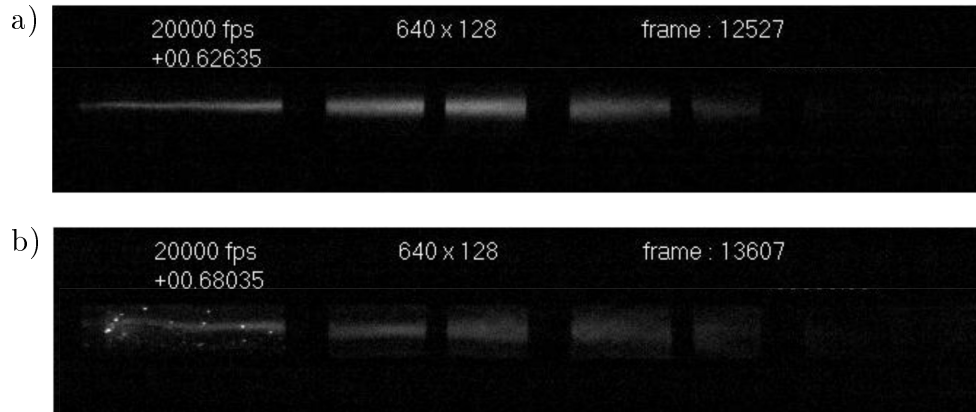


Abbildung 5.16: Aufnahmen des Verdampfungsprozesses mit der Hochgeschwindigkeitskamera. a) zeigt die Entladung ohne die Zugabe von Siliziumpulver. Das linsenförmige Emissionsprofil ist gut zu erkennen, wird allerdings durch vier Aluminiumstreifen abgedeckt, welche verhindern, dass die Mikrowelle durch den Spektroskopieschlitz ausgekoppelt wird. b) zeigt die Entladung einige ms später. Hier werden von links kontinuierlich Pulverpartikel in das Plasma eingeblasen, verlassen dieses aber nach wenigen cm.

In Abb. 5.16 sind zwei Aufnahmen dieser Messung gezeigt. Die erste zeigt das Plasma ohne die Zugabe von Siliziumpartikeln. Das beschriebene Emissionsprofil ist zu erkennen, wobei es jedoch durch 4 Aluminiumstreifen abgedeckt ist. Diese sind nötig, da die Mikrowellenstrahlung durch die Spektroskopieschlitze des doppelten Systems auskoppeln kann, sobald das Plasma brennt. In Abb. 5.16b) sind einige glühende Si-Partikel zu erkennen, welche von links in das Plasma eingeblasen worden sind. Die Partikel verlassen den heißen Plasmakern aber schon nach wenigen cm und fliegen dann im deutlich kälteren Randbereich am Plasma vorbei. Daher ist ihre Leuchterscheinung auch nur auf die ersten 5–6 cm begrenzt. Da das Plasma bzw. das heiße Gas inklusive der Partikel noch durch die Düse strömen muss, werden die Partikel, bevor sie auf das Substrat treffen, erneut geheizt. Dieser Vorgang ist aber unabhängig von der Plasmalänge, weshalb die Beschichtungsergebnisse im folgenden Kapitel auf das einfache Brennersystem beschränkt werden.

Kapitel 6

Schichteigenschaften

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, dass Siliziumpulver zwar mittels des Mikrowellenbrenners verdampft werden kann, jedoch immer ein gewisser Anteil an nicht vollständig verdampften Partikeln den Brenner durch die Düse verlässt. Daher muss die Substratposition sorgfältig ausgewählt werden, um Schichten abzuscheiden, welche die optischen und elektrischen Eigenschaften von konventionell hergestellten a-Si:H-Schichten besitzen.



Abbildung 6.1: Abbildung der Beschichtungszone hinter der Düse. Neben der thermischen Emission der Partikel erkennt man das bläuliche Leuchten des Siliziumgases.

Abb. 6.1 zeigt ein Foto der Beschichtungszone hinter der Düse. Man erkennt zum einen die thermische Emission der Si-Partikel und zum anderen

das diffuse, bläuliche Leuchten des Siliziumgases. Die Expansionskegel der Partikel und des Gases haben aufgrund der Massenträgheit unterschiedliche Öffnungswinkel. Für die Partikel wurde der Öffnungswinkel zu ca. 17° bestimmt, indem ein Depositionsquerschnitt der Partikel von ca. 9 cm im Abstand von 30 cm zur Düse gemessen wurde. Der Öffnungswinkel des Siliziumgases beträgt dagegen ca. 90° . Daher ist es auch möglich, Schichten aus der reinen Gasphase abzuscheiden, ohne dass die Partikel dazu vollständig verdampft worden sind.

Die Morphologie der Schichten ist vor allem vom Aggregatzustand des auftreffenden Siliziums abhängig. Im Partikelstrahl werden Schichten abgeschieden, deren Haftung und Dichte hoch sind. Die optischen Eigenschaften genügen jedoch nicht denen eines Photovoltaikabsorbers. Die Schichten besitzen eine gräuliche Farbe und sind relativ rau. In Abb. 6.2 ist die REM-

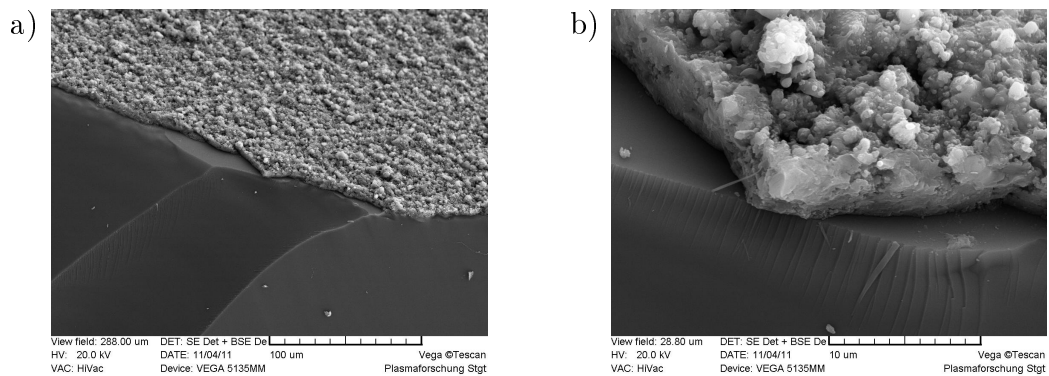


Abbildung 6.2: REM-Aufnahme der Bruchkante einer Schicht, welche im Partikelstrahl abgeschieden worden ist in a) 1000- und b) 10000-facher Vergrößerung. Neben der großen Rauheit erkennt man gut die Morphologie der Schicht, woraus auf den flüssigen Aggregatzustand der Partikel vor dem Auftreffen auf das Substrat geschlossen werden kann.

Aufnahme der Bruchkante einer solchen Schicht gezeigt. Bild a) zeigt diese Kante in 1000-fache Vergrößerung inklusive einem Teil der Oberfläche der Schicht. Die Rauheit liegt im Bereich von wenigen μm , wodurch sichtbares Licht stark gestreut wird. In Abb. 6.2b) ist die 10000-fache Vergrößerung der selben Stelle gezeigt. Man erkennt hier die einzelnen erstarrten Siliziumtropfen, welche das Schichtwachstum bestimmen.

Wird das Substrat außerhalb des Partikelstrahls im Expansionskegel der Gasphase positioniert, so kommt es zu einem Wachstum, welches dem Wachstum gängiger PECVD-Verfahren sehr nahe kommt. In Abb. 6.3 ist die Bruchkante einer solchen Schicht in 10000- und in 30000-facher Vergrößerung dargestellt. Die hellere Zwischenschicht ist eine Molybdänschicht, da als Sub-

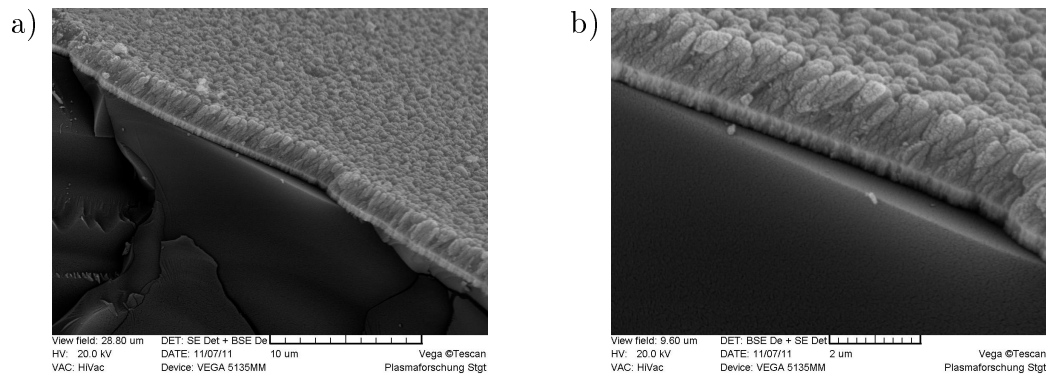


Abbildung 6.3: REM-Aufnahme der Bruchkante einer Schicht, welche im Expansionskegel der Gasphase abgeschieden worden ist in a) 10000- und b) 30000-facher Vergrößerung. Als Substrat diente ein mit Molybdän beschichtetes Glassubstrat, welches zu der helleren Zwischenschicht führt. Durch die leitfähige Zwischenschicht kann sich das Substrat im Elektronenstrahl nicht aufladen, was zu einer Verbesserung der Qualität der Aufnahme führt.

strat ein Molybdän-Spiegel diente. Dies hat zum einen den Vorteil, dass sich das Substrat im Elektronenstrahl des REMs nicht aufladen kann und dadurch deutlich höhere Auflösungen erzielt werden können und zum anderen lassen sich Proben dieser Art mittels Reflexions-FTIR (Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie) charakterisieren. Die Rauheit dieser Schicht beträgt nur noch einige 10 nm und die aus der Aufnahme bestimmte Schichtdicke ca. $1,4 \mu\text{m}$. Die Beschichtungszeit betrug 2 min wodurch sich eine Wachstumsrate von $11,7 \text{ nm/s}$ ergibt. Dies liegt mehr als eine Größenordnung über den typischen Raten für die a-Si:H-Herstellung. Das Wachstum der Schicht ist vorwiegend kolumnar, wobei der Durchmesser der einzelnen Säulen mit steigender Schichtdicke zunimmt. Da diese Struktur für die Rauheit verantwortlich ist, kommt es bei einer solarrelevanten Schichtdicke von ca. 500 nm zu deutlich glatteren Oberflächen. Eine gewisse Rauheit der Schichten einer Dünnschichtzelle ist jedoch meist gewünscht, da diese die Absorption des Lichts durch sogenanntes „light trapping“ verbessern kann, wie z.B. von Müller et al. gezeigt wird [55]. Durch Streuung oder auch Beugung wird die zurückgelegte Strecke des Lichts im Material gezielt verlängert.

Je nach Abstand des Substrats zum Expansionskegel der Partikel, kann es vorkommen, dass ein solcher die aus der Gasphase gewachsene Schicht trifft. Abhängig vom Zustand des Partikels sowie dem Auftreffwinkel kommt es dadurch zu unterschiedlichen Defekten in den Schichten. Abb. 6.4 zeigt die REM-Aufnahmen zweier verschiedener Arten solcher Defekte in der Draufsicht. In Bild a) ist die Abscheidung von ehemals flüssigen Partikeln zu se-

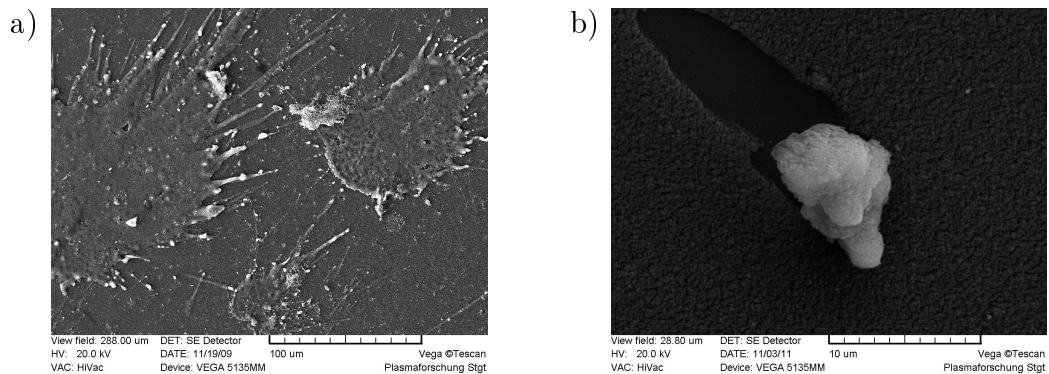


Abbildung 6.4: REM-Aufnahme von zwei verschiedenen Defekten im Schichtwachstum. Aufnahme a) zeigt die Abscheidung von flüssigen Partikeln unter einem flachen Winkel, was zu einer Spritzerform der Abscheidung führt. Aufnahme b) zeigt den Einschlag eines Partikels am Ende bzw. direkt nach dem Beschichtungsvorgang.

hen, welche das Substrat unter einem flachen Winkel getroffen haben. Die Anflugrichtung war in diesem Falle von links unten, wodurch sich die gezeigte Spritzerform erklären lässt. In Abb. 6.4b) traf ein Partikel am Ende oder nach der Beschichtung das Substrat von links oben, was zu einem Abschälen der Schicht im Bereich des Einschlags geführt hat. Beide Defekte führen zur Untauglichkeit der Schicht für photovoltaische Anwendungen, können aber durch das Einhalten von einem Abstand von einigen cm zum Partikelstrahl oder durch den Einbau einer zusätzlichen Blende verhindert werden.

Wie bereits erwähnt, eignen sich die beschichteten Molybdänsubstrate für die FTIR-Analyse. Verwendet wurde das Spektrometer „Vector22“ der Fa. Bruker. Abb. 6.5 zeigt das Spektrum einer typischen Probe im Wellenzahlbereich zwischen 400 und 3000 cm^{-1} . Die in amorphem Silizium am häufigsten auftretende Verbindung zweier Siliziumatome taucht in diesem Spektrum nicht auf, da ihre Schwingung nicht IR-aktiv ist. Dafür findet sich im Bereich zwischen 1000 und 1250 cm^{-1} die Si-O-Si-Streckschwingung sowie die dazugehörige longitudinale optische Mode, die als der Berremann-Effekt bekannt ist, welcher in einer früheren Arbeit untersucht wurde [56]. Da dieser Effekt schon bei geringen Schichtdicken sichtbar wird, kann es sich hierbei um eine oberflächliche Oxidschicht handeln. Es ist bekannt, dass Silizium an der Luft rasch oxidiert.

Zwischen 1900 und 2300 cm^{-1} liegt die Si-H-Streckschwingung, wobei die Frequenz stark von der Umgebung des beteiligten Siliziumatoms abhängt, wie G. Lucovsky zeigt [57]. In Abb. 6.5 ist dieser Bereich herausvergrößert und die Position der verschiedenen auftretenden Gruppierungen nach G. Lucovsky

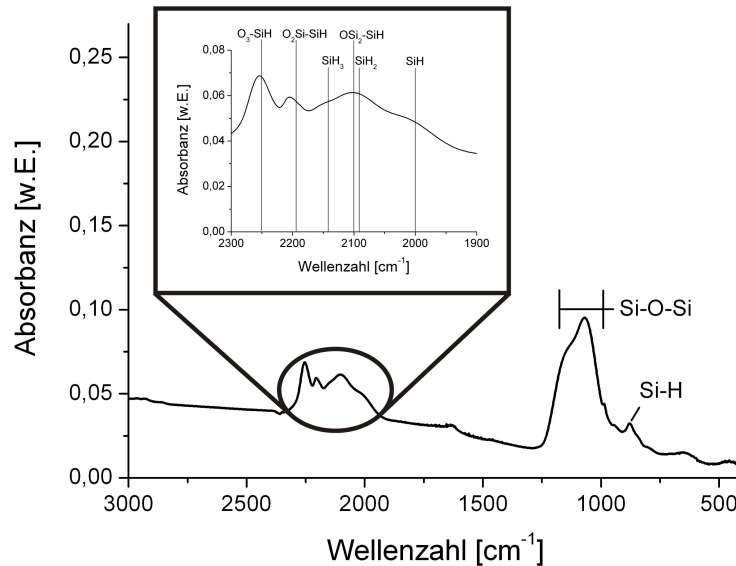


Abbildung 6.5: FTIR-Analyse einer repräsentativen Schicht im Wellenzahlbereich zwischen 400 und 3000 cm^{-1} . Neben der Si-O-Si-Streckschwingung oberhalb von 1000 cm^{-1} befindet sich zwischen 1900 und 2300 cm^{-1} die Si-H-Streckschwingung für die verschiedenen Umgebungsanordnungen des beteiligten Siliziumatoms (siehe Tab. 6.1).

Gruppe	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
$\text{Si}_3 - \text{SiH}$	2000
$\text{HSi}_2 - \text{SiH}$	2090
$\text{H}_2\text{Si} - \text{SiH}$	2140
$\text{OSi}_2 - \text{SiH}$	2100
$\text{O}_2\text{Si} - \text{SiH}$	2190
$\text{O}_3 - \text{SiH}$	2250

Tabelle 6.1: Wellenzahlen der Si-H-Streckschwingung für unterschiedliche lokale Gruppierungen nach Ref. [57]. An das an der Schwingung beteiligte Siliziumatom können drei weitere Atome gebunden sein, wobei neben Silizium und Wasserstoff auch Sauerstoff in Frage kommt, da die a-Si:H-Schichten nachoxidieren können.

eingezeichnet. In Tab. 6.1 ist die dazugehörige Wellenzahlen eingetragen. Bis auf eine kleine Abweichung von ca. 15 cm^{-1} bei der $\text{O}_2\text{Si-SiH}$ -Gruppe stimmen die Wellenzahl der Absorbanzmaxima mit der zugeordneten Gruppe exakt überein.

Um den Sauerstoffanteil in der Schicht zu quantifizieren, wurde eine Elementanalyse mittels XPS („X-Ray Photoelectron Spectroscopy“ zu deutsch Röntgenphotoelektronenspektroskopie) durchgeführt. Über den Photoeffekt werden Elektronen mittels Röntgenstrahlung aus der Probe gelöst, welche anschließend energieaufgelöst detektiert werden. Über diese Energie lässt sich die Bindungsenergie der Elektronen bestimmen, welche charakteristisch für das Element ist, aus dem das Elektron stammt. Zunächst wurden ca. 100 nm Material und damit die Oxidschicht der Probe über einen Sputterprozess entfernt. Als Sputtergas dient Argon, weshalb dieses in der Elementanalyse auftauchen kann. Außerdem wurde Stickstoff mit 3,2 %, Sauerstoff mit 10,8 %

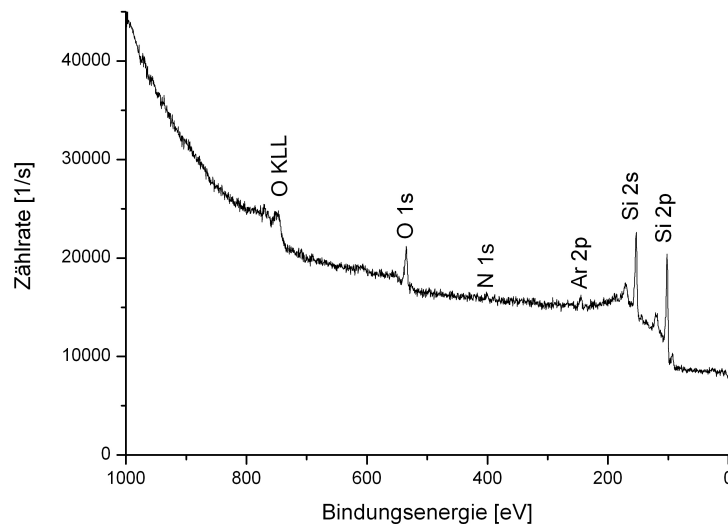


Abbildung 6.6: XPS-Messung zur quantitativen Elementanalyse einer repräsentativen Schicht. Diese Schicht setzt sich aus 86 % Silizium, 10,8 % Sauerstoff und 3,2 % Stickstoff zusammen. Da zunächst ca. 100 nm der Oberfläche über einen Sputterprozess entfernt wurden, wird das hierfür verwendete Argon ebenfalls detektiert. Wasserstoff kann aufgrund seines geringen Wirkungsquerschnitts mittels XPS nicht quantifiziert werden.

und Silizium mit 86 % ermittelt. Wegen des geringen Wirkungsquerschnitts ist Wasserstoff mittels XPS-Messung nicht nachweisbar. Der Stickstoff und ein Anteil des Sauerstoffs werden über das Restgas in der Vakuumkammer

mit in die Schicht eingebaut. Ein anderer Teil des Sauerstoffs wird höchstwahrscheinlich über die Partikel in den Prozess eingebracht, da diese auch oxidieren können. Eine mögliche Lösung, um dies zu verhindern, ist die Vorbehandlung des Pulvers mit Flusssäure und die Lagerung des Pulvers im Vakuum oder unter Schutzgasatmosphäre.

Neben der Zusammensetzung der Schicht sind die Halbleitereigenschaften von großem Interesse. Im Rahmen einer Diplomarbeit wurde ein Leitfähigkeitsmessstand entwickelt und aufgebaut, um das Verhältnis aus der Photo- und Dunkelleitfähigkeit der Proben zu bestimmen [58]. Die Bestrahlung der Probe mit Licht oberhalb einer gewissen Energie führt zur Erzeugung von Ladungsträgern in der Schicht, woraus die Photoleitfähigkeit σ_p resultiert. Demnach ist σ_p proportional zur Absorptionsfähigkeit der Schicht mit typischen Werten von $> 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Die Dunkelleitfähigkeit σ_d ist abhängig von der Defektdichte, sodass für gute intrinsische a-Si:H-Schichten ein möglichst hohes Verhältnis σ_p/σ_d erwünscht wird. Für die Solartauglichkeit sollte $\sigma_p/\sigma_d > 10^5$ sein. Da die Leitfähigkeit von Halbleitern eine sehr starke Temperaturabhängigkeit besitzt, muss darauf geachtet werden, dass die Messungen auch bei der gleichen Temperatur durchgeführt werden. In ersten Messungen zeigte sich, dass die Dunkelleitfähigkeit zu hoch ist und kaum von der gemessenen Helleitfähigkeit abweicht. P. Büchele zeigt aber, dass das Probenhandling einen großen Einfluss insbesondere auf die Dunkelleitfähigkeit hat [58].

Im Gegensatz zu kristallinen Halbleitern mit ihren definierten Bandkanten besitzen amorphe Halbleiter sogenannte Bandausläufer, welche aus der Variation des Bindungswinkels und der Bindungslänge resultieren. Somit ist der Begriff des Bandabstands für den Bereich zwischen Valenz- und Leitungsband nicht ganz zutreffend, weshalb beim amorphen Halbleiter von einer Mobilitätslücke gesprochen wird. Zwar existieren Zustände auch innerhalb dieser Lücke, wie z. B. die Defektzustände, jedoch tragen diese, aufgrund ihrer geringen Dichte, kaum zur Photoleitfähigkeit bei. Die optische Lücke wird über den Tauc-Plot bestimmt, weshalb sie auch als „Tauc gap“ E_T bekannt ist [59]:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = c(h\nu - E_T). \quad (6.1)$$

Die Wurzel aus dem Absorptionskoeffizient α multipliziert mit der Anregungsenergie $h\nu$ ergibt über die Anregungsenergie aufgetragen eine Gerade mit der Steigung c , welche die $(h\nu)$ -Achse bei E_T schneidet. Dieses Verhalten gilt bei vielen amorphen Festkörpern für Übergänge aus dem Valenz- in das Leitungsband unter der Annahme von parabolischen Bändern und konstanten Matrixelementen [60]. Der Absorptionskoeffizient α lässt sich durch Messung der Reflexion und Transmission, sowie der Schichtdicke d der Probe

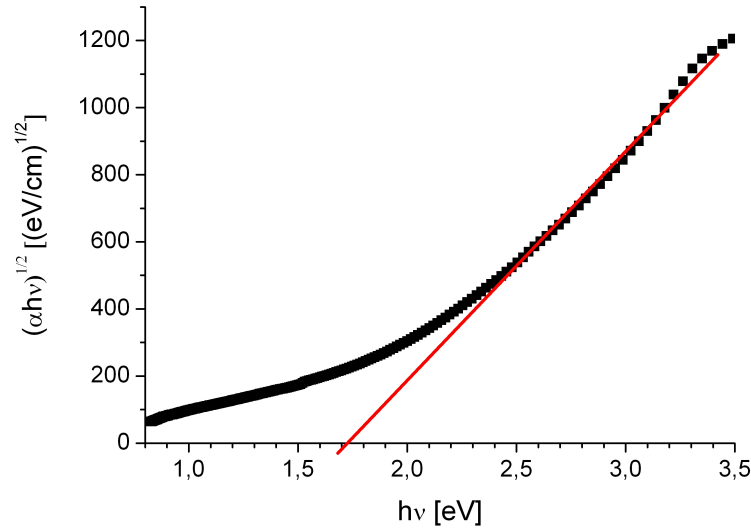


Abbildung 6.7: Tauc-Plot zur Bestimmung der optischen Bandlücke von amorphen Halbleitern. Diese Messung wurde vom „International Solar Energy Research Center Konstanz“ durchgeführt.

bestimmen. Nach dem Beerschen Absorptionsgesetz gilt

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (6.2)$$

und damit für eine Schicht der Dicke d

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln(I_0/I(d)), \quad (6.3)$$

wobei I_0 die gesamte Intensität abzüglich dem reflektierten Anteil und $I(d)$ gleich dem transmittierten Anteil sind. Über die Interferenzstruktur lässt sich bei bekanntem Brechungsindex die Schichtdicke bestimmen. Diese Messungen wurden vom „International Solar Energy Research Center Konstanz“ durchgeführt. Abb. 6.7 zeigt als Ergebnis dieser Messungen einen Tauc-Plot. E_T liegt mit 1,7 eV bei der optischen Lücke von a-Si:H. Im Gegensatz zu PECVD-a-Si:H ist jedoch die Steigung der Fitgeraden etwas geringer, was auf stärkere Bandausläufer hin deutet. Dies würde eine stärkere Amorphizität bedeuten, also eine höhere Variation in den Bindungswinkeln und -längen.

Letztlich ist es gelungen hydrogenisiertes amorphes Silizium direkt aus Siliziumpulver abzuscheiden. Die Morphologie und die optischen Eigenschaften sind dabei zu konventionell hergestellten Schichten nahezu identisch. Allerdings zeigt die elektrische Charakterisierung noch einen deutlichen Verbesserungsbedarf der Schichtqualität, insbesondere was die Defektdichte betrifft.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass es grundsätzlich möglich ist, über einen Plasmaprozess aus Siliziumpulver a-Si:H mit Wachstumsraten > 10 nm/s abzuschneiden. Die Verwendung eines Mikrowellenplasmabrenners hat gegenüber DC-Plasmabrennern den großen Vorteil der elektrodenlosen Energiezuführung, sodass die Verunreinigung der Schicht mit Elektrodenmaterial wie Kupfer oder Wolfram ausgeschlossen ist. Um jedoch ähnliche Leistungsdichten wie konventionelle Quellen für das Plasmaspritzen zu erreichen, wurde ein bestehendes System bei 2,45 GHz auf eine Frequenz von 915 MHz skaliert. Die über numerischer Simulationen mittels CST Microwave Studio[®] bestimmte elektrische Feldverteilung mit einem Feldmaximum am koaxialen Innenleiter konnte für den Zündvorgang mittels Aufnahmen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera verifiziert werden. Im Betrieb bildet sich dann ein linear ausgedehntes, freistehendes Plasma aus. Die über spektroskopische Untersuchungen ermittelte maximale Gastemperatur liegt im Falle einer Luftentladung bei 3500 K und im Falle eines Ar-H₂-Plasmas bei 7000 K. Daher können Si-Partikel mit einem Siedepunkt von 2628 K verdampft werden.

Die große Herausforderung dabei ist, dass eine starke Wechselwirkung der Plasmateilchen untereinander und mit den Si-Partikeln benötigt wird, um das Pulver zu verdampfen, gleichzeitig aber die mittlere freie Weglänge für den Abscheideprozess in der Größenordnung der Plasmadimension sein muss, um ein Agglomerieren der Schichtbildner zu verhindern. Dieses Problem wurde durch die Separation der Partikelverdampfung und der Schichtabscheidung mit Hilfe einer Düse gelöst. Dadurch kann das Si-Pulver verdampft werden, ohne dass es zu einer Staubbildung bei der Abscheidung kommt.

Das verwendete Si-Pulver wurde klassiert und hinsichtlich der Förderbarkeit untersucht. Da kommerzielle Pulverförderer entweder zu große Fördereraten besitzen, füllstandsabhängig sind oder aufgrund ihrer Bauart nicht geeignet sind, um das stark abrasive Pulver zu fördern, wurde in dieser Ar-

beit ein eigenes Fördersystem entwickelt, welches über eine Venturi-Düse das Pulver in einen Trägergasstrom ein saugt. Über den Trägergasfluss lässt sich bei diesem System die Förderrate einstellen.

Die Wechselwirkung zwischen den Si-Partikel und dem Plasma wurde untersucht, wofür die Plasmaparameter mittels optischer Emissionsspektroskopie ermittelt wurden. Die Gastemperatur wurde aus der Halbwertsbreite des Doppler-Profiles von H_α ermittelt. Die maximale Temperatur ist dabei unabhängig von der verwendeten Gasmischung von Wasserstoff zu Argon, und von der axialen Position im Plasma. Die radialen Profile zeigen jedoch einen steilen Temperaturgradienten, welcher auf die Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs zurückzuführen ist, wobei die Gastemperatur nahezu im gesamten Plasmaquerschnitt oberhalb von 3000 K und damit über der Siedetemperatur von Silizium liegt. Die Elektronentemperatur, ermittelt über das Intensitätsverhältnis der Balmer-Linien, liegt je nach Position im Plasma um ca. 1000–2000 K über der Gastemperatur. Die Schwerteilchen im Plasma sind also nahezu mit den Elektronen thermalisiert und damit ist das Plasma nahe an einem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (LTG). Um dies zu verifizieren, wurde die aus der Stark-Verbreiterung von H_β bestimmte Elektronendichte mit dem berechneten Wert aus der im LTG geltenden Saha-Gleichung verglichen. Innerhalb der Fehlertoleranz für die Gastemperaturbestimmung, welche in die Saha-Gleichung einfließt, stimmen die gemessenen maximalen Dichten von $0,4\text{--}0,6 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ sehr gut mit der berechneten Dichte im Plasmazentrum überein, wodurch die Annahme eines LTG bestätigt wird. Die Abschätzung der Energierelaxationszeiten zeigt, dass sich die Temperaturen der einzelnen Plasmaspezies sehr schnell aneinander angleichen. Aus den spektroskopisch bestimmten Parametern lassen sich die Plasmakenngrößen wie die Debye-Länge $\lambda_D \approx 1 \mu\text{m}$, der Plasmaparameter $N_D \approx 100$ und die Plasmafrequenz $\omega_P \approx 4 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$ berechnen. Letztgenannte liegt deutlich über der Mikrowellenfrequenz, was zeigt, dass in Atmosphärendruckplasmen Dichten auftreten können, welche deutlich über der Cutoff-Dichte liegen. In diesem Fall ist die erreichte Dichte mehr als 1000 mal höher.

Mittels der ermittelten Temperatur konnte der Leistungsbedarf des Verdampfungsvorgangs betrachtet werden. Außerdem wurde die Verdampfung eines einzelnen Partikels über ein Modell beschrieben. Daraus leitet sich die maximale verwendbare Partikelgröße ab. Da der Aggregatzustand, mit dem ein Partikel den Plasmabrenner verlässt, von der Plasmawechselwirkungszeit abhängt, wurde die Resonatorlänge variiert. Diese Änderung zeigt kaum Einfluss auf die Plasmaparameter, weshalb erwartet wurde, dass eine Verdopplung der Länge auch ungefähr eine Verdopplung des Energietransfers vom Plasma auf die Partikel bewirkt. Da dieser Effekt in den abgeschiedenen Schichten nicht bemerkbar war, wurde der Verdampfungsvorgang mit

einer Hochgeschwindigkeitskamera untersucht und festgestellt, dass die Partikel das Plasmazentrum bereits nach wenigen cm verlassen. Um die Partikel tatsächlich auf der gesamten Länge im Plasma zu halten, ist eine Anpassung des Gasmanagements erforderlich. Die gewonnenen Erkenntnisse stellen den Ausgangspunkt für eine Folgearbeit im Rahmen eines öffentlich geförderten Projekts dar, in dem die Entladung ganzheitlich modelliert werden soll. Gerade das Gasmanagement stellt auch andere Plasmaprozesse bei Atmosphärendruck vor große Herausforderungen.

Über die Separation der nicht vollständig verdampften Partikel und der Gasphase im Expansionsbereich hinter der Düse ließen sich partikelfreie a-Si:H-Schichten abscheiden. Diese Schichten wurden hinsichtlich der Halbleitertauglichkeit untersucht. Sowohl ihre Morphologie als auch die optischen Eigenschaften erreichen die hohe Qualität, welche auch anderen Dünnschichtverfahren haben. Die elektrischen Eigenschaften besitzen jedoch noch ein Verbesserungspotential. Insbesondere die hohe Dunkelleitfähigkeit, welche von der Defektdichte der Schicht abhängt, muss durch Reduktion der Verunreinigungen verbessert werden. Die XPS-Messungen und die FTIR-Analyse zeigen den hohen Anteil an Sauerstoff in den Schichten, welcher sich zum einen durch das Probenhandling und zum anderen durch die Reinigung der Pulverpartikel deutlich reduzieren lässt. Allerdings bedeutet dies die Verwendung von Schleusentechnik und evtl. den Betrieb einer leistungsstarken Hochvakuumanlage, sodass für die Verwendung des Prozesses im industriellen Maßstab eine genaue Kostenbilanzierung benötigt wird. Diese muss letztlich zeigen, dass die Vorteile durch die Verwendung von Abfallmaterial anstelle von hochreinem Monosilan und die höhere Abscheiderate gegenüber den bestehenden Prozessen auch wirtschaftlich sind.

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Pressemitteilung Nr. 170/11, 2011. http://www.bmu.de/pressemitteilungen/aktuelle_pressemitteilungen/doc/48231.php, aufgerufen am 02.02.2012.
- [2] A. Jäger-Waldau. *PV Status Report 2011: Research, Solar Cell Production and Market Implementation of Photovoltaics*. July 2011. ISBN 978-92-79-20171-4.
- [3] R. A. Street. *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge University Press, 2005.
- [4] R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H. F. Sterling. The Preparation and Properties of Amorphous Silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 116(1):77–81, 1969.
- [5] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 39). *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 20:12–20, 2012.
- [6] P. Fauchais. Understanding plasma spraying. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37:R86–R108, 2004.
- [7] E. Pfender. Thermal Plasma Technology: Where Do We Stand and Where Are We Going? *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 19(1):1–31, 1999.
- [8] M. E. Read, J. F. Davis, and M. M. Micci. Microwave-driven plasma spraying apparatus and method for spraying, 1999. US-Patent Nr. 5973289.
- [9] U. Stroth. *Plasmaphysik*. Vieweg+Teubner Verlag, 2011.
- [10] U. Schumacher. *Fusionsforschung*. Wissenschaftliche Buchgesellschaft Darmstadt, 1993.

- [11] G. Janzen. *Plasmatechnik*. Hüthig, 1992.
- [12] M. Moisan and J. Pelletier, editors. *Microwave Excited Plasmas*. Elsevier, 1992.
- [13] Bergmann-Schäfer. *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 5: Vielteilchensysteme*. Walter de Gruyter, 1992.
- [14] T. Fließbach. *Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV: Statistische Physik*. Spektrum, 1999. 3. Auflage.
- [15] Yu. Ralchenko, A. Kramida, J. Reader, and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (version 4.1). [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [Monday, 16-Jan-2012 04:40:09 EST], 2011. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [16] H. Haken and H.C. Wolf. *Atom- und Quantenphysik: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer, 1996. 6. Auflage.
- [17] W. Demtröder. *Laserspektroskopie 1*. Springer, 2011. 6. Auflage.
- [18] C. Yubero, M. D. Calzada, and M. C. Garcia. Using the Stark Broadening of the H_α , H_β and H_γ Lines for the Measurement of Electron Density and Temperature in a Plasma at Atmospheric Pressure. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 74:2249–2254, 2005.
- [19] H. R. Griem, A. C. Kolb, and K. Y. Shen. Stark broadening of hydrogen and hydrogenic neutral and ionized helium lines in a plasma. *NRL Report*, 5805, 1962.
- [20] M. A. Gigosos and V. Cardenoso. New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29:4795–4838, 1996.
- [21] W. Demtröder. *Molekülphysik*. Oldenbourg, 2003.
- [22] J. Happold. Ortsaufgelöste spektroskopische Untersuchung an einem mikrowellenerzeugten Plasma. Diploma thesis, Universität Stuttgart, 2005.
- [23] J. Happold, P. Lindner, and B. Roth. Spatially resolved temperature measurements in an atmospheric plasma torch using the $A^2\Sigma^+, \nu' = 0 \rightarrow X^2\Pi, \nu'' = 0$ OH band. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39:3615–3620, 2006.

- [24] G.H. Dieke and H.M. Crosswhite. The ultraviolet bands of OH. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2:97–199, 1962.
- [25] D. Kiesler. Untersuchung zur Skalierbarkeit eines Mikrowellen-Plasmabrenners bei Atmosphärendruck. Diploma thesis, Universität Stuttgart, August 2008.
- [26] W. Köhrmann. Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf den elektrischen Durchschlag in Luft. *Annalen der Physik*, 6(18), 1956.
- [27] F. Müller. Der elektrische Durchschlag von Luft bei sehr hohen Frequenzen. *Archiv für Elektrotechnik*, 28(6):341–348, 1934.
- [28] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, and P. Leprince. Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61:2–30, 2006.
- [29] M. Baeva, A. Pott, and J. Uhlenbusch. Modelling of NO_x removal by a pulsed microwave discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 11:135–141, 2002.
- [30] Y. C. Hong and H. S. Uhm. Abatement of CF₄ by atmospheric-pressure microwave plasma torch. *Phys. Plasmas*, 10:3410–3414, 2003.
- [31] Y. Kabouzi, M. Moisan, J. C. Rostaing, C. Trassy, D. Guérin, D. Kéroack, and Z. Zakrzewski. Abatement of perfluorinated compounds using microwave plasmas at atmospheric pressure. *J. Appl. Phys.*, 93:9483–9496, 2003.
- [32] J. Mizeraczyk, M. Jasiński, and Z. Zakrzewski. Hazardous gas treatment using atmospheric pressure microwave discharges. *Plasma Phys. Control. Fusion*, 47:B589–B602, 2005.
- [33] M. Leins, L. Alberts, M. Kaiser, M. Walker, A. Schulz, U. Schumacher, and U. Stroth. Development and characterisation of a microwave-heated atmospheric plasma torch. *Plasma Process. Polym.*, 6:S227 – S232, 2009.
- [34] M. Moisan, G. Sauvé, Z. Zakrzewski, and J. Hubert. An atmospheric pressure waveguide-fed microwave plasma torch: the TIA design. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 3:584–592, 1994.
- [35] J. Jonkers, J.M. de Regt, J.A.M. van der Mullen, H.P.C. Vos, F.P.J. de Groote, and E.A.H. Timmermans. On the electron temperatures and densities in plasmas produced by the “torche à injection axiale”.

- Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 51(11):1385 – 1392, 1996.
- [36] A. Pott, T. Doerk, J. Uhlenbusch, J. Ehlbeck, J. Höschele, and J. Steinwandel. Polarization-sensitive coherent anti-Stokes Raman scattering applied to the detection of NO in a microwave discharge for reduction of NO. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31:2485–2498, 1998.
- [37] A. Pott. *Experimentelle und theoretische Untersuchung gepulster Mikrowellenplasmen zur Abgasreinigung in Gemischen aus Stickstoff, Sauerstoff und Stickstoffmonoxid*. Inauguraldissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2002.
- [38] M. Baeva, H. Gier, A. Pott, J. Uhlenbusch, J. Höschele, and J. Steinwandel. Studies on Gas Purification by a Pulsed Microwave Discharge at 2.46 GHz in Mixtures of N₂/NO/O₂ at Atmospheric Pressure. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 21(2):225–247, 2001.
- [39] M. Moisan, Z. Zakrzewski, R. Pantel, and P. Leprince. A Waveguide-Based Launcher to Sustain Long Plasma Columns Through the Propagation of an Electromagnetic Surface Wave. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 3:203–214, 1984.
- [40] M. Moisan, R. Pantel, and J. Hubert. Propagation of a Surface Wave sustaining a Plasma Column at Atmospheric pressure. *Contrib. Plasma Physics*, 30(2):293–314, 1990.
- [41] M. Leins. *Development and Spectroscopic Investigation of a Microwave Plasma Source for the Decomposition of Waste Gases*. Doctoral thesis, Universität Stuttgart, February 2010.
- [42] M. Leins, A. Schulz, M. Walker, U. Schumacher, and U. Stroth. Development and Characterization of an Atmospheric-Pressure Microwave Plasma Torch. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 36(4):982 – 983, 2008.
- [43] M. Leins, K.-M. Baumgärtner, M. Walker, A. Schulz, U. Schumacher, and U. Stroth. Studies on a Microwave-Heated Atmospheric Plasma Torch. *Plasma Process. Polym.*, 4:S493 – S497, 2007.
- [44] J. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley and Sons, 1962.
- [45] M. Capitelli. *Plasma kinetics in atmospheric gases*. Springer, Berlin, 2000.

- [46] J. Kopecki, D. Kiesler, M. Leins, A. Schulz, M. Walker, M. Kaiser, H. Muegge, and U. Stroth. Investigations of a high volume atmospheric plasma torch at 915 MHz. *Surface and Coatings Technology*, 225:S342–S346, 2011.
- [47] A. Schulz, M. Leins, J. Kopecki, M. Walker, and U. Stroth. Mikrowellen-Plasmabrenner bei Atmosphärendruck. *Vakuum in Forschung und Praxis*, 23:6–11, 2011.
- [48] R. K. Eckhoff and S. J. Parker. Ignitability and Explosibility of Silicon Dust Clouds. *J. Electrochem. Soc.*, 133(12):2631–2637, 1986.
- [49] M. Auweter-Kurtz and T. Wegmann. Overview of IRS Plasma Wind Tunnel Facilities. Oct. 1999. Paper presented on RTO AVT Course on “Measurement Techniques for High Enthalpy and Plasma Flows“, Rhode-Saint- Genèse, Belgium, published in RTO EN-8.
- [50] G. Herdrich, S. Löhle, M. Auweter-Kurtz, P. Endlich, M. Fertig, S. Pidan, and E. Schreiber. IRS Ground-Testing Facilities: Thermal Protection System Development, Code Validation and Flight Experiment Development. Jun., 2004. Paper presented on 24th Aerodynamic Measurement Technology and Ground Testing Conference, published in AIAA-2004-2596, Portland.
- [51] G. J. Petersilka, U. Schenck, and T. F. Flemmig. Powder emission rates of four air polishing devices. *J. Clin. Periodontol* : :, 29:694–698, 2002.
- [52] S. Quell. Spektroskopische Analyse von Mikrowellen-erzeugten Plasmen. Diploma thesis, Universität Stuttgart, Juli 2001.
- [53] B. Dzur. Plasma Puts Heat Into Spherical Powder Production. *Met. Powder Rep.*, 63(2):12–15, 2008.
- [54] Xi Chen and E. Pfender. Heat Transfer to a Single Particle Exposed to a Thermal Plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2(2):185–212, 1982.
- [55] J. Müller, B. Rech, J. Springer, and M. Vanecek. TCO and light trapping in silicon thin film solar cells. *Solar Energy*, 77(6):917–930, 2004.
- [56] J. Kopecki. Untersuchung zur plasmagestützten Abscheidung von Barrierschichten für flexible Dünnschichtsolarzellen. Diploma thesis, Universität Stuttgart, March 2008.

- [57] G. Lucovsky. Vibrational spectroscopy of hydrogenated amorphous silicon alloys. *Solar Cells*, 2:431–442, 1980.
- [58] P. Büchele. Abscheidung und Charakterisierung von dünnen hydrogenierten amorphen Siliziumschichten. Diploma thesis, Universität Stuttgart, January 2012.
- [59] J. Tauc. *Amorphous and Liquid Semiconductors*. Plenum, New York, 1974. chap. 4.
- [60] F. Demichelis, E. Minetti-Mezzetti, A. Tagliaferro, E. Tresso, P. Rava, and N. M. Ravindra. Optical properties of hydrogenated amorphous Silicon. *J. Appl. Phys.*, 59:611–618, 1986.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Ulrich Stroth danke ich für die Aufnahme am Institut für Plasmaforschung, für die Übernahme des Hauptberichts sowie für die wissenschaftliche Begleitung dieser Arbeit. Prof. Dr. Tilman Pfau danke ich für die Übernahme des Mitberichts und das schnelle Gutachten.

Ich möchte allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Plasmaforschung für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die stets freundliche Unterstützung danken.

Insbesondere Herrn Dr. Matthias Walker möchte ich für die freundliche Aufnahme in der Abteilung Plasmatechnologie und für die Betreuung dieser Arbeit danken.

Ein großer Dank gebührt Herrn Dr. Andreas Schulz, der mich in die Möglichkeiten der Plasmatechnologie eingeführt hat und zur Arbeit durch viele Impulse und Gespräche beigetragen hat.

Mein großer Dank gilt ebenfalls der Abteilung Plasmatechnologie für die fruchtbaren Diskussionen, die vielen helfenden Hände und offenen Ohren, insbesondere Dr. Martina Leins, Dr. Evelyn Ramisch, Dipl.-Phys. Joachim Schneider, Dipl.-Phys. Stefan Merli, Dipl.-Phys. Patric Büchele, Dipl.-Ing. Ulrich Schweitzer und Dipl.-Phys. Dennis Kiesler.

Herrn Heinz Petto möchte ich für die große Hilfe beim Aufbau des Experiments und die umfangreiche technische Unterstützung danken.

Herrn Dipl.-Ing. (FH) Bernhard Roth danke ich für die Unterstützung beim Aufbau und der Justage des Echelle-Spektrometers.

Herrn Dr. Joachim Glatz-Reichenbach danke ich für die optische Charakterisierung meiner Proben. Herrn Dr. Stefan Laure danke ich für zwischenzeitliche Aufnahme meines Experiments in seiner Firma in Filderstadt sowie für die XPS-Messungen an meinen Proben.

Ein besonderer Dank geht an meine Eltern, meinen Bruder, meine Frau und meine Kinder, die mich immer unterstützt haben und ohne deren Geduld und Rückhalt diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Jochen Kopecki
Geburtsdatum 20.05.1981
Geburtsort Stuttgart
Familienstand verheiratet, zwei Kinder

Schule

09/1988 – 07/1992 Grundschule Stuttgart-Kaltental
09/1992 – 03/1995 Fanny-Leicht-Gymnasium Stuttgart-Vaihingen
04/1995 – 07/2001 Hölderlin-Gymnasium Nürtingen
07/2001 Allgemeine Hochschulreife
mit den Leistungskursen Mathematik und Physik

Ersatzdienst

09/2001 – 06/2002 Zivildienst im Guter Hirte e.V. in Ulm

Studium

10/2002 – 03/2008 Studium der Physik an der Universität Stuttgart mit
Vertiefung in Optik, Messtechnik und Plasmaphysik
Diplomarbeit zum Thema:
*Untersuchung zur plasmagestützten Abscheidung von
Barrierschichten für flexible Dünnschichtsolarzellen*
seit 06/2008 wissenschaftlicher Angestellter am Institut
für Plasmaforschung der Universität Stuttgart
Dissertation zum Thema:
*Untersuchung an einem Mikrowellenplasmabrenner
für die Schichtabscheidung*

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich diese Arbeit ausschließlich unter Anleitung meiner wissenschaftlichen Lehrer und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Sie hat weder ganz noch zum Teil an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen.

Stuttgart, den

Jochen Kopecki