

**Experimentelle Untersuchung des
Erosionsprozesses von SiC-haltigen Hitzeschutzmaterialien
rückkehrfähiger Raumtransportsysteme mit Hilfe
der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz**

Von der Fakultät Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Markus Feigl
aus Gerlingen

Hauptberichterin: Prof. Dr.-Ing. habil. M. Auweter-Kurtz
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. habil. D. Brüggemann
Tag der mündlichen Prüfung: 12. April 2005

Institut für Raumfahrtsysteme
Universität Stuttgart
2005

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Raumfahrtssysteme der Universität Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt meiner Betreuerin Prof. Dr.-Ing. habil. M. Auweter-Kurtz für die Förderung und Unterstützung dieses Forschungsvorhabens und für das in mich gesetzte Vertrauen ein laserdiagnostisches Messsystem am Institut aufzubauen.

Gleichfalls danken möchte ich Prof. Dr.-Ing. D. Brüggemann für die Übernahme des Mitberichts und auch für die Möglichkeit diese Arbeit durch eine Diplomarbeit im Ausland vorzubereiten.

Bei Prof. Dr. rer. nat. E. Messerschmid möchte ich für die motivierenden Gespräche bedanken und auch dafür dass er mir als Institutsleiter die Möglichkeit verschaffte diese Dissertation anzufertigen.

Herzlich danken möchte ich an dieser Stelle F. I. Dieringer, als Leiterin der SFB259 Geschäftsstelle. Mit ihrer Hilfe war es uns möglich aus einem bescheidenem Budget ein gutes Projekt zu schaffen. Dazu beigetragen hat auch Dr. Kasal vom Institut für Thermodynamik der Luft- und Raumfahrttechnik, der uns anfangs viele Geräte borgte und auch immer mit fachlichem Rat aushalf. Viel Spass machte das Erlernen der ersten Schritte an einer Laborflamme mit Dr. Zeh. Für ergiebige Diskussionen bin ich Dr. K. Hirsch vom Institut für Plasmaforschung zu Dank verpflichtet.

Wesentlichen Einfluss auf diese Arbeit nahmen meine Kollegen des Institus für Raumfahrtssysteme. Deshalb danke ich Dr. H. Habiger, Dr. H. Hilfer, Dr. S. Laure, Dr. T. Laux, E. Schreiber, Dr. G. Herdrich, Dr. P. Dabala, Dipl.-Ing. H. Kurtz, Prof. Dr. S. Fasoulas, Dr. T. Wegmann, Dr. T. Stöckle, Dipl.-Ing. M. Winter für die Unterstützung bei der Durchführung von Versuchen und für die fachlichen Ratschläge. Ebenso miteinschliessen möchte ich Dr. F. Huber und Dipl.-Ing. M. Fertig, sowie für die vielen freundschaftlichen Diskussionen Dr. M. Sauer und Dr. F. Hammer.

Meinen Hiwi's, Studien- und Diplomarbeitern Andreas Jeromin, Dipl.-Ing. S. Löhle, Dr. C. F. Kühl und Dipl.-Ing. F. Gutenkunst bin ich für ihre wertvollen Beiträge und den geleisteten Arbeiten sehr dankbar.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Verzeichnis der Symbole	7
Zusammenfassung	11
English Summary	14
1. Einleitung	22
1.1 Problemstellung	23
1.2 Stand der Forschung	24
1.3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit	25
2. Hitzeschutzmaterialien und Oxidationstheorien	27
2.1 Hitzeschutzmaterialien	27
2.2 Oxidationstheorien	28
2.2.1 Überblick	28
2.2.2 Einfluß des Stickstoffs auf das Oxidationsverhalten von SiC	31
2.2.3 Einfluß der Schichtdicke	32
2.3 Ableitung der Zielsetzung für LIF- Experimente	34
3. Grundlagen der Spektroskopie	35
3.1 Strahlungsmodelle	35
3.2 Energiezustände	37
3.3 Übergangswahrscheinlichkeiten	38
3.4 Die Boltzmann – Gleichung	40
4. Laserinduzierte Fluoreszenz	42
4.1 Ein-Photonen-Anregung	44
4.2 Zwei-Photonen-Anregung	46
4.3 Temperaturmessungen	48
4.4 Aspekte der Kalibrierung von LIF Messungen	51
4.5 Die spektroskopischen Eigenschaften von Siliziummonoxid	52
4.5.1 Auswahl des elektronischen Übergangs zur Anregung	52
4.5.2 Auswahl des vibratorischen Übergangs zur Anregung	53
4.5.3 Auswahl des rotatorischen Übergangs zur Anregung	54
4.5.4 Auswahl des Fluoreszenzübergangs	56

5.	Experimentelle Einrichtung und Versuchsanordnung	59
5.1	Die Plasmawindkanäle PWK1 und PWK2	59
5.2	Mechanische Sonden	61
5.3	Fabry – Perot - Interferometrie	61
5.4	Die laserdiagnostische Versuchsanordnung	67
5.4.1	Das Lasersystem	67
5.4.2	Die Datenerfassung und Datenverarbeitung	75
5.5	Der Versuchsaufbau	82
6.	Versuchsvorbereitung und Messergebnisse	89
6.1	Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Sonden und Fabry – Perot- Interferometrie	89
6.1.1	Definition der Versuchsbedingungen	89
6.1.2	Ergebnisse der mechanischen Sondenuntersuchungen	90
6.1.3	Ergebnisse der Fabry – Perot- Interferometrie	91
6.2	Voruntersuchungen mit laserinduzierter Fluoreszenz	93
6.3	Vorbereitung der planaren LIF – Messungen an SiC	99
6.4	Ergebnisse der planaren laserinduzierten Fluoreszenzmessungen	101
7.	Schlußfolgerungen aus den Messergebnissen	118
7.1	Diskussion der experimentellen Ergebnisse im Ar- und Ar/O ₂ -Plasma	118
7.2	Diskussion der experimentellen Ergebnisse im Ar/N ₂ /O ₂ -Plasma	119
7.3	Diskussion der experimentellen Ergebnisse im N ₂ /O ₂ -Plasma	120
7.4	Schlußfolgerungen und Empfehlungen	125
	Literaturverzeichnis	126
	Anhang 1: Materialeigenschaften siliziumhaltiger Materialien	132
	Anhang 2: Die spektroskopischen Eigenschaften von atomarem Stickstoff und atomarem Sauerstoff	135
	Anhang 3: Umrechnung und Zusammenhänge der Übergangskoeffizienten	137
	Anhang 4: Spektrallinien von Siliziummonoxid	138

Verzeichnis der Symbole

Lateinische Bezeichnungen

a	Stöchiometrischer Koeffizient
A	Querschnittsfläche
	Ausgangsstoff einer Reaktion
	Angabe des ersten elektronisch angeregten Zustands
A_{ki}	Einstein-Koeffizient der spontanen Emission
B	Ausgangsstoff einer Reaktion
	Angabe des zweiten elektronisch angeregten Zustands
B_{ik}	Einstein-Koeffizient der Absorption
B_{ki}	Einstein-Koeffizient der stimulierten Emission
Bu	Rotationskonstante
b	Stöchiometrischer Koeffizient
b_{ik}	Rate für Absorption
b_{ki}	Rate für stimulierte Emission
C	Produkt einer Reaktion
CWL	Zentrale Wellenlänge (central wavelength)
c	Stöchiometrischer Koeffizient
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
c_v	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen
c	Lichtgeschwindigkeit
D	Diffusionskonstante
	Durchmesser
	Produkt einer Reaktion
Du	Zentrifugalkorrektur
d	Stöchiometrischer Koeffizient
E	Angabe des fünften elektronisch angeregten Zustands
E_I	Energieniveau
E_L	Laserenergie
e	Elektronischer Zustand
	Elektrische Ladung
F	Anzahl der Freiheitsgrade in einem System
FWHM	Halbwertsbreite einer Spektrallinie (Full Width at Half Maximum)
f	Brennweite
$f(T)$	Boltzmann Verteilungsfunktion

f_{ik}	Elektronische Übergangswahrscheinlichkeit
g_j	Entartungsgrad
$G^{(2)}$	Faktor zur Bestimmung von Kohärenzeffekten
$g(\omega)$	Linienfunktion
h	Plank'sches Wirkumsquantum ($6.6262 \cdot 10^{-34}$ Js)
h	Plank'sches Wirkumsquantum der Kreisfrequenz $h=h/2\pi$
I	Intensität der Strahlung Betriebsstrom des Plasmagenerators
I_ω	Spektrale Laserintensität
J	Rotationsquantenzahl
J^*	Rotationsquantenzahl für relative Temperaturunabhängigkeit der Besetzungszahl bei Anregung
K	Anzahl der Komponenten in einem System Massenwirkungskonstante
k	Boltzmann Konstante ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K) Sensitivitätseinstellung am Boxcar
L	Länge
m	Teilchenmasse
\dot{m}	Massenstrom
Ma	Machzahl
n	Besetzungszahl eines Energieniveaus
p	Druck
P	Wahrscheinlichkeit der Absorption / Emission
P_L	Strahlungsleistung
$P(E)$	Polarisation
p_{O_2}	Partialdruck von molekularem Sauerstoff
p_t	Totaldruck
$p^t_{O_2}$	Kritischer Partialdruck von molekularem Sauerstoff
q_{vkvi}	Franck-Condon Faktor
\dot{q}	Wärmefluß
Q	Quenchprozesse
QE	Quanteneffizienz eines Photomultipliers
S	Fluoreszenzsignal
$S_{Jk Ji}$	Hönl-London Faktor
T	Temperatur Spektralterm
U	Spannung
v	Geschwindigkeit
V	Volumen

\bar{v}	Mittlere thermische Geschwindigkeit
W	Anregungsrate
X	Angabe des elektronischen Grundzustands
x	Axialer Abstand zum Düsenaustrittsquerschnitt des Plasmagenerator
x_e	Anharmonizitätsfaktor 1. Ordnung
y	Radialer Abstand von Plasmastrahlachse
y_e	Anharmonizitätsfaktor 2. Ordnung
Z	Zustandssumme
	Impedanz
$E\bar{M}$	Wechselwirkungsenergie der Übergangswahrscheinlichkeiten
\bar{M}	Elektrisches Dipolmoment der Wechselwirkungsenergie EM
\bar{R}_{ik}	Matrixelement des elektrischen Dipolmoments \bar{M}
\bar{R}	Koordinaten der Atomkerne in Wellenfunktion
\bar{r}	Koordinaten der Elektronen in Wellenfunktion
\mathfrak{R}	Universelle Gaskonstante (8.3143 J/(K·mol))

Griechische Bezeichnungen

α	Beobachtungswinkel der Fabry – Perot – Interferometrie
α_e	Vibrations-Rotationskopplungskonstante
β_e	Zentrifugalkorrektur Vibrations-Rotationskopplungskoeffizient
Γ	Spannungsreflexionskoeffizient
δ	Grenzschichtdicke
$\Delta\lambda_D$	Dopplerverschiebung
$\Delta\lambda_F$	Freier Spektralbereich
$\Delta\lambda_I$	Instrumentelle Linienbreite
$\Delta\lambda_T$	Thermische Dopplerverbreiterung
ε	Emissionsgrad, Emissivitätskoeffizient
$\eta(\lambda)$	Spektrale Empfindlichkeitskurve
κ	Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten
λ	Wellenlänge
Λ	Quantenzahl des gesamten elektronischen Bahndrehimpulses entlang der Kernverbindungsachse
μ	Verstärkungsfaktor für Photomultiplier
ν	Frequenz
$\bar{\nu}$	Wellenzahl

$\rho(\omega)$	Spektrale Energiedichte
σ	Stefan-Boltzmann Konstante
σ_0	Integraler Absorptionsquerschnitt
$\sigma_{a(\omega)}$	Absorptionsquerschnitt
Σ	Quantenzahl des Gesamtspindrehimpulses entlang der Kernverbindungsachse
τ	Verweilzeit in einem angeregten Zustand, Lebenszeit
ϕ	Koordinaten der Rotation in Wellenfunktion
Φ	Strahlungsfluß
$\chi^{(n)}$	Suszeptibilität n-ter Ordnung
ψ	Eigenfunktion der Schrödingergleichung
ψ^*	Adjungierte Eigenfunktion der Schrödingergleichung
ψ_i	Molananteil des Stoffes I
u	Vibrationsquantenzahl
Θ	Koordinaten der Rotation in Wellenfunktion
ω	Kreisfrequenz
ω_e	Kreisfrequenz der Grundschiwingung
$\omega_{e x_e}$	Vibrationskorrekturkoeffizient
$\omega_{e y_e}$	Vibrationskorrekturkoeffizient höherer Ordnung
Ω	Raumwinkel

Indizes

el	elektronisch
eq	Gleichgewichtsbedingung (equilibrium)
rot	rotatorisch
sat	Bedingung für gesättigte Eigenschaft
tot	gesamt (total)
vib	vibratorisch
x	axial
y	radial
k	oberes Energieniveau
i	unteres Energieniveau

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der experimentellen Untersuchung des Erosionsprozesses von siliziumhaltigen Hitzeschutzmaterialien am Institut für Raumfahrtssysteme der Universität Stuttgart.

Hitzeschutzmaterialien sind notwendig, um Flugkörper bei einem Eintritt in eine Planetenatmosphäre zu schützen. Der Flugkörper ist in dieser Phase einer aggressiven Umgebung ausgesetzt. Die hohe Geschwindigkeit, d. h. die kinetische Energie des Eintrittskörpers, wird durch einen sich vor dem Raumflugzeug ausbildenden Verdichtungsstoß teilweise in innere Energie der Umgebungsteilchen umgesetzt. Für einen Wiedereintritt in die Erdatmosphäre bedeutet das, daß Hitzeschutzmaterialien atomarem und teilweise ionisiertem Sauerstoff und Stickstoff ausgesetzt sind. Ein auf Siliziumkarbid basierendes Hitzeschutzmaterial oxidiert in einer solchen Umgebung in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur und des Totaldrucks vor dem Material. Es werden zwei Oxidationsmechanismen unterschieden, die passive und die aktive Oxidation. Eine passive Oxidation findet statt, wenn die Umgebungsbedingungen die Ausbildung einer Schutzschicht aus Siliziumdioxid erlauben. Eine aktive Oxidation ist gekennzeichnet durch einen Abbau dieser Schutzschicht oder einen Abbau des Hitzeschutzmaterials. Siliziummonoxid spielt eine zentrale Rolle in der Unterscheidung der Oxidationsmechanismen. Das Auftreten von Siliziummonoxid kann als Indikator für einen Wechsel im Oxidationsverhalten gedeutet werden, da es fast ausschließlich während der aktiven Oxidation gebildet wird. Dieser Umschlagpunkt, von passiver zu aktiver Oxidation, muss in Bezug auf Abhängigkeiten der Umgebungs- und Materialbedingungen identifiziert und untersucht werden.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde die spektroskopische Meßmethode der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) verwendet, um das Umschlagsverhalten im Oxidationsmechanismus zu beschreiben. Eine Untersuchung mit Hilfe der Methode der LIF liefert Ergebnisse, die orts- und zeitaufgelöste Aussagen für einzelne Teilchenarten ermöglicht. Das Erosionsprodukt Siliziummonoxid wurde anhand theoretischer Überlegungen für eine selektive Anregung durch die LIF/ planare LIF (PLIF)-Methode ausgewählt und während eines Übergangs von passiver zu aktiver Oxidation detektiert. Zusätzlich wurden verschiedene Meßmethoden zur Bestimmung des Gesamtdrucks, des Wärmeflusses, der Geschwindigkeit und der Schwerteilchentemperatur angewandt um die Eigenschaften des anströmenden Plasmas zu charakterisieren. Die Messmethode zur Ermittlung von Teilchentemperatur und Teilchengeschwindigkeit kann nur für Freistrahlforschungen herangezogen werden und spiegelt daher nicht die Anströmverhältnisse vor einer im Plasmastrahl stehenden Probe wider. Zur Ermittlung charakteristischer Wärmeflüsse verschiedener Plasmabedingungen wurde eine wassergekühlte Kupferkopfsonde benutzt. Der Wärmeeintrag in ein SiC-Hitzeschutzmaterial ist aufgrund unterschiedlicher Material-, Kühlungs- und

Katalyzitätseigenschaften von Kupfer und SiC von dem gemessenen Wärmefluss zwar verschieden, aber dennoch lassen sich relative Unterschiede aus den Wärmeflussmessungen ableiten.

Der Aufbau und die Inbetriebnahme der am Messaufbau beteiligten Geräte werden beschrieben und die Funktionsweise der wichtigsten Komponenten erläutert. Ferner wird auf die erstellten Datenerfassungsprogramme unter Verwendung von LabView eingegangen.

Siliziummonoxid wurde während dieser Arbeit erstmals mit einer laserspektroskopischen Meßmethode im Erosionsprozess von Hitzeschutzmaterialien detektiert. Es wurden Spektrensimulationen von SiO erstellt, um den experimentellen Ansatz theoretisch zu untermauern und um geeignete Spektrallinien für LIF- und PLIF- Untersuchungen zu identifizieren. Punktmessungen mit LIF ermöglichten Sensitivitätsanalysen und eine Vorbereitung der planaren Messungen. Einflußnehmende Größen, wie z. B. Laserstrahlintensitätsprofile wurden eingehend untersucht und in die Datenauswertung eingearbeitet.

Die experimentellen Untersuchungen wurden in den Plasmawindkanalanlagen des Instituts für Raumfahrtssysteme der Universität Stuttgart durchgeführt, welche ein breites Betätigungsfeld in der Forschung und Entwicklung von Hitzeschutzmaterialien bieten. Die Simulation der Eintrittsbedingungen, also die Erzeugung der spezifischen Gaszusammensetzung an der Materialoberfläche, konnte unter Verwendung von magnetoplasmadynamischen Generatoren in Niederdrucktanks erreicht werden.

Die Betriebsparameter der magnetoplasmadynamischen Plasmaquelle wurden so gewählt, daß eine systematische Untersuchung des Erosionsverhaltens durch LIF möglich war. In zwölf verschiedenen Testbedingungen wurde die Plasmazusammensetzung, der Totaldruck und die Anströmgeschwindigkeit variiert. Die Probertemperatur wurde durch Regelung des Betriebsstroms des Plasmagenerators eingestellt und aus den Ergebnissen pyrometrischer Messverfahren errechnet.

Die Ergebnisse zeigen und bestätigen Trends im Verhalten des Oxidationsmechanismus. Der Umschlagpunkt verschiebt sich für steigenden Druck in Richtung steigender Oberflächentemperaturen bei konstantem Massendurchsatz. Höhere Anströmgeschwindigkeiten führen zu einer Transition bei niedrigerem Sauerstoffpartialdruck und eine Schadstelle im Material oder eine lokale Überhitzung kann ein Startpunkt für das Einsetzen einer aktiven Oxidation sein.

Der Dicke der Schutzschicht kommt eine besondere Bedeutung zu. Sie bestimmt im wesentlichen den Umschlagpunkt und auch die Art des Umschlags. Es lassen sich zwei verschiedene Arten Umschlag von passiver zu aktiver Oxidation definieren. Der Umschlag von aktiver zu passiver Oxidation in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks und der

Umschlag von passiver zu aktiver Oxidation mit einer dicken Schutzschicht, bei der die Oberflächentemperatur so hoch ist, daß die SiO_2 -Schutzschicht schmilzt und Bläschen gebildet werden. Dieser Vorgang ist durch einen plötzlichen Anstieg der Oberflächentemperatur zu identifizieren.

Die Vorgehensweisen und die Grundlagen, die in dieser Arbeit zur Charakterisierung des Erosionsverhaltens angewandt wurden, lassen sich für zukünftige Untersuchungen verwenden. Die erarbeiteten Resultate sind ein weiteres Bindeglied zum besseren Verständnis des Erosionsverhaltens von keramischen Hitzeschutzmaterialien.

English Summary

The Institute of Space Systems (IRS) at the University of Stuttgart uses arcjets to simulate atmospheric entry in support of thermal protection material tests. Fiber re-inforced ceramics based on or coated with silicon carbide (SiC) are prime candidates for thermal protection systems of re-usable spacecraft.

Partly dissociated oxygen and nitrogen characterize the high enthalpy environment that these vehicles encounter during re-entry. Depending on surface temperature and pressure, this aggressive environment can lead either to a passive oxidation or an active oxidation mechanism. The expression passive oxidation is used if conditions allow a formation of a protective silica (SiO_2) layer on the silicon carbide. This formation however does not protect from erosion. The reactions between the SiC surface and the SiO_2 layer, and the SiO_2 surface and the plasma particles, can still keep the protective layer, but reduce the SiC material. An active oxidation occurs, if the SiO_2 layer is not generated or disappears after formation and the oxidant gases from the plasma flow are forming SiO by rapid consumption of SiC. This process is mainly present at low partial pressures of the oxidant and high surface temperatures, so that SiO_2 cannot form. Wagner developed the basic description of the transition between active and passive oxidation for pure silicon [25]. The exact erosion behavior of a thermal protection material or a standard material is still not known in detail. However, SiO plays a major role in the determination of the oxidation mechanism. It can serve as an indicator of the transition point and help identify the impact of certain boundary conditions on the oxidation behavior.

In this work, the erosion behavior of silicon carbide (SiC) is investigated experimentally by the use of laser-induced fluorescence (LIF) and planar laser-induced fluorescence (PLIF) on silicon monoxide (SiO).

Laser-induced fluorescence is a well-established, sensitive technique for detecting population densities of atoms and molecules in specific quantum states and offers the possibility to investigate specific species of interest. With laser-induced fluorescence, an upper electronic state is populated by a laser source with an emission frequency tuned to an optically allowed resonance between the electronically and ro-vibrationally excited state and a discrete lower state, typically the electronic ground level. Fluorescence then denotes the succeeding radiation emitted by molecules or atoms, decaying by spontaneous emission of a photon in an optically allowed transition from a higher to lower energy state. The fluorescence occurs parallel to other processes, which act to de-excite the molecule, such as energy transfer by collision to other molecular states. The intensity of the fluorescence signal is proportional to the number density in the excited state.

Silicon monoxide occurs in a wide range of gaseous environments at temperatures as high as 10 000 K. SiO was detected with LIF for the first time by Walkup et al. [16]. It was produced during evaporation of silica at temperatures of $T=1000$ °C. Excitation scans of $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ (3,0)-band were obtained. Van de Weijer et al. used LIF to examine SiO $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ (0,0) during the evaporation process of SiO_2 [17]. Heynes investigated vibrational energy transfer processes of $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ transition [18]. PLIF was applied by Goodwin et al. to monitor SiO during a laser ablation of a silicon wafer [19].

LIF is a method that usually uses electronic transitions. The most intense absorption of the SiO molecule occurs in the spectral region between 160 and 340 nm and is due to the $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ and $E^1\Sigma \leftarrow X^1\Sigma^+$ band systems. These two states are examined numerically and spectroscopic data is available. The transition probability $|R_e|^2_E$ for the $E^1\Sigma \leftarrow X^1\Sigma^+$ transition is almost twice as high as $|R_e|^2_A$ for the $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ transition. The lifetime determined by the Einstein coefficient for spontaneous emission of the $A^1\Pi$ and the $E^1\Sigma$ is $\tau=13.6$ ns and $\tau=6.68$ ns, respectively. However, the advantage of a one photon absorption using the $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ transition, in comparison to a two-photon transition of $E^1\Sigma \leftarrow X^1\Sigma^+$, favors the experimental approach to excite the $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ transition. The production of SiO is expected to occur in excited vibrational states. Due to the uncertainty of the determination of this energy state, and the short residence time in those states, the vibrational level $v''=0$, and the (0,0) band of this transition was chosen to be excited. Numerical calculations give access to Franck-Condon factors, lifetimes and transition probabilities. The fluorescence from $v'=0$ then emits to the ground state vibrational levels according to the distribution given by the Franck-Condon factors.

SiC specimens were exposed to high enthalpy plasma flows. Setting up a test matrix that included 12 different test conditions enabled a systematic mapping of the oxidation behavior. Variables were plasma composition, total pressure, and plasma velocity. Surface temperature of the heat protection material was adjusted by changing the arc current of the applied plasma generator and monitored by pyrometric means. In order to account for effects due to gas velocities, the method of Fabry-Perot-Interferometry was applied to measure velocities and heavy particle temperatures of gas particles. However, this method is limited to free stream conditions at the position of the probe, rather than examining the boundary layer in front of the probe.

Several theoretical evaluations assume SiO to be produced in the active oxidation mechanism. Thermochemical approaches use the method of minimizing the free total energy in a given system of Si-C-O-N with the assumption of thermochemical equilibrium. Data was taken from chemical or thermodynamical tables like JANAF database. However, no experimental data was available to confirm the theoretical predictions. In this work, an approach has been made to investigate the oxidation mechanisms and to provide experimental data to help

understand and enhance the knowledge of the oxidation properties of Thermal Protection Materials.

A program to simulate the spectral absorption/ fluorescence lines of SiO was generated to help identify SiO and also to support the experimental approach. Comparing the measured excitation scan with the simulated excitation scan, allows the identification of SiO. Using this tool, silicon monoxide was found in front of Si material during the transition from passive to active oxidation. For the first time, SiO was monitored by laser-induced fluorescence in a plasma driven erosion process.

SiO was identified by taking an excitation scan spectra of the $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ (0,0) transition with single point LIF in front of an Ar/O₂ plasma heated silicon wafer. The excitation scan was performed in a close distance of 1 mm to the silicon surface. The laser excitation wavelength was scanned through the absorption lines of several rotational quantum states and fluorescence was monitored. With this procedure, it is guaranteed that only SiO molecules can generate the fluorescence signal. There are no other molecule absorption lines and corresponding fluorescence lines in this region. The numerical simulation was then used to relate the spectral profiles to the specific rotational quantum state.

An important factor for a qualitative determination of number densities is the temperature. Since almost all molecules are expected to be in the electronic ground level, the most important temperature is the rotational temperature, which accounts for the distribution of the molecules in the corresponding vibrational levels of the electronic state. Rotational temperature in the electronic and vibrational niveau of interest is derived from the population distribution using the method of an excitation scan to get an idea about the usable rotational quantum number for excitation. The laser wavelength is scanned over a distinct range of resonant absorption lines and fluorescence is captured. The intensity of the resulting fluorescence is proportional to the population in the corresponding rotational state in the ground level.

Temperature can be determined by a comparison of a simulated excitation spectra to a measured spectra or by assuming a Boltzmann distribution to derive the temperature by regression. Rotational temperature can be obtained from the slope of a semi-logarithmic function, that plots the fluorescence intensity I_{fl} (normalized by laser intensity P_L and weighted by the Hönl-London factor $S_{j_i j_k}$ and degeneracy g) as a function of the energy of the corresponding state E_{rot} . In this equation however, possible variations of fluorescence quantum yields for different rotational energy levels are ignored. If the exact rotational temperature cannot be determined but the approximate value \bar{T} is known, a transition to which the quantum number J^* is least sensitive to temperature changes, can be used.

The transfer Q(32) was used to laser excite silicon monoxide molecules in the experiments using silicon and silica specimen. The Q-branch provided best signal-to-noise ratio, however the absorption along the laser beam has to be corrected for absolute or planar temperature measurements.

SiC erodes significantly at considerably higher temperatures, which requires a higher rotational quantum number to be excited. Theoretical analysis lead to the use of the Q(50) transition. In both cases, fluorescence was detected by monitoring the (0,3) and parts of (0,2) and (0,4) bands of $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$. Spectral separation was achieved by using an interference filter with a central wavelength (CWL) at 260 nm and a full width at half maximum (FWHM) of 10 nm.

The material probes were exposed to a high enthalpy plasma flow to simulate the thermal load on a Thermal Protection Material during a re-entry trajectory of a winged spacecraft. The experiments were performed in a plasma wind tunnel, which was equipped with a magneto-plasdynamic generator. Interest was focused on isolating different parameters when setting up the test matrix. In order to separate the combined effects of oxygen and nitrogen, the plasma wind tunnel was also operated with an Ar/ O₂ plasma. However, to account for the influence of the heavy particle inert gas, argon was also partly used in combination with a N₂/ O₂ mixture, although it does not reflect an actual re-entry condition. Therefore, three different pressure levels were applied and mass flows of Ar, O₂, and N₂ were varied. As described before, the surface temperature of the specimen was controlled by adjusting the arc current of the plasma generator. A disadvantage of this procedure is that the plasma composition changes in dissociation and ionization rate due to the applied arc current.

Attempts were made to measure the concentration of the two most important atoms in the oxidation process, atomic oxygen and atomic nitrogen, in front of sintered α -SiC. The Two-photon absorption LIF (TALIF) on atomic oxygen and atomic nitrogen was developed by Bischel et al. [12]. Bamford et al. [13] applied this principle to perform research in plasma wind tunnels in the field of space applications at NASA Ames' Aerodynamic Heating Facility. Fletcher et al. [14] continued this effort and developed a method to calculate local enthalpy of the plasma based on densities of atomic oxygen and atomic nitrogen. Balat et al. [59] measured atomic oxygen by two photon absorption LIF in a microwave generated plasma to study the physicochemical behavior of sintered SiC. However, the specimen was heated by a solar furnace rather than by the plasma itself, quite different than the experiments in the facilities of IRS.

In this work, two-photon absorption LIF experiments on atomic nitrogen (following the method of Bischel et al. [12]) showed a strong dependence of the fluorescence signal and

background spontaneous emission to the applied arc current. The fluorescence signal increased for increasing current. However, the spontaneous emission of atomic nitrogen got too strong, so that the signal-to-noise ratio was the dominant limit of the detection capability of atomic nitrogen by LIF in the plasma wind tunnel (see figures 6.9 and 6.10).

The same phenomenon was observed during LIF experiments on atomic oxygen by TALIF. High background noise at the frequency used for fluorescence detection, originated by atomic oxygen itself, inhibits the use of LIF at nominal re-entry simulation conditions. It is assumed that the VUV-radiation of oxygen atoms out of the plasma generator leads to a strong absorption of the atomic components [5]. Thus, the electronically excited states are highly populated and not accessible by ground state excitation of LIF.

In order to characterize the plasma in the transition point, pitot pressure and heat flux were measured with mechanical probes. A stationary heat flux probe was centered in the plasma beam at the test position. The heat flux probe was identical in size and form to the specimen holder probe, ensuring similar flow conditions and boundary layers. The temperature of the coolant was measured with thermocouples at the inlet and outlet of the circulation system at the probe and the heat flux could be calculated.

Fabry-Perot-Interferometry (FPI) was applied to get information about heavy particle temperatures and velocities of the plasma components Ar, N, and O. Temperatures T_r could be derived by measuring the thermal Doppler broadening $\Delta\lambda_T$ of the emission lines. Other line broadening mechanisms than Doppler broadening can be neglected in the plasma wind tunnel environment. Instrumental line width of the FPI was measured with a HeNe laser. Axial velocities were extracted from the Doppler shift of emission lines. Temperature measurement uncertainty is in the range of 40 % and velocity errors range at around ten percent. Spontaneous emission was transported by fiber optics to the FPI. One has to keep in mind, that the FPI measurement is a line-of-sight method. It integrates all captured emission along the detection path. The FPI data in the free jet represent integrated values of plasma properties and do not correspond to the spatial resolution of PLIF.

The approach to identify and research the occurrence of SiO in an erosion process without the effect of nitrogen, involved the exposure of different silicon based materials to an Ar/O₂ plasma. Pure silicon was used as the basic test material. Single point LIF was performed in a distance of 1 mm to the probe surface, while the probe was heated to a temperature of approximately 1300 °C. SiO was detected and clearly identified (see figure 6.5). The silicon wafer showed high erosion at high temperatures and the fluorescence signal continuously increased until the melting point of Si was reached.

Silicon carbide showed an interesting behavior during the single point LIF-measurements. The fluorescence signal increased strongly starting at a temperature of about 1500 °C and

stayed fairly constant in a temperature range of 1500 to 1650 °C (see figure 6.7). However, at 1650 °C, it dropped to lower intensity levels until it finally disappeared. This phenomenon was unexpected, and cannot be sufficiently explained. The experiment was repeated during the PLIF experiments, the surface temperature however was not increased beyond 1700 °C and the trend was not seen during the PLIF experiments.

The results of the single point LIF encouraged the use of the two dimensional method of PLIF. Planar laser-induced fluorescence was applied to get a two dimensional picture of the reaction zone in front of a Thermal Protection Material. The laser sheet was facilitated by a lens system containing two cylindrical lenses and one spherical lens. The optical system shaped a laser light sheet with a width of approximately 9 mm and a thickness of 200 μm , as measured with a laser beam diagnostic system (Spiricon LBA-PC). The laser light sheet passed along the exposed surface of the SiC-specimen and fluorescence was detected perpendicular to the laser light sheet and the plasma velocity vector (see figure 5.14). Although laser intensity profile was measured by scattered light on acetone, only the pulse laser energy was used to normalize the fluorescence, since only relative signals were processed. Again, to establish the ability of PLIF to monitor SiO, a silicon wafer was heated by an Ar/O₂ plasma. A phenomenon was discovered, when air was used as the working gas to heat Si. No SiO signal could be detected, even when Si started to melt. The silicon formed a droplet on the surface without any production of SiO.

Consequently, an experiment was conducted, in which nitrogen was added to an Ar/O₂ plasma flow. The temperature of the silicon was 1320 °C and SiO fluorescence was monitored. Inserting a small amount of nitrogen (Ar=2.0 g/s, O₂=0.32 g/s, N₂= 0.13 g/s), the SiO signal disappeared, indicating that SiO formation is inhibited and that Si or O/ O₂ is consumed by atomic nitrogen (see figure 6.14). In a second attempt, excessive amounts of oxygen were inserted into the plasma generator. However, the result remained the same. No SiO could be seen as soon as nitrogen was injected. Unfortunately, no capability existed to examine the surface of the silicon wafer in order to identify a compound of Si and N on the surface. The origination of Si₃N₄ seems to be unlikely, due to the low probability of collisions at the low pressure of 30 Pa. Reaction enthalpy balance calculations by Hald [26] suggest the production of SiN.

Several adjustments had to be made in order to monitor SiO fluorescence in front of a SiC sample. Since background emission changed significantly during the transition procedure and needed to be accounted for, a monoflop switch was inserted in the trigger system, letting any second trigger pulse to the laser to be ignored by the laser, but not by the data acquisition system. Therefore, a background picture without laser, i. e. without fluorescence, followed any SiO-fluorescence picture. Two background pictures were averaged for a background correction.

It was observed that active oxidation started in the highly heated point, but expanded in a short time frame over the surface of the whole probe. This results in the statement, that the process not only affects the region exposed to a extremely high heat load, but involves a bigger part of the material once active oxidation starts (see figure 6.15). Also, as a general rule of thumb, one can state that increasing the total pressure leads to increasing onset temperatures for the active oxidation. Increasing gas velocities reduce the critical partial pressure of oxygen, thus also reducing the onset temperature.

The transition passive/active results in an origination and an increase of the SiO signal. The nature of the slope however varies. Some transitions are characterized by a very sudden production of SiO, while others are increasing slowly. This is probably due to changing diffusion characteristics of the protective silica layer and especially the thickness of the protective layer.

Dissociated and ionized oxygen of the plasma jet can diffuse through the protective layer and can react with SiC to form SiO. Some results of the experiments described in this work, show a smooth increase of SiO signal, id est diffusion of SiO through the SiO₂ layer is not inhibited. In this work, the specimen were at a position in the plasma stream, where the degree of ionization is very small. It is believed that the SiO₂ layer has a crystalline structure and spreads in small parts over the sample or the thickness of the layer is thin. Additionally, SiO can be produced from the layer itself by reducing SiO₂.

If the diffusion through the SiO₂ changes in the way, that reactants like SiO and CO cannot pass, there would be an accumulation of the gaseous products in between the SiC and SiO₂, and bubbles would form. However, this would mean that the oxidant has to come from the silica because oxygen cannot diffuse through the layer either. To form such a diffusion barrier, either SiO₂ might be melted and forms a liquid film over the SiC or the thickness of the SiO₂ layer inhibits the diffusion. This would explain the sudden increase in signal strength. This phenomenon could be seen in several test runs.

The results requested a more specific definition of active oxidation. Usually, the active oxidation is defined to be characterized by a particular partial pressure of oxygen. Below this partial pressure, active oxidation occurs, because there is not enough oxygen to form SiO₂. Above this partial pressure SiO₂ can form and the material is considered to be in the passive oxidation mode. This critical partial pressure is strongly depending on the temperature of the material and on the velocity of the surrounding gas. In those experiments, the commonly used definition of active / passive oxidation transition is accurate. This definition can be applied to the conditions in this report that generated SiO, but did not produce a sudden increase in temperature.

The active oxidation mode with a leap in temperature is most likely caused by a rapid break-up of the protective layer and therefore determines the upper limit of the usability of the material. The critical partial pressure is still depending on the temperature of the material and on the velocity of the surrounding gas, however the sensitivity of the transition towards the partial pressure decreases significantly. Experimental results show active oxidation with a leap in temperature in an environment, where there is excessive oxygen available to form a protective SiO₂ layer. Another process must force the active oxidation, which can be the described failure of the SiO₂ layer.

An interesting phenomenon was also observed during run 6 (see figure 6.21). The peak in SiO signal appeared simultaneously to a peak in surface temperature. However, the rapid active oxidation did not affect the rest of the material, more though, the signal decreased and returned to a linear slope of SiO production in respect to the surface temperature and the arc current. Apparently, there is an influence to provide stability in the oxidation process. This behavior is similar to what was experienced during the single point LIF.

The onset temperatures of active oxidation, determined by SiO, range from 1550 °C to 1750 °C and depend on the total pressure. The transition from passive to active oxidation occurs for ambient pressures of 50 to 100 Pa at lower temperatures than for a pressure of 500 Pa, with a sudden increase in surface temperature of about $\Delta T=180$ °C. Higher total pressure results in higher onset temperatures with a sudden increase in surface temperature of about $\Delta T=300$ °C.

In summary, a method was developed and qualified that possesses the capability of in-situ observation of SiO production during Thermal Protection Material testing in a plasma wind tunnel. It has major advantages over other diagnostical methods due to its selective nature, its spatial resolution, and its (semi) non intrusive character. Using LIF, the experimental proof of the major role of SiO in a transition from passive to active oxidation for silicon and silicon carbide is provided. The developed method can be applied to future research projects on Thermal Protection Materials and the results will contribute to a better understanding of the erosion process. Furthermore, the use of PLIF can be expanded to investigate the influence of other reactants, such as SiN.

1. Einleitung

Nach erfolgreicher Landung auf dem Mond trat Apollo 11 am 24.07.1969 in die Erdatmosphäre ein. Bei einem solchen Rückkehrscenario treten hohe Geschwindigkeiten von circa 11 km/s während des Wiedereintritts in die Erdatmosphäre auf. Vor dem Flugkörper bildet sich ein Verdichtungsstoß aus, hinter dem die Temperatur sehr hohe Werte erreicht. Am Staupunkt und stromabwärts des Flugkörpers entsteht eine Grenzschicht in der durch starke Reibungseffekte Energiedissipation auftritt. Dadurch entstehen hohe Gastemperaturen, die sich auf den Wiedereintrittskörper übertragen. Durch die hohen Temperaturen im und nach dem Verdichtungsstoß werden chemisch reaktive Plasmen erzeugt. Die hohe kinetische Energie des Raumfahrzeuges wird teilweise in innere Energie des Gases umgewandelt. Das Gas setzt sich demzufolge aus freien Elektronen, Ionen, dissoziierten und neutralen Molekularpartikeln zusammen, was als Plasma bezeichnet wird. Der Wiedereintrittskörper muß vor den hohen Temperaturen und der chemisch aktiven Umgebung ausreichend geschützt werden. Diese Aufgabe fällt geeigneten Hitzeschutzsystemen zu.

Um Eintrittsszenarien in Planetenatmosphären zu simulieren, bedarf es der Einrichtung von Hochenthalpieplasmawindkanälen, welche Gastemperaturen von circa 5000-11000 K in der Grenzschicht einer Probenumströmung erzeugen können. Am Institut für Raumfahrtsysteme der Universität Stuttgart stehen mehrere Plasmawindkanäle (PWK) für eine solche Simulation zur Verfügung. Die Plasmawindkanäle sind entweder mit einem stationär betriebenen magnetoplasmadynamischen Eigenfeldgenerator oder mit einem thermischen Lichtbogen-generator ausgestattet, in deren Betrieb Plasmaströmungen mit hoher spezifischer Enthalpie und hoher Geschwindigkeit erzeugt werden können [1]. Eine vollständige Simulation eines Wiedereintrittszenarios ist im Plasmawindkanal allerdings aufgrund der physikalischen Einschränkungen im Betrieb der Generatoren nicht möglich, es können jedoch die Zustände in Oberflächennähe für bestimmte Phasen des atmosphärischen Eintritts simuliert werden. Die Plasmageneratoren sind so ausgelegt, daß sie je nach Eintrittsszenario und Flugkörper die Bedingungen bei maximaler Wärmelast auf das Hitzeschutzmaterial simulieren können. Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 259 "Hochtemperaturprobleme rückkehrfähiger Raumtransportsysteme" wurden in der Vergangenheit verschiedene Sondendiagnostiken zur Untersuchung der Plasmen im Plasmawindkanal entwickelt und eingesetzt. Diese Untersuchungen brachten jedoch auch Aufschluß über die Grenzen der Anwendbarkeit von Sondenmethoden im PWK. So sind elektrostatische Sonden zur Messung von Elektronendichten und Elektronentemperaturen in den sauerstoffhaltigen Plasmen einer hohen Elektrodenerosion ausgesetzt und werden bei höheren Umgebungsdrücken und in Bereichen nahe der Plasmaquelle durch die hohen thermischen Belastungen zerstört [2]. Die wassergekühlten mechanischen Sonden zur Messung von Druck, Geschwindigkeit, Enthalpie, Wärmefluß und Sauerstoffpartialdruck [3] halten zwar den höheren thermischen Belastungen stand, sind jedoch für eine Charakterisierung des Freistrahls nur bedingt einsetzbar. Die

Störung der Plasmazustände durch die eingebrachte Sonde, speziell in den super- bzw. transsonischen Bereichen nahe der Plasmaquelle, ist zu berücksichtigen und kann theoretisch kaum bestimmt werden. Eine Möglichkeit diese Schwierigkeiten zu umgehen, bieten berührungslose optische Verfahren. Für die Freistrahlarakterisierung hat sich eine Meßmethode mit einem Fabry-Perot-Interferometer bewährt, mit dem Schwerteilchengeschwindigkeiten und Schwerteilchentemperaturen über Dopplereffekte gemessen werden können [2, 4]. Emissionsspektroskopische Untersuchungen zur Bestimmung von Temperaturen und Dichten im Freistrahlar haben sich ebenfalls für Freistrahlar- und Grenzschichtuntersuchungen bewährt, allerdings leiden sie an der Tatsache überlappender Spektralbereiche der auftretenden Spezies bei Erosionsuntersuchungen von Hitzeschutzmaterialien [5]. Es war daher erforderlich, diese beiden passiven optischen Verfahren durch ein selektives, laserspektroskopisches Verfahren zu ergänzen, um so den gesamten Bereich des Plasmastrahls den optischen Untersuchungen zugänglich zu machen und einzelne Atome oder Moleküle räumlich und zeitlich aufgelöst detektieren zu können. Deshalb ist im Rahmen dieser Arbeit zur weiteren Untersuchung und Charakterisierung des im PWK erzeugten Plasmas das Meßverfahren der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) installiert worden.

1.1 Problemstellung

Gegenstand der Arbeit ist die Untersuchung der Erosionseigenschaften von Siliziumkarbid, welches als Basisstoff für Hitzeschutzmaterialien in der Raumfahrttechnologie Anwendung findet. Das Oxidationsverhalten dieses Materials wird durch unterschiedliche Oxidationsmechanismen, bzw. Reaktionsprozesse charakterisiert. Durch das stoffselektive Prinzip der laserinduzierten Fluoreszenzmethode (LIF) können während des Erosionsprozesses entstehende Radikale in Abhängigkeit von Druck und Gas-, bzw. SiC-Oberflächentemperaturen in-situ diagnostiziert werden. Dadurch lassen sich chemische Reaktionen identifizieren, die in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen für den jeweiligen Zustand die Erosionseigenschaften definieren. Bevorzugt produzierte Reaktionsstoffe unter bestimmten chemischen und thermodynamischen Umgebungsbedingungen dienen als Indikatoren für den Oxidationsvorgang im betrachteten Bereich. So kann durch theoretische Überlegungen das Entstehen von Siliziummonoxid als Indiz für ein verändertes Oxidationsverhalten des Si-haltigen Materials verstanden werden. Deshalb wurde in dieser Arbeit versucht das Erosionsprodukt Siliziummonoxid bei Erosion verschiedener Si-haltiger Materialien zu untersuchen und Druck- und Temperaturabhängigkeiten zu ermitteln. LIF ist die passende Methode um diese Aufgabenstellung zu erfüllen. Für eine vollständige Charakterisierung der Umgebungszustände sollten die Anströmbedingungen vor einer Materialprobe in der Art der Plasmazusammensetzung bekannt sein. Schwerteilchentranslationstemperaturen und Geschwindigkeiten können mit der von Habiger entwickelten Methode der Fabry-Perot-Interferometrie gemessen werden [3]. Durch eine Neugestaltung des

Versuchsaufbaus unter Verwendung von Lichtwellenleitern, konnten die zuvor durch zu niedrige Intensitäten eingeschränkten räumlichen Messbereiche in den für Materialuntersuchungen interessanten Bereichen des Plasmastrahls in größerer Entfernung von der Plasmaquelle erweitert werden [4]. Von großer Bedeutung sind ebenfalls die Konzentrationen der atomaren Komponenten des Stickstoffs und des Sauerstoffs sowie die Konzentration von Stickstoffmonoxid, da Stickstoffmonoxid als Mittel zur Abschätzung von temperaturabhängigen Katalyzitätseigenschaften der betrachteten Oberflächen geeignet ist. Diese Atome und Moleküle können mit der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz detektiert und untersucht werden und werden in dieser Abhandlung diskutiert.

1.2 Stand der Forschung

Die Methode der LIF wurde Mitte der 70-Jahre entwickelt und fand schnell weite Verbreitung in verschiedenen Anwendungsgebieten, wie z.B. in der physikalischen Chemie, in der Verbrennungsforschung und später auch in der Plasmaforschung. Erste Untersuchungen zur Durchführbarkeit von LIF-Messungen an Lichtbogentriebwerken wurden von 1983 bis 1989 am NASA Johnson Space Center durch Arepalli vorgenommen [6]. Er bewies die Einsatzfähigkeit des Systems anhand von Messungen an Stickstoffmonoxid (NO) und molekularem Sauerstoff (O₂) in Lichtbogenplasmen mit niedriger Enthalpie. Viele Gruppen führten daraufhin LIF-Untersuchungen an verschiedensten Lichtbogentriebwerken, Generatoren und Stoßkanälen durch [7, 8]. Stickstoffmonoxid ist vor allem auf dem Gebiet der Verbrennungsforschung ausführlich untersucht und charakterisiert worden. Kohse-Höinghaus liefert einen guten Einblick über bereits getätigte Arbeiten [9]. In Plasmawindkanälen ist NO unter anderem von Koch et al. [10] und Gundlach [11] mit Hilfe von LIF detektiert worden, um Rotationstemperaturen und Vibrationstemperaturen im Plasmastreifstrahl und an technischen Oberflächen zu messen.

Die 2-Photonen-Anregung von atomarem Sauerstoff und von atomarem Stickstoff mittels LIF wurde von Bischel et al. [12] im Jahre 1981 entwickelt. In Plasmawindkanälen zur Planeteneintrittssimulation wurde dieses Prinzip erstmals 1994 von Bamford et al. [13] angewendet. Die Experimente zur Bestimmung von Dichten, Geschwindigkeiten und Translations-temperatur von atomarem Sauerstoff sind an der Aerodynamic Heating Facility bei NASA Ames in Moffett Field, CA durchgeführt worden. Fletcher et al. führte die Forschung in dieser Einrichtung fort und untersuchte neben atomarem Sauerstoff auch atomaren Stickstoff [14]. Aus den Meßergebnissen der Dichtemessungen leitete er eine Methode zur Bestimmung der lokalen Enthalpie im Plasma ab [15]. Aufgrund mangelnder Kalibrierungsquellen für atomaren Sauerstoff und atomaren Stickstoff beinhalten die absoluten Dichtemessungen eine Fülle von Größen, welche selbst bestimmt werden müssen.

Das Molekül Siliziummonoxid wurde erstmals von Walkup et al. [16] mit LIF detektiert. SiO wurde durch Abbau einer oxidierten Siliziumschicht bei T=1000°C erzeugt. Anregungsspektren vom $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ (3,0)-Band konnten gemessen werden. Van de Weijer et

al. [17] benutzte LIF um das SiO $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ (0,0)-Band während eines thermischen Verdampfungsprozesses von SiO₂ zu untersuchen. Heynes [18] untersuchte den Vibrationsenergietransfer anhand der Anregung von mehreren Schwingungsbändern des $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ Übergangs. Die Methode der planaren laserinduzierten Fluoreszenz verwendete Goodwin et al. [19], um SiO bei Laserablation einer Siliziumscheibe zu untersuchen. Numerische Berechnungen von Franck-Condon Faktoren, Lebenszeiten und elektronischen Übergangsstärken wurden von Drira et al. [20], Field et al. [21] und Langhoff et al. [22] publiziert.

Das Erosionsverhalten von Hitzeschutzmaterialien, im wesentlichen SiC-Basismaterialien, wurde von zahlreichen Gruppen theoretisch und experimentell erforscht. Unterschiedliche Materialien wurden in verschiedenen Atmosphären unter unterschiedlichen Drücken untersucht. Bei gesinterten Materialien mit Temperaturen unter 1800 K waren die Ergebnisse meist relativ kontrovers. Der Grund dafür liegt in den verschiedenen Reinheitsgraden der getesteten SiC-Materialien, da Unreinheiten das Oxidationsverhalten beeinflussen können [23]. Eine sehr gute Zusammenfassung der Arbeiten dieser Gruppen findet sich bei Hilfer [24]. Bei Materialuntersuchungen mit SiC und SiC-basierenden Materialien am Plasmawindkanal des IRS fand Hilfer für bestimmte Randbedingungen einen starken Temperaturanstieg, der dem Übergang von passiver zu aktiver Oxidation zugeordnet werden kann. In der internationalen Forschung wird außer von NASA Ames kein Temperatursprung in der Vorstellung der jeweiligen Arbeit berichtet. Der Grund hierfür ist, daß die Verfahren zur Untersuchung der Transition unterschiedlich sind und sich die Übergänge, wie in dieser Arbeit diskutiert, in ihrem Charakter unterscheiden.

Bis zu diesem Zeitpunkt wurde SiO im Zusammenhang mit erodierenden Hitzeschutzmaterialien experimentell nicht selektiv, z.B. mit Hilfe von LIF untersucht. Demzufolge ist die vorliegende Arbeit die erste Untersuchung von SiO, welches durch Erosion von Hitzeschutzmaterialien in einem Plasmawindkanal zur Eintrittssimulation entsteht.

1.3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist eine systematische Untersuchung der Produktion von SiO im Erosionsprozess von Basismaterialien, welche in Raumtransportsystemen als Hitzeschutz Verwendung finden. Die Erkenntnisse dieser Arbeiten liefern einen Beitrag für das Erosionsverhalten von SiC-Basismaterialien und können bei Auslegung von Hitzeschutzsystemen oder bei der Festlegung von Eintrittstrajektorien von großer Wichtigkeit sein.

Eine Einführung in die Oxidationstheorien des Erosionsprozesses und die Beschreibung der getesteten Hitzeschutzmaterialien sind Gegenstand des Kapitels 2. Kapitel 3 dieser Arbeit gibt eine Einführung in die atomphysikalischen und spektroskopischen Grundlagen, welche zum Verständnis der Methode der LIF notwendig sind. Die Theorie und die experimentelle

Anwendung der Methode der LIF wird dann in Kapitel 4 erläutert. Kapitel 5 beschäftigt sich mit den experimentellen Einrichtungen am Institut für Raumfahrtssysteme der Universität Stuttgart und der Versuchsanordnung mit den verwendeten Geräten für LIF. Die durchgeführten Versuche und die gemessenen Ergebnisse finden sich in Kapitel 6. Eine ausführliche Diskussion und ein Vergleich der Ergebnisse der einzelnen Messungen für die verschiedenen Spezies wird in Kapitel 7 vorgestellt.

2. Hitzeschutzmaterialien und Oxidationstheorien

Die Anforderungen an Hitzeschutzmaterialien sind vielfältig. Sie müssen gegen hohe thermische Lasten und gegen eine chemisch aggressive Umgebung bestehen können und darüberhinaus auch Bedingungen bezüglich ihres Gewichtes, ihrer Festigkeit und der entstehenden Kosten erfüllen. Kohlefaserverstärkte Verbundmaterialien besitzen aufgrund der außergewöhnlich guten Hochtemperatureigenschaften ein großes Potenzial für Anwendungen in der Raumfahrt. Allerdings ist für einen Einsatz dieser Werkstoffe als Hitzeschutzschild die Entwicklung eines zuverlässigen Oxidationsschutzes notwendig, um eine mehrmalige Verwendung zu garantieren. Leider ist festzustellen, daß bis heute nur eine sehr eingeschränkte Wiederverwendbarkeit der Hitzeschutzmaterialien erreicht worden ist. Dies liegt zu einem großen Teil daran, daß die Oxidationsmechanismen von Substrat und Oxidationsschutz im Detail noch nicht verstanden sind.

2.1 Hitzeschutzmaterialien

Es lassen sich verschiedene Prinzipien unterscheiden. Als auf eine Wiederverwendbarkeit der Hitzeschutzmaterialien für Einzelmissionen noch kein Wert gelegt wurde, kamen hauptsächlich ablativ Konzepte zum Einsatz. Ablatoren, wie z.B. glasfaserverstärkte Phenolharze können die beim Atmosphäreneintritt entstehende Wärme über Sublimation oder Verkohlung absorbieren. Mit dem Bau des amerikanischen Space Transportation Systems und europäischen Projekten zum Bau des Raumgleiters Hermes, wurde die Notwendigkeit von wiederverwendbaren Hitzeschutzmaterialien geschaffen. Wiederverwendbare Materialien basieren auf strahlungsgekühlten, meist keramischen Materialien, welche die Wärme zu einem großen Teil als Strahlungsenergie nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz wieder abgeben, aber unter einer hohen Wärmebelastung auch erodieren, d.h. oxidieren und abgetragen werden können. Der Zusammenhang zwischen der abgestrahlten Wärmemenge \dot{q} und der Temperatur T ist abhängig von der Emissivität des Materials, die mit dem Emissionsgrad ϵ berücksichtigt wird. Unter Verwendung der Stefan-Boltzmann-Konstante σ , formuliert sich die Beziehung zu:

$$\dot{q} = \sigma \epsilon T^4 \quad (2.1)$$

Das Basismaterial für wiederverwendbare strahlungsgekühlte Hitzeschutzsysteme besteht meist aus einer auf Kohlenstofffasern basierenden Faserkeramik. Oft wird auch ein Material aus C-C mit einer SiC Schutzschicht verwendet. Die mechanischen Eigenschaften dieser Materialien erlauben eine gute Verarbeitung bei hoher Festigkeit und niedrigem Gewicht. Zum Schutz des Kohlenstoffs vor der Erosion bei den hohen Temperaturen werden komplexe Oxidationsschutzschichten aufgebracht. Für die Grundlagenuntersuchungen in dieser Arbeit wurde Silizium (Si) und Siliziumkarbid (SiC) verwendet. Silizium hat seinen Schmelzpunkt unter Atmosphärendruck bei 1410-1450 °C und seinen Siedepunkt bei 3230 °C. In dieser Arbeit diente Silizium als Testmaterial zur Identifikation des Erosionsprodukts

Siliziummonoxid (SiO). Der Emissionsgrad von Si, der unter anderem zur pyrometrischen Temperaturmessung der Oberflächentemperatur benutzt wird, beträgt $\epsilon=0.8$ [24].

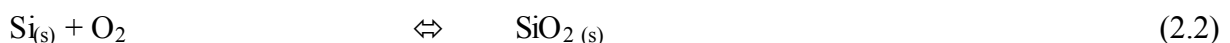
Die in Kapitel 5 beschriebenen planaren Fluoreszenzuntersuchungen an SiO im Luftplasma wurden vor SiC-Materialien durchgeführt. SiC ist oxidationsunempfindlicher als C-SiC, allerdings ist es aufgrund seiner spröden Eigenschaften als Strukturelement für ein Hitzeschutzsystem nicht geeignet. SiC kann in verschiedenen technischen Prozessen hergestellt werden. Bei dem am IRS für die Materialuntersuchungen verwendeten Siliziumkarbid handelt es sich um ein durch drucklose Sinterung hergestelltes α -SiC (SSiC) mit einem Emissionsgrad von $\epsilon=0.85$. Technische Eigenschaften lassen sich im Anhang 1 nachschlagen.

2.2 Oxidationstheorien

Das Oxidationsverhalten SiC-haltiger Materialien wird durch unterschiedliche Oxidationsmechanismen, bzw. Reaktionsprozesse charakterisiert. Die Randbedingungen, die die Umgebung der Hitzeschutzprobe während der Beaufschlagung einer Wärmelast definieren, nehmen großen Einfluss auf die theoretische und experimentelle Beschreibung der möglichen Erosionsprozesse.

2.2.1 Überblick

Die Oxidationsmechanismen lassen sich in zwei Bereiche klassifizieren, den Bereichen passiver und aktiver Oxidation. Die passive Oxidation ist gekennzeichnet durch das Entstehen einer Schutzschicht, welche das Material vor starker Erosion schützt. Dabei kann es je nach Umgebungsbedingungen zu einem Schutzschichtaufbau, d.h. zu einer Anlagerung von SiO₂, und so zu einer Gewichtszunahme oder zu einer schwachen Erosion bei Erhalt der Schutzschicht und Gewichtsabnahme kommen (in der Literatur finden sich unterschiedliche Definitionen der passiven und aktiven Oxidation. Im Wesentlichen wird das Kriterium der Gewichtszu- oder abnahme zur Unterscheidung herangezogen [24]. Die Partialdrücke der Gaskomponenten (z.B. O, SiO, CO) in der Grenzfläche zwischen Material und Schutzschicht bestimmen dieses Verhalten. Im Bereich der aktiven Oxidation erlauben die Umgebungsbedingungen keine Anlagerung einer Schutzschicht oder eine schon vorhandene Schutzschicht wird abgebaut und das Material unterliegt einer starken Erosion. Für reines Silizium ist das Reaktionsschema u.a. mit folgenden Bilanzgleichungen festgelegt [25]:

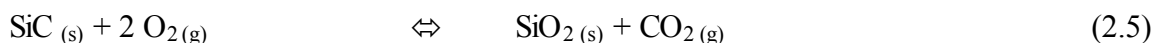
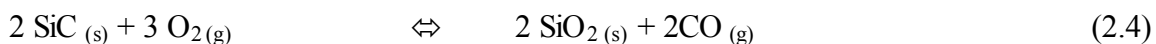


Gl. (2.2) beschreibt dabei den Aufbau der Schutzschicht, also die Reaktion, welche die passive Oxidation charakterisiert. Der Index s (solid) steht für den festen, der Index l (liquid) für den flüssigen und g für den gasförmigen Aggregatzustand. Die aktive Oxidation von Silizium ist gekennzeichnet durch die Produktion von SiO, wie in Gl. (2.3) dargestellt. Das

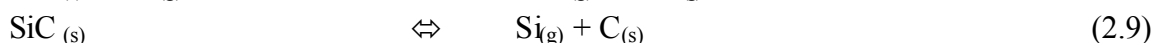
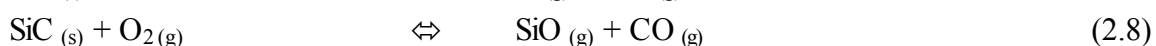
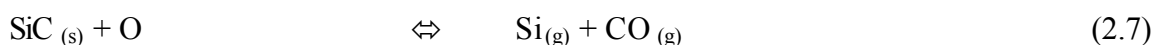
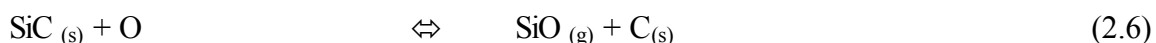
Phänomen der Passivierung von SiC durch Bildung von SiO₂ wurde erstmals von Wagner [25] für molekularen Sauerstoff aufgezeigt.

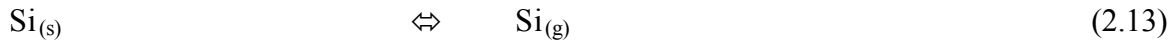
Im realen Fall des Wiedereintritts in die Erdatmosphäre, erfährt der Raumflugkörper auf seiner Eintrittstrajektorie einen großen Druck- und Temperaturunterschied. Bei der Auslegung des Hitzeschutzsystems und bei der Wahl der Wiedereintrittsbahn muß deshalb sichergestellt werden, daß während der Rückkehr keine Transition von der passiven zur aktiven Oxidation des Hitzeschutzmaterials auftritt. Wann der Übergang von einer passiven Oxidation zu einer aktiven Oxidation stattfindet, hängt von der Temperatur, dem Druck, der Anströmgeschwindigkeit und von ihren gegenseitigen Abhängigkeiten ab. Die Parameter die einen passiv/aktiv Übergang im voraus aufzeigen können, sind im Detail nicht bekannt. Die Anzahl der relevanten chemischen Verbindungen der Elemente Si-C-O-N, die während der Wechselwirkung von SiC-haltigen Hitzeschutzmaterialien mit Luft auftreten können ist groß. Derzeitige Forschungen konzentrieren sich auf die Bestimmung der dominanten Reaktionsvorgänge zur Charakterisierung von passiver und aktiver Oxidation. Ein wichtiger Unterschied in den jeweiligen theoretischen Betrachtungen oder experimentellen Versuchsaufbauten ist die Definition der Randbedingungen. In den Plasmawindkanalanlagen des Instituts für Raumfahrtssysteme ist es möglich, die Wiedereintrittsbedingungen in die Erdatmosphäre zu simulieren. Dies beinhaltet, daß das zu untersuchende Material von einem Gemisch aus Molekülen, Atomen, Ionen und Elektronen angeströmt wird. Wagner und andere Forschergruppen betrachteten meist nur den Einfluß von molekularem Sauerstoff. Unter Einbeziehung der Reaktionsgleichungen atomarer Komponenten, hier atomaren Sauerstoff und atomaren Stickstoff, spielen folgende Reaktionen eine entscheidende Rolle im Oxidationsprozeß von SiC.

Bei einer passiven Oxidation des Basismaterials SiC sind folgende Reaktionen für den Aufbau einer Schutzschicht verantwortlich.

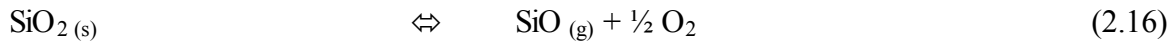
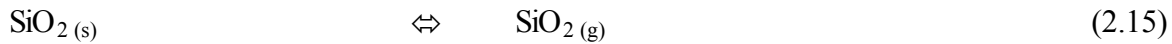
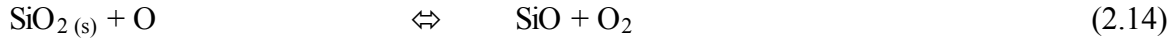


Den folgenden Reaktionen wird besondere Bedeutung bei der aktiven Oxidation von SiC beigemessen. Nachfolgend sind die Reaktionen aufgeführt, die die aktive Oxidation von SiC ohne Schutzschicht beschreiben:

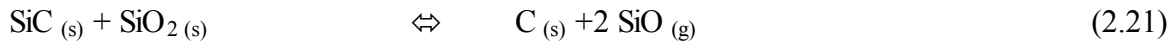
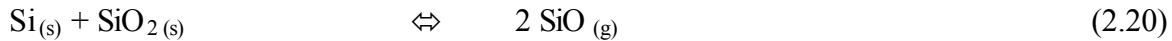
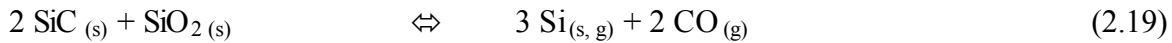
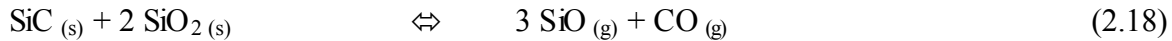
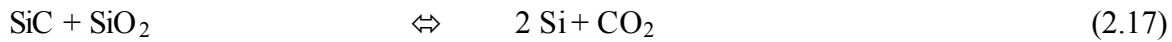




Bei der aktiven Oxidation unter Abtragung der vorhandenen Schutzschicht muß zwischen zwei verschiedenen Mechanismen unterschieden werden. Der Abbau der Schutzschicht durch Reduktion mit der Anströmung ist gekennzeichnet durch:



Der Abbau der Schutzschicht durch Reaktionen mit dem Substrat kann beschrieben werden durch:



Die Reaktionen in den Gl. (2.17)-(2.21) zur Charakterisierung der aktiven Oxidation laufen in der Grenzschicht zwischen der SiO₂-Schutzschicht und dem Grundmaterial ab.

Die aktive Oxidation hat einen hohen Materialverlust an der Probenoberfläche zur Folge. Für Temperaturen von 2000 K und bei Bedingungen mit geringem Druck und stetiger Abführung der gasförmigen Elemente, läßt sich mit einer grundlegenden Betrachtung chemischer Reaktionsvorgänge, die stark beschleunigte Zersetzung, die während der aktiven Oxidation entsteht, beschreiben. Der als Le Chatelier'sches Prinzip bekannte Effekt, beschreibt unter Zuhilfenahme des Massenwirkungsgesetzes, daß bei Temperaturerhöhung der wärmeverbrauchende Vorgang begünstigt wird. Für eine Reaktion:

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, wo A, B die Ausgangsstoffe, C, D, die Produkte und a, b, c, d, die stöchiometrischen Koeffizienten bedeuten, formuliert sich das Massenwirkungsgesetz zu:

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K \quad (2.22)$$

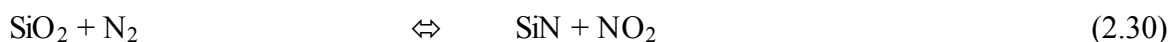
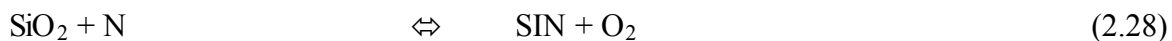
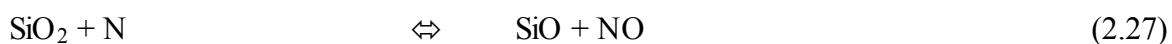
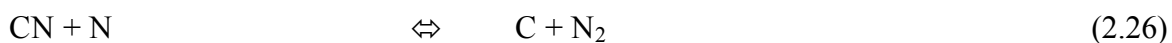
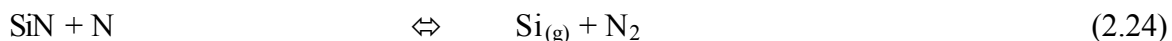
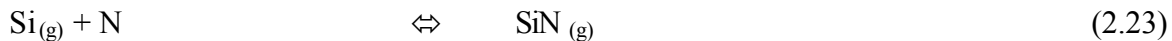
Wenn der Endstoff aus dem Reaktionsraum entweicht, oder wie im Falle der Plasmaanströmung abgeführt wird, entsteht eine dauernde Störung des Gleichgewichtes. Der entweichende Endstoff wird durch Reaktion der Ausgangsstoffe so lange nachgeliefert, bis diese verbraucht sind.

Materialprobentests mit SiC, G-SiC und C/C-SiC in den Plasmawindkanälen des Instituts wurden in einem weiten Temperatur- und Druckbereich durchgeführt. Beim Übergang von passiver Oxidation zu aktiver Oxidation bei hohen Temperaturen, wobei die Übergangstemperatur druckabhängig ist, wurde häufig eine sprunghafte Zunahme der Oberflächentemperatur beobachtet. Dieser Temperatursprung, der in Kapitel 6 näher

beschrieben wird, kann unter Umständen für ein Verständnis der Mechanismen hilfreich sein. Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Reaktionsabläufe und die dominierenden Reaktionen, besonders zur Erklärung des Temperatursprungeffekts, gegenwärtig noch nicht detailliert verstanden werden. Hilfer beschreibt den Einfluß der Reaktionen in der Grenzschicht zwischen Substrat und Schutzschicht und schreibt ihnen einen wesentlichen Beitrag zur Erzeugung des Temperatursprungs zu. Hald erklärt den Temperatursprung durch ein Zusammenwirken mehrerer Einzeleffekte unterschiedlicher Intensität, d.h. die Energiefreisetzung durch Oxidation von Kohlenstoff, die Energiefreisetzung durch Oxidation von $\text{Si}_{(g)}$ und C aus der Zersetzung von SiC, sowie durch den Einfluß von atomarem Stickstoff im Oxidationsprozess.

2.2.2 Einfluß des Stickstoffs auf das Oxidationsverhalten von SiC

Der gegenwärtige Stand der Forschung schreibt Stickstoff einen überwiegend katalytischen Einfluß auf das Oxidationsverhalten von Hitzeschutzmaterialien zu. Hilfer leitete dies unter anderem aus der Beobachtung ab, daß die Erosionsraten einer SiC-Probe in einer Stickstoffumgebung sehr gering im Vergleich zu Erosionsraten in Luft oder Sauerstoff sind. Versuche in dieser Arbeit zeigen aber, daß Stickstoff über die katalytische Wirkung hinaus eine wesentliche Rolle im Oxidationsverhalten von Silizium spielt. Einige Reaktionsgleichungen für Reaktionen von SiC und der Schutzschicht SiO_2 in Zusammenhang mit Stickstoff sind:



Gleichungen (2.29) und (2.30) laufen im Operationsbereich des PWK von rechts nach links und sind exotherme Reaktionen, die relativ hohe Energien freisetzen und die Oberflächentemperatur einer Materialprobe drastisch erhöhen würde. Hilfer kam zu dem Schluß, daß bei Versuchen im Plasmawindkanal diese beiden Reaktionen keinen nennenswerten Einfluß liefern, da während Versuchen in einem reinen Stickstoffplasma (unter Minimaldruck und bei Reduzierung des Restsauerstoffs) kein Temperatursprung erzeugt

werden konnte und darüberhinaus die Konzentration des dreiatomigen Moleküls NO_2 in der Strahlmitte vernachlässigbar klein sein dürfte. Gleichungen (2.27) und (2.28), weisen recht hohe Reaktionsenthalpien auf und können je nach Konzentrationsverhältnisse entweder in Richtung der Glasbildung oder in Richtung Schutzschichtabbau laufen. Bei Glasbildung würde jedoch Energie frei, welche zu hohen Oberflächentemperaturen führen würde. Dies wurde bei den Versuchen am PWK nicht beobachtet, und deshalb ist die Wahrscheinlichkeit für diesen Reaktionsschritt gering.

Hald [26] kommt in seiner Arbeit zu einer interessanten Schlußfolgerung. Er sieht in der Doppelreaktion, beschrieben in Gleichungen (2.23) und (2.24), den entscheidenden Gesichtspunkt. Zum einen ist die Bildung einfacher Moleküle in dem exothermen Reaktionsablauf sehr wahrscheinlich und zum anderen unterstützt dieser Reaktionsablauf die Rekombination des reaktionsfreudigen atomaren Stickstoffs. Silizium agiert hierbei als klassischer Katalysator, da es in das Reaktionsgeschehen eingreift, aber unverändert aus dem Reaktionsablauf hervorgeht. Hald schließt daraus, daß bereits geringe Mengen von $\text{Si}_{(g)}$ genügen, um in signifikanter Weise die Rekombination von Stickstoffatomen zu ermöglichen und damit auch den Temperatursprungeffekt auslösen zu können. Auf diese Betrachtungsweise wird in Kapitel 7 zurückgegriffen, um Ergebnisse aus den später beschriebenen LIF-Messungen zu erklären.

2.2.3 Einfluß der Schutzschichtdicke

Wagner stellte ein Modell zur Erklärung des passiv/ aktiv Übergangs auf und berechnete einen theoretischen Wert für den kritischen Partialdruck des Sauerstoffs $p_{\text{O}_2}^t$, bei dem die Transition stattfindet. Für Silizium in einer Luft oder Sauerstoff-Atmosphäre gilt nach Wagner [25]:

$$p_{\text{O}_2}^t = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D_{\text{SiO}}}{D_{\text{O}_2}}} p_{\text{SiO}}^{\text{eq}} \quad (2.32)$$

Der Dampfdruck $p_{\text{SiO}}^{\text{eq}}$ von SiO unter Gleichgewichtsbedingungen kann mit Gl. (2.32) berechnet werden. Das Verhältnis der Diffusionskonstanten D der einzelnen Spezies kann mit dem inversen Verhältnis der Wurzeln der molaren Massen angenähert werden. Allerdings wird dabei die Annahme getroffen, daß die Konzentrationen von SiO und O_2 einen linearen Gradient über der Grenzschichtdicke δ in einer statischen Umgebung aufweisen und damit

$$\left(\frac{D_{\text{SiO}}}{D_{\text{O}_2}} \right)^{0.5} = \left(\frac{d_{\text{SiO}}}{d_{\text{O}_2}} \right) \quad (2.33)$$

wird. Der Einfluß einer Anströmung wird demnach nicht berücksichtigt und somit gibt der errechnete Wert nach Wagner eine Obergrenze des kritischen Sauerstoffpartialdrucks an

Narushima et al. [27] haben die Oxidationsmechanismen für CVD-SiC in einer Ar/O₂ und einer CO/CO₂ Atmosphäre untersucht. Der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} wurde von 0.5 Pa bis 0.1 MPa in einer annähernd statischen Testzelle (Gasgeschwindigkeiten 10^{-2} - 10^{-3} m/s) mit Umgebungsdruck von 0.1 MPa variiert. In ihren Experimenten wurden SiC-Proben (β -SiC) Umgebungsbedingungen ausgesetzt, unter denen sie bei einem bestimmten Partialdruck von Sauerstoff ($p_{O_2}^t$) aktiv oxidieren. Gewichtsveränderungen der Probe wurden kontinuierlich mit Hilfe einer sensitiven Elektrowaage gemessen. Die Erosionsrate des Materials unter aktiver Oxidation stieg mit steigendem Sauerstoffpartialdruck bis $p_{O_2}^t$ erreicht wurde. Der Gewichtsverlust stand in einem linearen Zusammenhang zu p_{O_2} , stieg jedoch für höhere Anströmgeschwindigkeiten v proportional zu circa $v^{0.5}$. Sie zogen daraus den Schluß, daß die Diffusion von Sauerstoff durch die Gasgrenzschicht die bestimmende Größe für die Umsatzraten in der aktiven Oxidation sei. Der kritische Partialdruck $p_{O_2}^t$ für die Transition erhöht sich mit steigender Proben temperatur, verringert sich aber für steigende Anströmgeschwindigkeiten.

Ein anderes charakteristisches Phänomen von SiC mit SiO₂ Schutzschicht ist die Bildung von Bläschen bei hohen Temperaturen, welche möglicherweise die Grenze der Einsetzbarkeit des Materials aufzeigen [23]. Es finden sich mehrere Literaturhinweise, daß gesintertes SiC bei Temperaturen von 1773 K (druckabhängig) Bläschen bildet [28], wohingegen CVD-SiC in einem Übergangsbereich (druckabhängig) von 1973 K [29], 2023 K bis 2073 K [30] ohne Bläschenbildung stabil scheint. Schneider et al. [31] beschreibt die Bildung von Bläschen in Bezug auf die zwei maßgebenden Einflüsse, den Totaldruck und den physikalischen Eigenschaften der SiO₂- Schicht ($T=1600$ °C, $p_{tot}=800$ Pa, $v_{gas}=10$ m/s). Die wichtigen Prozesse finden demnach in der Kontaktschicht zwischen SiC und SiO₂ statt. Damit Bläschen entstehen können, muß der Totaldruck in der Kontaktschicht größer als der Totaldruck in dem umgebenden Gas außerhalb der Schutzschicht sein. Nach den Reaktionsgleichungen (Gl. (2.17)-(2.21)) entstehen bei der Erosion von SiC gasförmige Produkte. Selbst wenn kein Sauerstoff durch die Schutzschicht diffundieren könnte, könnte SiC mit dem Sauerstoff der Schutzschicht reagieren.

Der zweite Faktor, der maßgeblichen Einfluß auf die Bläschenbildung nimmt, sind die physikalischen Eigenschaften der Schutzschicht. Für die Bildung der Bläschen muß ein Überdruck in der Kontaktschicht geschaffen werden. Dies beinhaltet, daß die Reaktionsprodukte nur schwer durch die Schutzschicht diffundieren können. Eine Schutzschicht aus kristallinem SiO₂ stellt keine effiziente Diffusionsbarriere dar. Eine solche Schicht kann also die Bedingungen für eine Bläschenbildung nicht erfüllen. Deshalb kann nur eine verflüssigte SiO₂ -Schicht als Diffusionsbarriere für die Reaktionsprodukte wirken.

Dies könnte bedeuten, daß der gebundene Sauerstoff in der Schutzschicht zur Überleitung in die aktive Oxidation ausreichen könnte, da eine flüssige Schicht auch eine Diffusionsbarriere für den aus der Gasphase kommenden Oxidator bedeutet. Dies würde wiederum bedeuten, daß für die Umgebungsbedingungen, bei denen Bläschenbildung auftreten kann, der Partialdruck des Sauerstoffs aus der Anströmung keinen signifikanten Einfluß auf den Umschlag im Oxidationsverhalten hat.

2.3 Ableitung der Zielsetzung für LIF-Experimente

Es gilt die Frage zu diskutieren, welches Molekül eher für eine in-situ Untersuchung des passiv/ aktiv Übergangs geeignet ist. CO wird bei der aktiven und auch bei der passiven Oxidation nach obigen Gleichungen gebildet. Thermochemische Überlegungen führen zu der Erkenntnis, dass die Bildung von CO stark temperaturabhängig ist. Für Temperaturen ab ca. 1100 °C, fällt die Bildungsrate von CO zu Gunsten der Produktion von CO₂ ab [32].

Im Vergleich zu SiO bestehen auch Nachteile für die in Kapitel 4 beschriebene laserdiagnostische Versuchsmethode im spektroskopischen Nachweis von CO. CO verlangt eine mehr Photonenanregung, die durch die geringe Wahrscheinlichkeit der Absorption von 2 Photonen schlechtere Fluoreszenzsignale liefert, als die 1-Photon-Anregung von SiO.

SiO hingegen entsteht nur bei einer aktiven Oxidation des Basismaterials SiC, oder beim Abbau der SiO₂-Schutzschicht. Der Abbau der Schutzschicht unter Freisetzung von SiO nach Gleichung (2.14) und (2.16) durch Reduktion mit der Anströmung muß anhand des Fluoreszenzsignals von SiO erkennbar sein. Bei einer noch bestehenden Schutzschicht muß SiO erst durch diese hindurch diffundieren [33], um in der Gasphase mit der in dieser Arbeit verwendeten laserdiagnostischen Meßmethode sichtbar gemacht werden zu können. Nach Abbau der Schutzschicht gewinnen die Reaktionen Gl. (2.6) und (2.8) an Bedeutung, bei der ebenfalls SiO entsteht. Nach dieser Theorie ist SiO ein Endprodukt der aktiven Oxidation und sollte für einen spektroskopischen Nachweis in der Gasphase in ausreichender Konzentration vorhanden sein.

Damit bietet sich die Möglichkeit, den Übergang von passiver zu aktiver Oxidation laserspektroskopisch nachzuweisen und einen weiteren Baustein zum Verständnis der Oxidationsmechanismen zu legen.

3. Grundlagen der Spektroskopie

Die Spektroskopie beruht auf der Tatsache, daß thermisch hoch angeregte Elemente in der Gasphase ein Lichtspektrum aussenden. Jedes Element besitzt typische Wellenlängen, die zur Analyse herangezogen werden können.

3.1 Strahlungsmodelle

Die Vorgänge während einer Elektronen-, Vibrations- oder Rotationsanregung werden durch Modelle beschrieben. Die Elementarprozesse der Strahlung liefern dazu die Grundlagen, und werden deshalb im Folgenden kurz aufgeführt. Die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron in eine höhere Bahn anzuregen, kann, in Form von Licht bestimmter Frequenz zugeführt werden, d.h.:

$$E_i - E_k = \Delta E_{ik} = h\nu_{ik} = \hbar\omega_{ik}. \quad (3.1)$$

E_i und E_k beschreiben einen niedrigen und einen höheren Energiezustand, die über das Plancksche Wirkumsquantum h und die Frequenz ν_{ik} miteinander gekoppelt sind. Analog kann die Kreisfrequenz $\omega_{ik} = 2\pi\nu_{ik}$ mit $\hbar = h/(2\pi)$ verwendet werden. Jedes absorbierte Photon mit der Photonenenergie $\hbar\omega_{ik}$ führt einem Molekül oder Atom eine Energie ΔE zu. Dieser Prozeß wird als Absorption bezeichnet (Bild 3.1). Die Wahrscheinlichkeit P_{ik} stellt eine Beziehung zwischen dem Proportionalitätsfaktor der Absorption eines Photons pro Sekunde und der spektralen Energiedichte $\rho_{(\omega)}$ [J/(rad/s)] her.

Der Proportionalitätsfaktor B_{ik}^0 [$\text{m}^3 \text{rad} / (\text{Js}^2)$] heißt Einstein-Koeffizient der induzierten Absorption und ist gegeben durch:

$$P_{ik} = B_{ik}^0 \rho_{(\omega)}. \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad (3.2)$$

Analog zur Absorption kann ein Strahlungsfeld ein Molekül im angeregten Zustand dazu veranlassen, ein Photon zu emittieren, und in einen tiefer liegenden Energiezustand überzugehen. Die Wahrscheinlichkeit P_{ki} , daß ein Photon durch stimulierte Emission abgestrahlt wird, ist:

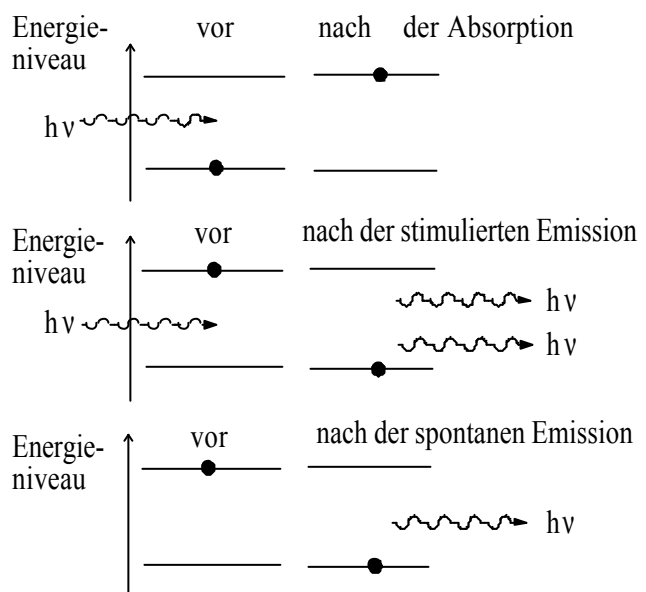


Bild 3.1: Elementarprozesse der Strahlung.

$$P_{ki}(\text{stimuliert}) = B_{ki}^0 \rho_{(\omega)}. \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad (3.3)$$

Dabei ist B_{ki}^0 der Einstein-Koeffizient der induzierten Emission. Eine Emission muß nicht immer induziert sein. Es ist möglich, daß ein angeregtes Molekül ein Photon ohne Einwirkung

eines äußeren Strahlungsfeldes emittiert. Deshalb ist die Wahrscheinlichkeit für die spontane Emission P_{ki} unabhängig vom äußeren Feld und hängt nur von der Struktur des Moleküls und dem betrachteten Übergang $E_k \rightarrow E_i$ ab, d.h.:

$$P_{ki}(\text{spontan}) = A_{ki}. \quad [1/\text{s}] \quad (3.4)$$

Dabei ist A_{ki} der Einstein-Koeffizient der spontanen Emission. Die Einstein-Koeffizienten sind verknüpft durch die Beziehungen

$$g_i B_{ik}^w = g_k B_{ki}^w \quad (3.5)$$

und

$$B_{ki}^w = \frac{p^2 c^3}{\hbar \omega_{ki}^3} A_{ki} \quad (3.6)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c . Der Faktor $g=(2J_i+1)$ berücksichtigt die Aufspaltung eines Energieniveaus in seine magnetischen Unterniveaus und wird als Entartung des Zustands bezeichnet.

Die Einstein-Koeffizienten sind unter den Bedingungen abgeleitet, daß ein Atom oder Molekül mit einem isotropen, unpolarisierten und spektral breitbandigen Strahlungsfeld wechselwirkt. In laserdiagnostischen Experimenten wird das Atom aber gerichtetem, polarisiertem und annähernd monochromatischem Licht ausgesetzt. Deshalb wird in der Laserdiagnostik der Absorptionsquerschnitt $\sigma_a(\omega)$ zur Definition der Einstein-Koeffizienten herangezogen und B_{ik}^w definiert sich mit Hilfe des integralen Absorptionsquerschnitt σ_0 zu [34]:

$$B_{ik}^w = \frac{S_0 c}{\hbar \omega} \quad (3.7)$$

Der Absorptionsquerschnitt ist abhängig von der Linienform der Absorptionslinie und wird aus dem integralen Absorptionsquerschnitt σ_0 und der Linienfunktion $g(\omega)$ nach

$$\sigma_a(\omega) = \sigma_0 g(\omega) \quad (3.8)$$

berechnet. Das Profil der Absorptionslinie läßt sich meist mit einer Gauschen Exponentialfunktion beschreiben. Die Funktion wird normiert, so daß:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) d\omega = 1 \quad (3.9)$$

ist. Bei der Anwendung von Werten aus der Literatur für die Einstein-Koeffizienten ist besondere Vorsicht geboten. Beispielsweise bezeichnen die Einstein-Koeffizienten, wie auch die Oszillatorenstärke, der Absorptionsquerschnitt oder die Übergangsdipolmomente, die Stärke eines Übergangs. Die Beziehungen zwischen diesen Größen werden nicht einheitlich ausgedrückt. Unterschiedliche Faktoren, wie z. B. 2π , ϵ_0 , c etc. nehmen implizit Einfluß auf diese Größen, welche sich dann nur noch in den Einheiten unterscheiden lassen [35]. Da aber

auch die Beschreibung der Laserintensität den gleichen Mißständen unterliegt und die Größen der Absorptionsstärke meist in Zusammenhang mit der Laserintensität stehen, ist es oft schwierig zu ermitteln, welchen Ursprung der jeweilige Koeffizient hat. In dieser Arbeit wird deshalb hauptsächlich die Schreibweise unter Gebrauch der Kreisfrequenz benutzt [34].

3.2 Energiezustände

Moleküle besitzen aufgrund ihres Aufbaus die Fähigkeit zu rotieren und zu schwingen. Neben der elektronischen Anregung sind noch Vibrations- und Rotationsanregungen möglich. Es können deshalb Übergänge auftreten, in denen entweder nur eine, zwei oder alle drei Anregungsarten vorkommen. Die Energie eines Moleküls setzt sich somit aus der elektronischen, der Vibrations- und der Rotationsenergie zusammen, d.h.:

$$E_{tot}(e, \mathbf{u}, J) = E_{el}(e) + E_{vib}(\mathbf{u}) + E_{rot}(J) \quad (3.10)$$

wobei $E_{tot}(e, \mathbf{u}, J)$ die Gesamtenergie des Moleküls, $E_{el}(e)$ die elektronische Energie, $E_{vib}(\mathbf{u})$ die Vibrationsenergie und $E_{rot}(J)$ die Rotationsenergie ist.

Die Anregung eines Elektrons in einen energetisch höheren Zustand, d.h. der Übergang eines Elektrons in eine höhere Schale, nennt man elektronische Anregung. Dabei sind nur die freien äußeren Elektronen eines Moleküls maßgebend. Die emittierte oder absorbierte Wellenlänge λ wird in der Spektroskopie üblicherweise in der Wellenzahl $\bar{\nu}$ angegeben, welche mit der Wellenlänge folgendermaßen verbunden ist:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (3.11)$$

Der Vorteil dieser Schreibweise liegt darin, daß sich die Wellenzahl als Differenz sogenannter Spektraltermine T auffassen läßt, d.h.:

$$\bar{\nu} = T_k - T_i \quad (3.12)$$

mit Spektralterm T

$$T_i = \frac{E_i}{hc} \quad (3.13)$$

Die Energie eines Vibrationszustandes kann nach [35] folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$E_{vib}(\mathbf{u}) = hc \left(\omega_e \left(\mathbf{u} + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\mathbf{u} + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right) \quad (3.14)$$

mit der Kreisfrequenz der Grundschwingung ω_e , der Vibrationsquantenzahl \mathbf{u} und dem Anharmonizitätsfaktor 1. Ordnung x_e . Die Wellenzahl der Grundschwingung und der Anharmonizitätsfaktor sind abhängig vom elektronischen Zustand e . Ihre Werte kann man Referenz [35] entnehmen.

Die Rotationsenergie ist beschrieben durch:

$$E_{rot}(J) = hc(B_u J(J+1) - D_u J^2(J+1)^2 + \dots) \quad (3.15)$$

wobei die Rotationskonstante B_u und die Zentrifugalkorrektur zur Rotation D_u abhängig vom Vibrationszustand sind und J die Rotationsquantenzahl darstellt. In den meisten Fällen ändern sich alle drei Energiezustände gleichzeitig, so daß eine gegenseitige Beeinflussung berücksichtigt werden muß. Schwingung und Rotation beeinflussen sich dabei wesentlich stärker [36]. Deshalb hängt die Rotationskonstante B_u und ihre Zentrifugalkorrektur D_u von der Größe der Vibrationsquantenzahl ab. Für B_u , bzw. D_u ergeben sich:

$$B_u = B_e - a_e \left(u + \frac{1}{2} \right) \quad (3.16)$$

und

$$D_u = D_e + b_e \left(u + \frac{1}{2} \right) \quad (3.17)$$

Der Index e bezeichnet den Gleichgewichtszustand, α_e und β_e sind die Vibrations-Rotationskopplungskonstanten. Die Rotation und die elektronische Bewegung sind ebenfalls gekoppelt. Die Kopplung zwischen diesen beiden Erscheinungsformen berücksichtigt, daß das Anfangsmoment der Kernverbindungsachse nicht länger null ist und der Spektralterm für einen Rotationszustand sich zu folgender Gleichung ändert:

$$T_v(J) = B_v J(J+1) - B_v \Lambda^2 \quad (3.18)$$

Λ ist die Quantenzahl des gesamten elektronischen Bahndrehimpulses entlang der Kernverbindungsachse. Dies führt nun dazu, daß für $\Lambda \neq 0$ (Π , Δ) zwei Zustände existieren, da alle anderen Zustände außer Σ zweifach entartet sind. So ist der erste Rotationszustand nicht mehr $J=0$, sondern vielmehr $J=\Lambda$ [39].

3.3 Übergangswahrscheinlichkeiten

Die Übergangswahrscheinlichkeit eines Moleküls von einem niedrigen zu einem angeregten Zustand ist durch die Existenz von Schwingungs- und Rotationsniveaus schwieriger auszudrücken, als es in Kapitel 3.1 unter Anwendung von Einstein-Koeffizienten oder Absorptionsquerschnitten für Atome beschrieben wurde. Die Schrödinger-Gleichung aus der Quantenmechanik liefert die notwendigen Beziehungen. Sie beschreibt die quantenmechanische Wechselwirkung eines elektromagnetischen Feldes mit einem atomaren System. Daraus ergibt sich eine Wechselwirkungsenergie $E\vec{M}$ mit dem Dipolmoment \vec{M} . Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei energetischen Zuständen E_i und E_k ist proportional zum Quadrat des Matrixelements \vec{R}_{ik} des elektrischen Dipolmoments \vec{M} . Für das Matrixelement gilt [37]:

$$\bar{R}_{ik} = e \int \mathbf{y}_i^* \bar{r} \mathbf{y}_k dt \quad (3.19)$$

Dabei ist e die elektrische Ladung, \mathbf{y} die Eigenfunktion, \mathbf{y}^* die zu \mathbf{y} adjungierte Eigenfunktion, \bar{r} beschreibt die Koordinaten der Elektronen, und $d\tau$ gibt den Zeitabschnitt der Integration an. Die Wellenfunktion \mathbf{y} ist abhängig von den Koordinaten der Elektronen, \bar{r} , und der Atomkerne, \bar{R} . $\mathbf{y}(\bar{r}, \bar{R})$ für Moleküle kann nach der Born-Oppenheimer-Näherung in ihren elektronischen Anteil sowie in den Schwingungs- und Rotationsanteil zerlegt werden. $\mathbf{y}(\bar{r}, \bar{R})$ selbst hat keine direkte physikalische Bedeutung, die entscheidende Größe ist das Quadrat ihres Betrages, welcher die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte für die Elektronen und Atomkerne darstellt.

$$\mathbf{y}(\bar{r}, \bar{R}) = \mathbf{y}_e(\bar{r}, R) \mathbf{y}_{vib}(R) \mathbf{y}_{rot}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) \quad (3.20)$$

\mathbf{q} und \mathbf{f} sind die Koordinaten der Rotation. Für die Übergangswahrscheinlichkeiten gilt entsprechend:

$$|\bar{R}_{ik}|^2 = |\bar{R}_e(\bar{r}, R)|^2 |\bar{R}_{vib}(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_k)|^2 |\bar{R}_{rot}(J_i, J_k)|^2, \quad (3.21)$$

mit \mathbf{u} und J als Quantenzahlen der Schwingung und Rotation. Das elektronische Übergangsmoment $\bar{M}_e(\bar{r})$ ist ein Maß der Gesamtübergangswahrscheinlichkeit, die gegeben ist durch die Lebensdauer τ_k eines elektronisch angeregten Niveaus k . Dies ist die Zeit, nach der sich noch $1/e$ der ursprünglich angeregten Moleküle in k befinden:

$$|\bar{R}_e(\bar{r}, R)|^2 = |\bar{M}_e(\bar{r})|^2 = \sum_m A_{km} = \frac{1}{\tau_k}, \quad (3.22)$$

wobei A_{km} der Einstein-Koeffizient für spontane Emission ist. Das Übergangsmoment für die Schwingung, der Franck-Condon-Faktor $q_{\mathbf{u}_i \mathbf{u}_k}$, ist durch das Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktion bestimmt und hängt nur von den Quantenzuständen \mathbf{u}_i und \mathbf{u}_k ab:

$$|\bar{R}_{vib}(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_k)|^2 = \left| e \int \mathbf{y}_{vib}^*(\mathbf{u}_k) \bar{r} \mathbf{y}_{vib}(\mathbf{u}_i) dt \right|^2 \equiv q_{\mathbf{u}_i \mathbf{u}_k} \quad (3.23)$$

Das Übergangsmoment für die Rotation, der Hönl-London-Faktor $S_{J_i J_k}$, ist durch das Überlappungsintegral der Rotationswellenfunktion bestimmt und hängt nur von den Rotationszuständen J_k und J_i ab:

$$|\bar{R}_{rot}(J_i, J_k)|^2 = \left| e \int \mathbf{y}_{rot}^*(J_k) \bar{r} \mathbf{y}_{rot}(J_i) dt \right|^2 \equiv S_{J_i J_k} \quad (3.24)$$

Die Rotationsübergänge können in verschiedene Zweige unterschieden werden. Der O-Zweig steht für einen Übergang, bei dem sich die Rotationsquantenzahl des angeregten Zustands gegenüber dem Grundzustand um 2 verringert, also $\Delta J = -2$. Entsprechend beschreibt $\Delta J = -1$ den P-Zweig, $\Delta J = 0$ den Q-Zweig, $\Delta J = +1$ den R-Zweig und $\Delta J = +2$ den S-Zweig.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind mit den Einstein-Koeffizienten für spontane Emission und induzierte Absorption auf folgende Weise verknüpft:

$$A_{ki} = \frac{16\mathbf{p}^3 \bar{\nu}_{ki}^3}{3\mathbf{e}_0 h c^3} \frac{1}{g_k} \sum_{m=1}^{g_k} \sum_{n=1}^{g_i} |\bar{R}_{mn}|^2, \quad (3.25)$$

$$B_{ik} = \frac{2\mathbf{p}^2}{3\mathbf{e}_0 h^2} \frac{1}{g_i} \sum_{n=1}^{g_i} \sum_{m=1}^{g_k} |\bar{R}_{nm}|^2, \quad (3.26)$$

mit der Übergangswellenzahl $\bar{\nu}_{ki}$. Eine einzelne Absorptionslinie hat eine Übergangswahrscheinlichkeit, bzw. Übergangsstärke ausgedrückt in:

$$B_{ik, \nu_i, \nu_k, J_i, J_k} = \frac{2\mathbf{p}^2}{3\mathbf{e}_0 h^2} \frac{1}{g_i} f_{ik} q_{\nu_i, \nu_k} \frac{S_{J_i, J_k}}{(2J_i + 1)}, \quad (3.27)$$

mit f_{ik} als elektronische Übergangswahrscheinlichkeit.

3.4 Die Boltzmann- Gleichung

Im thermischen Gleichgewicht gilt für die Besetzungszahlen n_i der Energieniveaus E_i die Boltzmannverteilung:

$$n_i = \left(\frac{n g_i}{Z} \right) \cdot e^{\frac{-E_i}{kT}}. \quad (3.28)$$

Dabei ist n die Gesamtzahl der Moleküle, g_i das statistische Gewicht des Zustandes der Energie E_i , T die Temperatur, k die Boltzmannkonstante und Z die Zustandssumme. Die Zustandssumme gibt die Anzahl der unterscheidbaren Zustände wieder und ist definiert durch:

$$Z = \sum_i g_i e^{\frac{-E_i}{kT}} = Z_{el} Z_{vib} Z_{rot}, \quad (3.29)$$

mit der elektronischen Zustandssumme Z_{el} (unter Vernachlässigung der Λ -Verdopplung):

$$Z_{el} = \sum_i g_i e^{\frac{-E_{el}}{kT}}, \quad (3.30)$$

der Vibrationszustandssumme Z_{vib} :

$$Z_{vib} = \sum_v e^{\frac{-w_e v}{kT}} = (1 - e^{\frac{-w_e}{kT}})^{-1}, \quad (3.31)$$

und der Rotationszustandssumme Z_{rot} (unter Vernachlässigung der höheren Potenzen von J in den Rotationstermen $E_{rot}(J)$):

$$Z_{rot} = \sum_J (2J + 1) e^{\frac{-B_r J(J+1)}{kT}} . \quad (3.32)$$

Es gilt zu erwähnen, daß vor einer SiC-Materialprobe in den Plasmawindkanälen thermisches Nichtgleichgewicht herrscht, und obige Gleichungen nur zu Näherungszwecken genutzt werden können.

4 Laserinduzierte Fluoreszenz

Die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) ist eine Meßmethode, bei der die Elementarprozesse der Strahlung, d.h. Absorptions- und Emissionsmechanismen angewendet werden. Laserlicht eines durchstimmbaren Lasers trifft auf das zu untersuchende Plasma. Wenn die Frequenz des Laserlichts eine Resonanzfrequenz, d.h. eine Absorptionslinie eines Moleküls oder Atoms überdeckt, wird dieses, durch Absorption eines oder mehrerer Photonen, in einen elektronischen und auch schwingungs- und rotationsmäßig angeregten Zustand versetzt. Die anschließende spontane Emission auf energetisch niedriger liegende Zustände wird detektiert. Diese Fluoreszenzstrahlung liefert stoffspezifische Aussagen über das zu untersuchende Medium. Seit der Entwicklung Ende der 70-Jahre ist die LIF-Spektroskopie stetig verbessert worden. Der große Vorteil gegenüber anderen optischen Verfahren, z.B. der Raman-Spektroskopie, liegt darin, daß mit LIF kleinste Konzentrationen eines Stoffes detektiert, und dabei eine hohe örtliche Auflösung garantiert werden kann. Die Methode der laserinduzierten Fluoreszenz wird vornehmlich für elektronische Anregung verwendet, da die Übergangswahrscheinlichkeit für elektronische Übergänge größer ist als für Rotations- oder Vibrationsübergänge innerhalb eines elektronischen Zustands.

Dem Atom oder Molekül wird durch Absorption eine diskrete Energie zugeführt. Die Energie kann entweder über die Absorption eines Photons oder über die Absorption zweier Photonen zur Verfügung gestellt werden. Die Methode der Zwei-Photonen-Absorption wird benötigt, wenn Atome Absorptionslinien im Vakuum-Ultraviolett (VUV) unter ca. 180 nm aufweisen. Da der Sauerstoff in der Umgebungsluft nahezu alle Strahlung unter 180 nm absorbiert, müßte ein Versuchsaufbau zur Untersuchung der VUV-Absorptionslinien in einer Vakuumumgebung aufgebaut werden. Mit der Zwei-Photonen-Absorption kann dies vermieden werden.

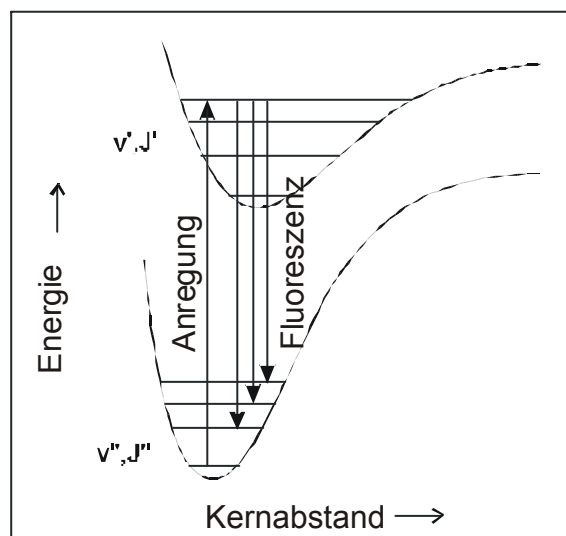


Bild 4.1: Schematische Darstellung der Potentialenergiekurven eines Grund- und angeregten Zustands eines Moleküls, aufgetragen über dem Abstand der Atome.

Die wichtigsten Prozesse der laserinduzierten Fluoreszenz sind in Bild 4.2 dargestellt. Der anzuregende Zustand (2) und der Zustand im elektronischen Grundniveau (1) unterscheiden sich in der Elektronenkonfiguration des Atoms. Das obere Niveau wird durch die Absorption von Laserphotonen mit der Bevölkerrungsrate b_{12} bevölkert. Die nachfolgende Fluoreszenz A_{21} , also die Abgabe der Anregungsenergie mittels spontaner Emission von Strahlung, tritt gleichzeitig mit anderen Übergangsarten auf. Diese Entvölkerrungsprozesse entleeren den angeregten Zustand, z. B. kann durch Absorption eines weiteren Photons ein Teilchen in höhere elektronische Energiezustände oder gar ionisiert oder dissoziiert werden (b_{2i}). Es werden auch Teilchen nach dem in Gleichung (3.5) beschriebenen Prozess in der stimulierten Emission (b_{21}) unter Abgabe von Strahlung wieder in den Grundzustand zurückfallen. Ebenso können sie strahlungslos durch Stoßprozesse in Grund- oder Nachbarniveaus übergehen. Dies wird als Quenching bezeichnet. Elektronisches Quenching (Q_{21}) bedeutet dabei, daß das Atom durch einen Stoß mit einem anderen Atom Energie abgibt und in den Grundzustand zurückfällt. Die Stöße sind aber auch dafür verantwortlich, daß eine Energieverteilung über die Rotationszustände in einem Schwingungsniveau und eine Energieverteilung über die Schwingungsniveaus im elektronischen Niveau stattfindet. Man spricht hier von Rotationsenergietransfer (RET) und Vibrationsenergietransfer (VET) ($Q_{32}, Q_{23}, Q_{14}, Q_{41}$), die in ihrer Gesamtheit in Bild 4.2 die Niveaus 3 und 4 bilden. Demzufolge kann natürlich ein Atom im Niveau 3 bei Abgabe von Strahlung mit einer anderen Frequenz in den Grundzustand (A_{31}) oder in benachbarte Zustände (A_{34}) übergehen.

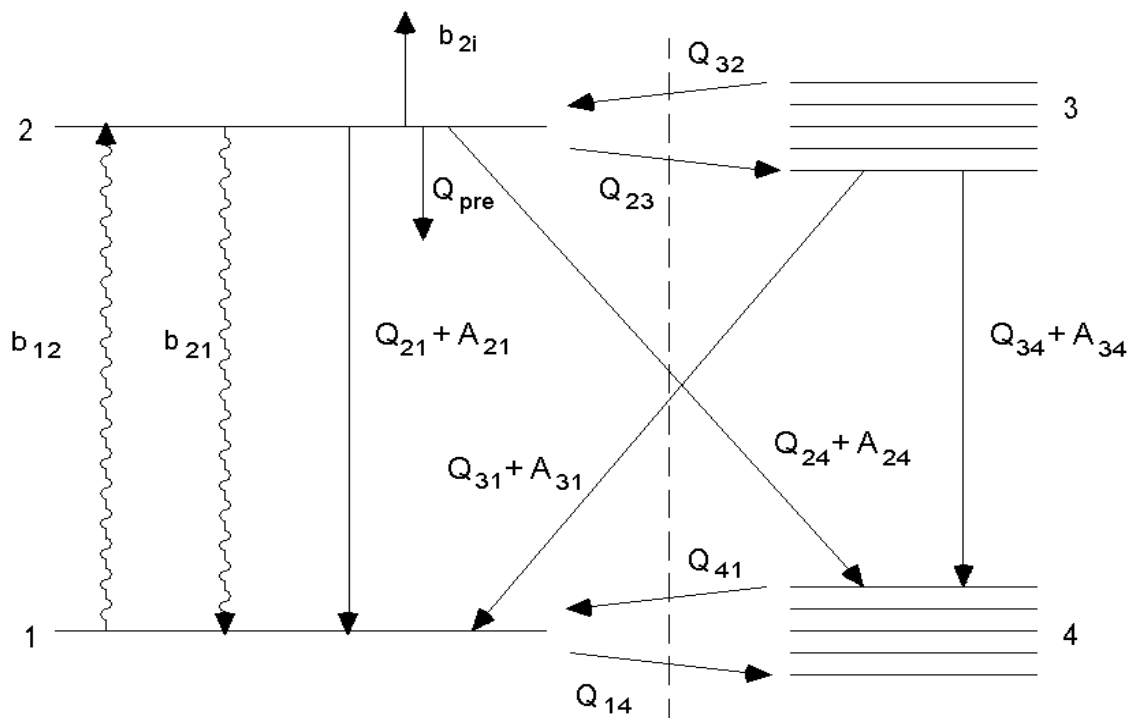


Bild 4.2: Transferprozesse im Energieniveau Modell.

Bei Anregung eines nicht stabilen Zustands eines Moleküls können durch Wechselwirkung der Atome eines Moleküls interne Stöße zur Dissoziation führen (Q_{pre}). Dieser Prozess ist unter dem Namen Predissoziation bekannt.

Die Zu- und Abnahme der Bevölkerungsanzahl N in den Niveaus ist gegeben durch [39]:

$$\frac{dN_k(t)}{dt} = \sum_{i \neq k} (N_i(t)Z_{ik}) - N_k(t) \sum_{i \neq k} Z_{ki} \quad (4.1)$$

Die Indizes i und k stellen verschiedene Rotationsniveaus in verschiedenen elektronischen Schwingungsniveaus dar und Z_{ki} steht für alle Übergangsarten vom Niveau k ins Niveau i . Der erste Summationsterm repräsentiert die Bevölkerung des Rotationszustands k , während der zweite Summationsterm die Entvölkerungsrate angibt.

4.1 Ein-Photonen-Anregung

Das Zwei-Energieniveau Modell erlaubt eine einfache mathematische Erfassung der auftretenden Größen und dient als Grundlage für aufbauende Auswertestrategien. Es ist geeignet, um die Fluoreszenz von einigen Atomen, als auch von einigen Molekülen, zu beschreiben. Es basiert auf der Erstellung von Rategleichungen nach Gl. (4.1). Die Übergänge zu den Niveaus 3 und 4 aus Bild 4.2 werden vernachlässigt, d.h. es werden nur die optischen sowie die strahlungslosen Übergänge zwischen einem angeregten elektronischen Zustand 2 und dem Grundzustand 1 in Betracht gezogen. b_{12} , bzw. b_{21} sind die Raten für die Absorption und die stimulierte Emission, welche mit dem jeweiligen Einstein-Koeffizient B in folgender Beziehung stehen [39]:

$$b_{ik} = \frac{B_{ik}^w I_w}{c} = \mathbf{s}_w \Phi = \mathbf{s}_{ik} \mathbf{f}(\mathbf{w}) \frac{I_0}{\hbar \omega_{ik}} \quad [\text{s}^{-1}] \quad (4.2)$$

Für gerichtete Strahlung werden die Übergangsraten mit der spektralen Laserintensität beschrieben. Klassische und quantenmechanische Berechnungen zeigen, daß die Absorptionsraten und die Raten der stimulierten Emission nur vom Quadrat der Amplitude des elektrischen Feldes, der Polarisation und der Frequenz des Atoms abhängen. Für einen annähernd monochromatischen gerichteten Laserstrahl wird die spektrale Laserintensität I_ω zu

$$I_w = I \mathbf{f}(\mathbf{w}) = \mathbf{f}(\mathbf{w}) \frac{\int I(t) dt}{t_p} = \mathbf{f}(\mathbf{w}) \frac{E_p}{A_p} \quad (4.3)$$

mit der Laserenergie pro Puls E_p [J], der Laserstrahlquerschnittsfläche A_p [cm²], der Laserpulsdauer τ_p [s] und einer Linienfunktion der Spektrallinie $\phi(\omega)$. Der Strahlungsfluß des Lasers ist $\Phi = I_0 / (\hbar \omega_{ik})$ mit $I_0 = E_p A_p / \tau_p$ [W/cm²]. Der spektrale Absorptionsquerschnitt σ_ω ergibt sich aus dem spektral integrierten Absorptionsquerschnitt σ_{ik} , multipliziert mit der Linienfunktion $\phi(\omega)$. Die Anwendung der Gl. (4.1) für das 2-Energieniveau-Modell ergibt:

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = -n_i(t)b_{ik} + n_k(t)[Q_{ki} + b_{ki} + A_{ki}] \quad (4.4)$$

$$\frac{dn_k(t)}{dt} = n_i(t)b_{ik} - n_k(t)[Q_{ki} + b_{ki} + A_{ki}] \quad (4.5)$$

Meist hat der angeregte Zustand eine vernachlässigbare Besetzung vor der Anregung durch den Laserpuls, demzufolge ist $n_k(t=0)=0$. Zusätzlich wird die Annahme getroffen, daß keine chemischen Reaktionen auftreten, so daß die Gesamtzahl der Teilchen unverändert bleibt, d.h.

$$n_i(t) + n_k(t) = \text{konstant} = n^0, \quad (4.6)$$

wobei n^0 die Bevölkerungsdichte des Zustandes i vor der Anregung darstellt. Die Lösung in diesem Fall ergibt die Besetzung des angeregten Zustands in Abhängigkeit der Zeit:

$$n_k(t) = n_i^0 b_{ik} t (1 - e^{-t/\tau}) = \frac{n_i^0 b_{ik}}{r} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (4.7)$$

mit der Zeitkonstanten

$$\tau = \left[b_{ik} \left(1 + \frac{g_i}{g_k} \right) + Q_{ki} + A_{ki} \right]^{-1} = \frac{1}{r} \quad (4.8)$$

und $r = (b_{ik} + b_{ki} + A_{ki} + Q_{ki})$. Diese Zeitkonstante beschreibt die durchschnittliche Verweildauer eines Atoms oder Moleküls im angeregten Zustand und ist für eine stossfreie Umgebung gleich der Lebenszeit aus Gl. (3.22).

Das gemessene Fluoreszenzsignal $S(t)$ hängt von der Bevölkerungsdichte des angeregten Zustands ab und beinhaltet mit Ω den Raumwinkel der Detektion, mit $V_c = A_p L$ das beobachtete Volumen (L = Länge des räumlichen Detektionsfensters entlang des Laserstrahls) und mit η die Transmissionsverluste durch Fenster, Filter und Linsen:

$$S(t) = \hbar \omega_{ki} n_k(t) A_{ki} \frac{\Omega}{4\pi} V_c = \hbar \omega_{ki} n_i^0 b_{ik} t \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) A_{ki} \frac{\Omega}{4\pi} V_c \quad (4.9)$$

Das Lasersystem arbeitet im Pulsbetrieb und die Datenerfassungsgeräte integrieren das LIF-Signal über das zeitliche Meßfenster. Das Meßfenster erstreckt sich zeitlich entweder über die Laserpulsdauer oder über die Lebenszeit des angeregten Zustands. Deshalb muß Gl. (4.9) über der Zeit integriert werden, wobei nur $n_k(t)$ eine Funktion der Zeit ist. Für

$$\int_0^{t_p} n_k(t) dt = \frac{b_{ik} n_i^0}{r} \int_0^{t_p} (1 - e^{-rt}) dt = \frac{b_{ik} n_i^0}{r^2} (e^{-rt_p} - 1) + \frac{b_{ik} n_i^0 t_p}{r} \quad (4.10)$$

Damit wird das zeitlich integrierte Fluoreszenzsignal S , das in den Raumwinkel Ω abgestrahlt wird und auf den Detektor trifft mit der Vereinfachung:

$$\frac{(e^{-rt_p} - 1)}{r^2} \ll \frac{t_p}{t} \quad (4.11)$$

zu:

$$S = \int_0^{t_p} S_{(t)} dt = \hbar w_{ki} A_{ki} \frac{\Omega}{4p} V_c n_i^0 t_p \frac{b_{ik}}{b_{ik} + b_{ki} + A_{ki} + Q_{ki}} \quad (4.12)$$

Durch Umformung und Einführung der Laserintensität zur Sättigung eines Übergangs

$$I_n^{sat} = \frac{(Q_{ki} + A_{ki})c}{B_{ik}^w + B_{ki}^w} \quad (4.13)$$

erhält man:

$$S = \hbar w_{ki} A_{ki} \frac{\Omega}{4p} V_c n_i^0 t_p \frac{B_{ik}^w}{B_{ik}^w + B_{ki}^w} \frac{1}{1 + \frac{I_n^{sat}}{I_n}} \quad (4.14)$$

Unter der Sättigung eines Übergangs versteht man, daß die Besetzungen der Energieniveaus ein Gleichgewicht erreicht haben. Ab einer bestimmten Laserenergie ist keine zusätzliche Energieabsorption mehr möglich und das Fluoreszenzsignal verliert die lineare Abhängigkeit zur Laserenergie. Die lineare Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von der Laserenergie wurde in allen Experimenten mit einer Ein-Photonen-Absorption, d.h. Experimenten an NO und SiO, geprüft. Mit der Gewährleistung, daß $I_v \ll I_v^{sat}$ ist und damit der Term aus Gl. (4.14) zu $1 / (1 + I_v^{sat} / I_v) \cong I_v / I_v^{sat}$ vereinfacht werden kann, läßt sich Gl. (4.14) mit Gl. (4.3) ausdrücken zu

$$S = \frac{\Omega}{4p} V_c \frac{A_{ki}}{A_{ki} + Q_{ki}} \frac{E_p}{A_p} s_{ik} \mathbf{f}(\mathbf{w}) f_i(T) n_{ges} \quad (4.15)$$

mit der Boltzmann-Verteilungsfunktion $f(T)$ und der Dichte der untersuchten Spezies n_{ges} .

4.2 Zwei-Photonen-Anregung

Die meisten Atome und auch einige Moleküle haben Absorptionslinien unter 200 nm. Heutige Farbstofflaser mit folgender Frequenzverdopplung decken nur einen Bereich von ca. 200-1100 nm ab. Aber selbst wenn eine Lichtquelle (Bsp: Excimerlaser mit Fluor als Halogengas) zur Verfügung steht, besteht immer noch das Problem der Absorption der Strahlung durch die atmosphärische Luft. Trotzdem können diese Übergänge angeregt werden, und zwar indem die entsprechende Energie für einen Übergang in Form zweier Photonen zur Absorption bereitgestellt wird. Die Zwei-Photonen-Anregungsrate für ein Molekül oder Atom wird im Vergleich mit Gl. (4.2) beschrieben durch [12]:

$$W_{ik}^{(2)} = s_w^{(2)} \Phi^2 \quad (4.16)$$

mit dem Stoßquerschnitt der Zwei-Photonen-Absorption $\sigma_{\omega}^{(2)}$, und dem Quadrat des Strahlungsflusses Φ . Der hochgestellte Index (2) steht für die Zwei-Photonen-Absorption. Der Stoßquerschnitt der Zwei-Photonen-Absorption $\sigma_{\omega}^{(2)}$ steht mit dem spektralen integrierten Stoßquerschnitt $\sigma_{ik}^{(2)}$ durch

$$\mathbf{s}_w^{(2)} = \mathbf{s}_{ik}^{(2)} G^{(2)} \mathbf{f}(w) \quad (4.17)$$

in Verbindung. Der Faktor $G^{(2)}$ berücksichtigt Kohärenzeffekte des Anregungslasers, d. h. im wesentlichen Energiefluktuationen im Femto- bis Pikosekundenbereich des Laserpulses, die in der zeitlichen Integration nicht erfaßt werden können. Diese Fluktuationen sind abhängig vom verwendeten Lasersystem und dessen Justierung. Der Faktor $G^{(2)}$ konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gemessen werden, da keine Geräte für eine zeitliche Laserpulsauflösung im Femtosekundenbereich zur Verfügung stehen. Für einen Multimode-Farbstofflaser wird in der Literatur ein Wert von $G^{(2)} = 2.2 \pm 0.8$ vorgeschlagen [39, 40, 41, 42]. Die Gleichungen zur Berechnung des Fluoreszenzsignals folgen den gleichen Gesetzmäßigkeiten der Herleitung der Gleichungen für eine Ein-Photonen-Absorption. Damit ergibt sich das zeitlich integrierte Signal zu [12]

$$S = \frac{\Omega}{4\mathbf{p}} V_c \frac{A_{ki}}{A_{ki} + Q_{ki}} \frac{E_p \int F^2(t) dt}{A_p (\hbar \mathbf{w})^2} G^{(2)} \mathbf{s}_w^{(2)} f_i(T) n_{ges} , \quad (4.18)$$

mit dem Integral über das Quadrat der zeitlichen Funktion des Laserpulses $\int F^2(t) dt$. Die Fluoreszenz S nach einer Zwei-Photonen-Anregung hängt von der Laserintensität I in der Form ab, daß das Fluoreszenzsignal proportional der Laserintensität hoch der Anzahl der absorbierten Photonen sein muß, d.h. $S \sim I^n$ mit $n=2$. Diese Abhängigkeit kann durch zu hohe Laserintensitäten gestört werden und dann zu falschen Ergebnissen führen. Sättigungseffekte der Zwei-Photonen-Absorption oder Photoionisationseffekte führen zu einer Abhängigkeit mit $n < 2$, da das Signal durch diese Verlustprozesse vermindert wird. Andererseits kann eine photochemische Produktion, d.h. eine Aufspaltung des Moleküls durch Laserlichtabsorption und nachfolgende Anregung des zu untersuchenden Atoms, zu $n > 2$ führen. Das Signal ist dann stärker, als es der zu messenden Grundzustandsdichte des Atoms in Abwesenheit des Laserpulses entsprechen würde [39, 42]. Darüberhinaus können sich alle genannten Effekte überlagern und eine Abhängigkeit mit $n=2$ zeigen, so daß trotz richtiger Abhängigkeit falsche Dichten gemessen werden. Um einen solchen Fehler zu vermeiden muß diese Abhängigkeit der Fluoreszenz zur Laserintensität für mehrere Absorptionslinien des Atoms untersucht werden. Da die photochemischen Prozesse von der Absorptionslinie abhängen, würden sich dann unterschiedliche Abhängigkeiten ergeben [40]. Nur wenn bei allen Linien die gewünschte Abhängigkeit von $n=2$ ermittelt wird, läßt sich verlässlich eine Konzentration der Atome errechnen.

4.3 Temperaturmessungen

Die Temperatur wird benötigt, um Konzentrationen bestimmen zu können. Die Rotations-, Vibrations-, und elektronischen Temperaturen geben Aufschluß über die Besetzungsverteilung der Moleküle in den zugehörigen Niveaus.

Rotationstemperatur

Die Rotationstemperatur von SiO bei einer Ein-Photonen-Anregung kann auf zwei verschiedene Arten gemessen werden. Für Punktmessungen wurde die Laserwellenlänge über die Rotations-Absorptionslinien eines Schwingungsniveaus im elektronischen Grundniveau verfahren. Durch diesen Anregungsscan erhält man die thermische Besetzungsverteilung, da die Fluoreszenz eines jeden Übergangs proportional zur Besetzung im Grundniveau ist. Durch Vergleich dieser Verteilung mit einem simulierten Spektrum oder durch Berechnung der Signale nach Gl. (4.19), läßt sich die Rotationstemperatur gewinnen. Der Vorteil eines Vergleichs von gemessenem und simuliertem Spektrum ist, daß zur Auswertung auch Linien benutzt werden können, die eigentlich nicht eindeutig auflösbar sind. Voraussetzung ist, daß sich die Verteilung durch eine Temperatur beschreiben läßt, d.h. daß die Moleküle im thermischen Gleichgewicht sind.

Wenn genug auflösbare Linien zur Verfügung stehen, kann die Auswertung mittels einer graphischen Darstellung angewandt werden. Auflösbare Linien sind durch einen höchstens geringfügigen überlappenden Übergang gekennzeichnet, so daß die Halbwertsbreite der Linie eindeutig bestimmbar ist. In einem sogenannten Boltzmannplot wird die Fluoreszenz eines jeden Übergangs mit dem Entartungsgrad und dem zugehörigen Einsteinkoeffizienten normalisiert und in semi-logarithmischer Darstellungsweise über der Rotationsenergie aufgetragen, entsprechend:

$$\ln\left(\frac{I_{fl}}{g_k B_{ki}}\right) = -\frac{E_{ki}}{kT} + const. \quad (4.19)$$

Gl. (4.19) beschreibt in dieser Darstellung eine Gerade mit negativer Steigung, aus der die Temperatur berechnet werden kann. Es ist von Vorteil, wenn der Scanbereich niedrige und hohe Rotationszustände von verschiedenen Zweigen umfaßt, um den Energieabstand der einzelnen Rotationslinien zu vergrößern und die Genauigkeit der Temperaturbestimmung zu verbessern. Deutlich wird dies in der Beschreibung des statistischen Fehlers:

$$\frac{dT}{T} = \frac{kT}{\Delta E} \frac{d(I_i / I_k)}{(I_i / I_k)} \quad (4.20)$$

Schwerteilchentemperatur

Die Temperatur der Schwerteilchen wird aus der thermischen Verbreiterung der Absorptionslinie gewonnen. Die thermische Verbreiterung wird durch eine willkürliche, ungerichtete thermische Bewegung der Moleküle verursacht. Daraus ergibt sich eine Dopplerverbreiterung, die aus Überlagerungen von thermischen Dopplerverschiebungen entsteht. Mit der Annahme, daß andere Verbreiterungsmechanismen vernachlässigt werden können [2], ergibt sich für die Schwerteilchen-Translationstemperatur:

$$T_{tr} = \frac{mc^2 \Delta I_T^2}{2k \ln 2 I_0^2} \quad (4.21)$$

Hierbei ist m die Masse der emittierenden Partikel, c die Lichtgeschwindigkeit, k die Boltzmann-Konstante, $\Delta \lambda_T$ die Dopplerverbreiterung und λ_0 die zentrale Wellenlänge. Die spektrale Breite der Laserwellenlänge liefert auch einen Beitrag zur gemessenen Linienbreite. Diese instrumentelle Linienbreite $\Delta \lambda_i$ steht im Zusammenhang mit dem gemessenen Profil $\Delta \lambda_{ges}$ und der Dopplerverbreiterung $\Delta \lambda_T$ durch:

$$\Delta I_{ges}^2 = \Delta I_T^2 + \Delta I_i^2 \quad (4.22)$$

Die Schwerteilchentemperatur ist für hohe Plasmatemperaturen eng an die Rotationstemperatur gekoppelt.

Auswahl von Anregungslinien unter Berücksichtigung der Temperatur

Bei den Versuchen mit der Methode der planaren laserinduzierten Fluoreszenz, bei der SiO-Moleküle flächig angeregt werden, lassen sich durch die lokalen Temperaturunterschiede vor der Probe keine optimalen Anregungslinien finden. Zudem kommt erschwerend hinzu, daß im Plasmakanal kein thermisches Gleichgewicht herrscht. Man kann für Untersuchungen zur Bestimmung der Dichte einen Rotationszustand anregen, der relativ unsensibel gegenüber Temperaturfluktuationen ist. Der Rotationszustand J^* , der die kleinste Abhängigkeit gegenüber Temperaturänderungen zeigt, kann aus der Boltzmann-Gleichung für eine Verteilung über Rotationszustände $f_J(T)$ mit Gl. (4.23) errechnet werden, indem $f_J(T)$ nach der Temperatur abgeleitet und zu null gesetzt wird, d.h. Gl. (3.28) wird mit

$$f_J(T) = \frac{n_J}{n} = \frac{g_J}{Z_{rot}} e^{\frac{-E_{rot}}{kT}}, \quad (4.23)$$

mit der Entartung g_J für Rotationszustände $g_J=2J+1$ und der Rotationsenergie

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\Theta_J} \quad (4.24)$$

mit Θ_J als Trägheitsmoment der Rotation und unter Verwendung der Zustandssumme der Rotation aus Gl. (3.30),

$$Z_{rot} = \sum_J (2J+1) e^{\frac{-B_n J(J+1)}{kT}} = \frac{8\mathbf{p}^2 k}{h^2} \Theta_J T \quad (4.25)$$

unter Vernachlässigung des Einflusses der Vibration für die Rotationskonstante B_n (Gl. 3.16), d. h.

$$B_n = B_e = \frac{h}{8\mathbf{p}^2 c \Theta_J} \quad (4.26)$$

zu

$$f_J = \frac{hcB_n}{kT} (2J+1) e^{\frac{-B_n J(J+1)hc}{kT}} \quad (4.27)$$

Ableitung der Gl. (4.27) mit

$$\frac{\partial f_J}{\partial T} = 0 \quad (4.28)$$

führt zu

$$J^{*2} + J^* - \left(\frac{k}{hcB_n} \right) \bar{T} = 0, \quad (4.29)$$

und damit:

$$J^* = \sqrt{\frac{k\bar{T}}{hcB_n} + \frac{1}{4}} - \frac{1}{2}, \quad (4.30)$$

mit \bar{T} als der angenommenen durchschnittlichen Temperatur.

Zum Erhalt maximaler Fluoreszenzsignale kann die anzuregende Rotationslinie unter der Voraussetzung, daß die Temperatur hinreichend genau bekannt ist, über die Ableitung von Gl. (4.27) mit:

$$\frac{\partial f_T(J)}{\partial J} = 0 \quad (4.31)$$

berechnet werden zu

$$J' = \sqrt{\frac{kT}{2hcB_n}} - \frac{1}{2} \quad (4.32)$$

Die Anregung dieser Linie ist aber nur zu empfehlen, wenn angenommen werden kann, daß sich die Temperatur während des Versuchs nicht bedeutend ändert. Wenn die Temperatur nicht genau bekannt ist, wenn turbulente Strömungen untersucht werden oder thermisches Nichtgleichgewicht vorliegt, ist es besser die Rotationslinie, die am wenigsten auf Temperaturwechsel reagiert, anzuregen.

4.4 Aspekte der Kalibrierung von LIF Messungen

Um mit der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz Dichtemessungen durchführen zu können, müssen mehrere experimentelle Größen sorgfältig gemessen werden. Die Anregungswellenlänge und die spektrale Breite der Laserlinie gehen ebenso in die Auswertung ein wie die Laserpulsdauer, Laserpulsenergie und die Größe des Laserfokusses. Auch die Einflüsse der Detektionsoptik, d.h. der Kollektionswinkel, Transmissionen durch verschiedene Linsen und Filter, die Größe des Beobachtungsfeldes und die Einflüsse der elektronischen Datenerfassung spielen in der Auswertung eine Rolle.

Durch parallel ablaufende Abregungsmechanismen fallen Atome oder Moleküle auch ohne Abgabe von Strahlung in ein unteres Niveau. Diese Verlustprozesse entvölkern das angeregte Niveau und müssen zur genauen Angabe der Besetzungsdichte bestimmt werden. Um diese Probleme zu lösen, bedarf es Lebenszeitmessungen des angeregten Zustandes. Der Abbau der Besetzungsbevölkerung eines angeregten Zustandes n_k ist nach Gl. (4.10) gegeben. Die durchschnittliche Lebenszeit τ_k des angeregten Zustandes ist abhängig von der inversen Summe aller spontanen Emissionraten ΣA_{ki} , den strahlungslosen Verlusten Q und der Rate der stimulierten Emission. Die Lebenszeit der Moleküle im angeregten Zustand kann durch Messung der Fluoreszenz in verschiedenen Zeitabständen, relativ zum Laserpuls, ermittelt werden. Dazu wird das Zeitfenster der Signalaufnahme über der Zeit nach dem Laserpuls verschoben. Man erhält ein exponentiell abklingendes Fluoreszenzsignal. Die Lebensdauer ist definiert durch ein Abklingen des Signals auf $1/e$ seines maximalen Wertes. Bei logarithmischer Auftragung des Fluoreszenzsignals läßt sich die Lebenszeit direkt ablesen. Der Nachteil dieses Ansatzes ist die Voraussetzung eines stationären Umgebungszustandes über die Dauer der Lebenszeitmessung, der in der Wiedereintrittssimulation durch Plasmawindkanäle nicht gegeben ist. Eine genauere und zudem weniger aufwendige Methode der Lebenszeitbestimmung ist eine direkte Messung des exponentiellen Abklingens des Fluoreszenzsignals durch ein schnelles Oszilloskop.

Diese Methoden der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung sind prinzipiell für alle Druckbereiche anwendbar. Bei höheren Drücken dominieren allerdings die stoßbedingten Abregungsprozesse die Entvölkerungsrate. Sie können selbst unter Laborbedingungen nur schwer berechnet werden, da, wie aus Gl. (4.33) ersichtlich, alle möglichen Stoßpartner in der jeweiligen Konzentration bekannt sein müssen.

$$Q = \sum s_i n_i \bar{v}_i \quad (4.33)$$

Eine einfache Abschätzung ergibt sich unter Verwendung der Gesamtdichte mit durchschnittlichen Werten für den Stoßquerschnitt σ und die mittlere thermische Geschwindigkeit \bar{v} . Für die Messung von Lebenszeiten bei höheren Drücken ist der Einsatz von Femtosekundenlaser (1 Femtosekunde = 10^{-15} s) nötig, um das Fluoreszenzsignal zeitaufgelöst messen zu können. Für die in dieser Arbeit qualitativ untersuchte Produktion von SiO vor siliziumhaltigen Materialien spielt die Druckabhängigkeit der Lebenszeit in einer relativen Betrachtungsweise eine untergeordnete Rolle, da das Hauptaugenmerk auf die eigentliche Detektion gerichtet ist. Für Abschätzungen über die relative Dichte kann im betrachteten Druckbereich von 20 Pa bis 5 hPa der Einfluß der Lebenszeit durch ein kleineres Meßfenster (Meßfenster $<$ Lebenszeit $<$ Laserpuls) begrenzt werden.

4.5 Die spektroskopischen Eigenschaften von Siliziummonoxid

Moleküle bieten eine Fülle an möglichen Anregungs- und Detektionslinien, die für einen spektroskopischen Nachweis der jeweiligen Spezies verwendet werden können. Die Auswahl einer geeigneten Anregungslinie und eines geeigneten Detektionsbereichs beinhaltet die Identifizierung der möglichen und am Besten geeigneten elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Übergänge.

4.5.1 Auswahl des elektronischen Übergangs

Der Grundzustand von SiO ist gekennzeichnet durch eine $X^1\Sigma^+$ -Konfiguration. Die bekannten elektronischen Niveaus sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Bei Betrachtung der Zustände sieht man, daß aufgrund der Auswahlregeln die E, F, H-Niveaus nur über eine 2-Photonen-Anregung erreicht werden können, da sonst die Symmetrieeigenschaften nicht erfüllt werden. Wichtige spektroskopische Daten, wie z. B. die Franck-Condon Faktoren und die Lebenszeiten im angeregten Zustand, liegen nur für das $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ -System und das $E^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ -System in der Literatur vor [20, 22].

Die durchschnittliche Lebenszeit des elektronischen $A^1\Pi$ -Niveaus ist mit $\tau=13.6$ ns angegeben [20], die Lebenszeit des $E^1\Sigma^+$ -Niveaus mit $\tau=6.68$ ns. Daraus ergeben sich die Verhältnisse der Übergangswahrscheinlichkeiten nach Gl. (3.22) zu $|\bar{R}_e|_A^2 : |\bar{R}_e|_E^2 = 1 : 2.04$.

Die Übergangswahrscheinlichkeit des $E^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Übergangs ist damit zwar doppelt so hoch wie die Übergangswahrscheinlichkeit des $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Übergangs, aber die Anregungswellenlänge weist für das $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ -System deutliche Vorteile auf. Der $E^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Übergang hat den großen Nachteil, daß für diesen Übergang die Energie von 2 Photonen bei einer Wellenlänge von 378 nm absorbiert werden muß.

Tabelle 4.1: Spektroskopisch geeignete elektronische Niveaus und Konstanten für Siliziummonoxid.

Elektronisches Niveau	T_e [cm^{-1}]	ω_e [cm^{-1}]	$\omega_e x_e$ [cm^{-1}]	$\omega_e y_e$ [cm^{-1}]	B_e [cm^{-1}] ($v=0$)	D_e [cm^{-1}] ($v=0$)
$X^1\Sigma^+$	0	1241.55	5.966	0.0054557	0.7267512	0.980E-6
$A^1\Pi$	42835.4	852.8	6.43	0.238	0.6307	1.43E-6
$E^1\Sigma^+$	52860.9	675.52	4.204		0.54727	1.434E-6
$F^1\Sigma^+$	68532.0	1120.0	7.34		0.6938	
$H^1\Sigma^+$	69727	1109.2			0.7146	
Ionisationspotential für die erste Ionisation 11.4 eV \sim 91941 cm^{-1}						

Damit nimmt die Wahrscheinlichkeit der Übergangsrate nach Gl. (4.16) ab. Dieses Kriterium trifft ebenfalls auf die energetisch höher liegenden Niveaus $F^1\Sigma^+$ und $H^1\Sigma^+$ zu. Für die Untersuchungen im PWK wurde deshalb die Anregung des $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Systems ausgewählt.

4.5.2 Auswahl des vibratorischen Übergangs

Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Schwingungsniveaus innerhalb der $X^1\Sigma^+$ - Zustands kann nach Gl. (3.14) und (3.29) beschrieben werden. In Bild 4.3 ist das Verhältnis der Teilchenzahl im Vibrationsniveau zur Gesamtteilchenzahl über der Vibrationsquantenzahl für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Für niedrige und für hohe Temperaturen ist das Schwingungsniveau mit der Quantenzahl 0 am stärksten besetzt und wird deshalb für die Anregung benutzt. Die stärkste Anregung ergibt sich bei $\Delta v=0$, d. h. die Auswahl fällt auf das (0,0)- Band.

Die Kriterien für die Auswahl der Vibrationsanregung sind auf diese Grundlagen reduziert worden. Man kann entgegenhalten, dass der Entstehungsprozess von SiO, bei Aufprall eines Sauerstoffmoleküls oder Sauerstoffatoms auf festes Silizium oder Siliziumkarbid, ein Molekül mit hoch angeregtem Vibrationszustand generiert. Zudem läßt es sich nicht vorhersagen, welcher Vibrationszustand bei der Entstehung von SiO bevorzugt besetzt wird. Ein weiterer Grund für die reduzierte Auswahl ist, daß die aktive Oxidation durch Reaktionen in der Grenzschicht zwischen Schutzschicht und Material eingeleitet wird und so SiO durch die Schutzschicht diffundieren muss.

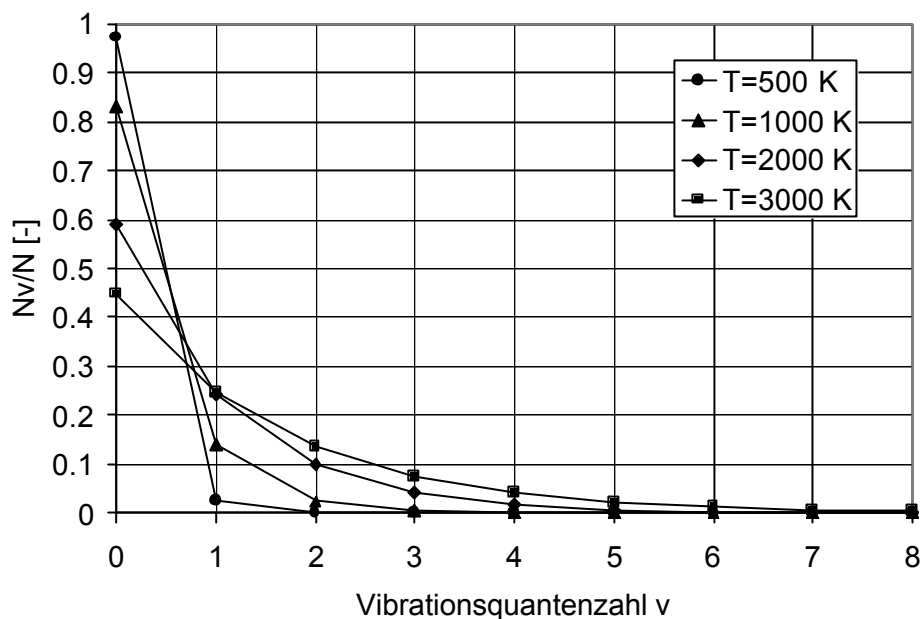


Bild 4.3: Besetzungswahrscheinlichkeit der Vibrationsenergieniveaus von $\text{SiO X}^1\text{S}^+$.

Deshalb kann die Annahme getroffen werden, dass sich dieses hoch angeregte Niveau schnell abregt und die meisten Teilchen den energetisch günstigsten Zustand, also $v=0$, bevölkern.

4.5.3 Auswahl des rotatorischen Übergangs

Die Auswahl geeigneter Rotationslinien erfordert eine detaillierte Untersuchung der quantenmechanischen Eigenschaften. Die anzuregende Rotationslinie muß eindeutig identifizierbar sein und darf keine Überlappungen mit benachbarten Absorptionslinien aufweisen. Überlappung bedeutet in diesem Zusammenhang, daß in Verbindung mit der Linienbreite des frequenzverdoppelten Laserlichts und der thermischen Dopplerverbreiterung der Absorptionslinie, diese eindeutig, also mindestens in Höhe ihrer Halbwertsbreite aufgelöst werden kann. Bei SiO liegen die Energieabstände für niedrige Rotationsquantenzahlen sehr eng beieinander, so daß nur höhere Quantenzustände in Betracht zu ziehen sind. Da die Gastemperaturen in diesen Untersuchungen aber prinzipiell hoch sind, führt diese Einschränkung nicht zu Beschränkungen. Um ein ausreichendes Signal zu gewährleisten, muß der Rotationszustand entsprechend besetzt sein. Bild 4.4 zeigt die thermische Besetzung der Rotationszustände nach Boltzmann für verschiedene Temperaturen nach Gl. (4.27). Der am stärksten besetzte Rotationszustand für eine gegebene Temperatur läßt sich mit Gl. (4.32) berechnen. Wenn allerdings die Temperatur nicht genau bekannt ist, ist es von Vorteil einen Rotationszustand mit einer Quantenzahl zu wählen, die gegenüber Temperaturschwankungen keine starke Sensitivität aufweist. Damit wird vermieden, daß signifikante temperaturbedingte Änderungen in der Besetzung des zu untersuchenden Rotationszustandes eine Zu- oder Abnahme des Fluoreszenzsignals induzieren und zu Fehlinterpretationen führen können.

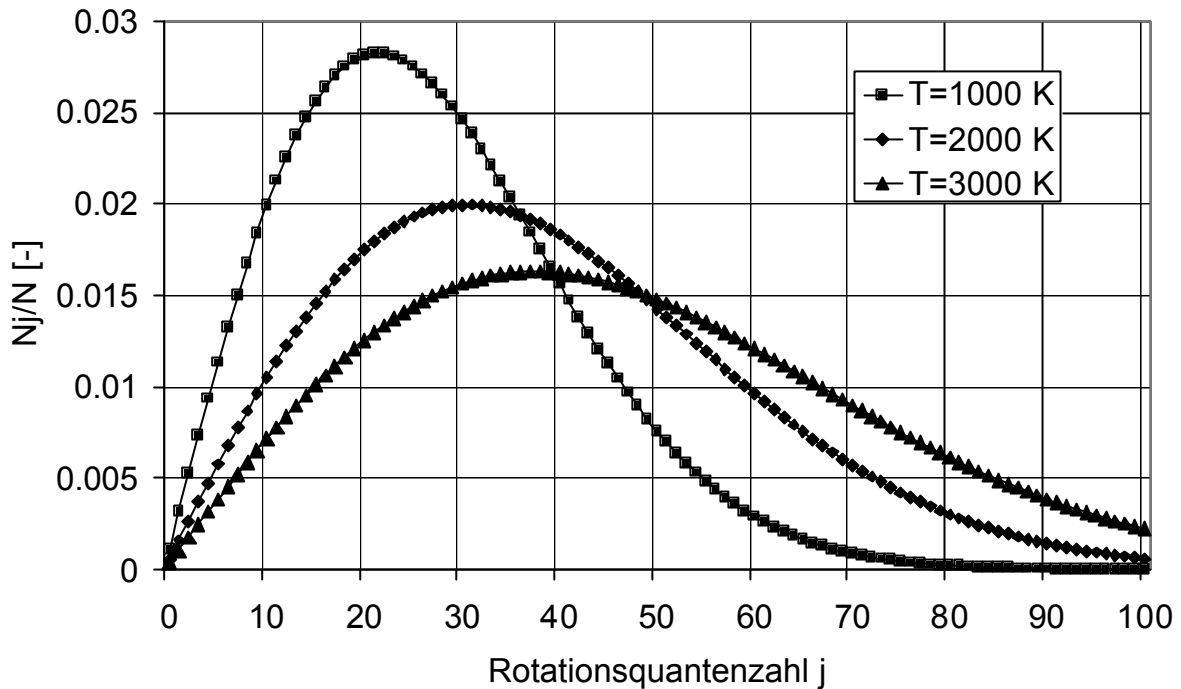


Bild 4.4: Besetzungswahrscheinlichkeit der Rotationsniveaus von $\text{SiO } X^1\Sigma^+ v''=0$.

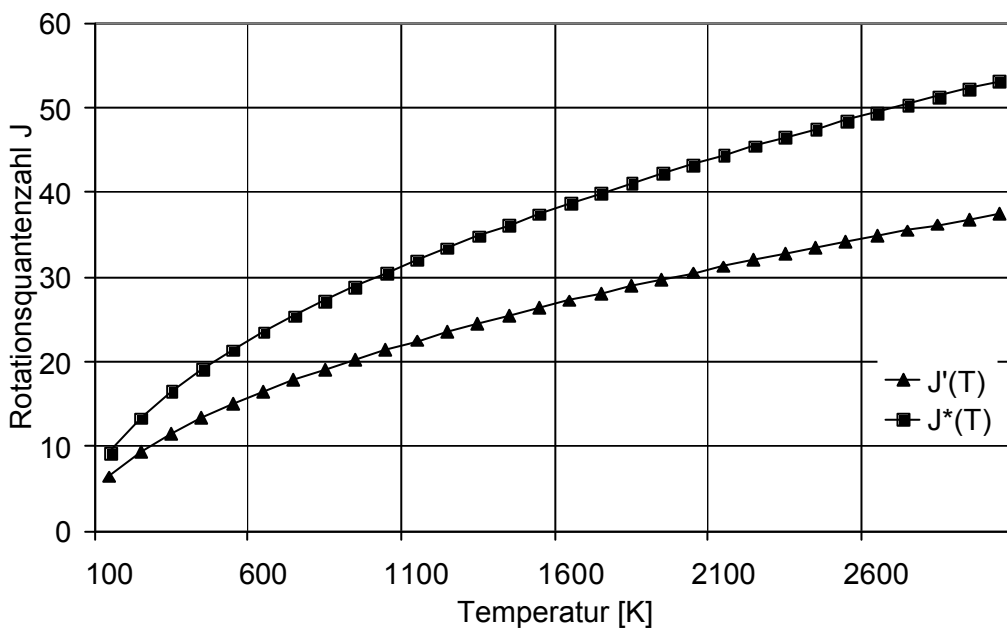


Bild 4.5: Auswahl der Anregungslinie nach maximaler Besetzungswahrscheinlichkeit oder minimaler Temperatursensitivität. $J'(T)$ steht für Quantenzahl mit maximaler Besetzung für T und $J^*(T)$ für geringste Sensitivität gegenüber Temperaturänderungen.

Gl. (4.30) und (4.32) sind in Bild 4.5 graphisch dargestellt. $J'(T)$ gibt die Rotationsquantenzahl für die maximale Besetzung bei einer bestimmten Temperatur an. $J^*(T)$ steht für die Rotationsquantenzahl, welche die geringste Sensitivität für Temperaturänderungen aufweist. Im Diagramm für Intensitätsstärken für den $\text{SiO } A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+ (0,0)$ Übergang, Bild 4.6 erkennt man, daß der Q-Zweig die höchsten Intensitäten liefert. In diesem Diagramm ist die Wellenlänge als Abszisse und die Intensität einer Linie als Ordinate aufgetragen.

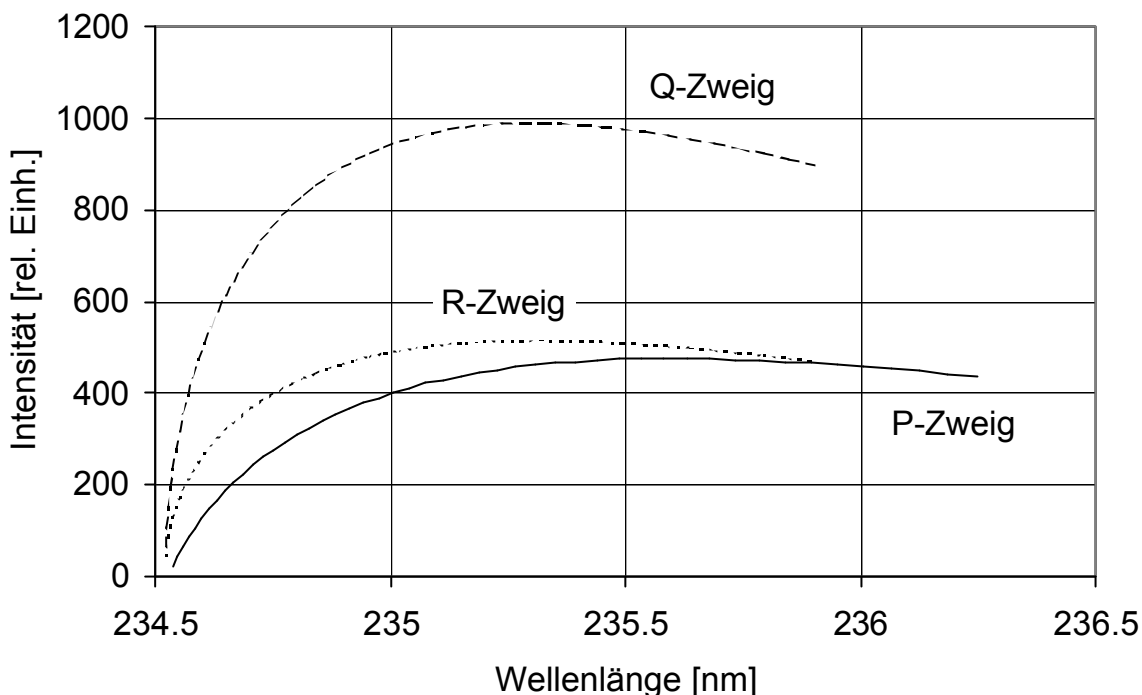


Bild 4.6: Intensitäten für Rotationsübergänge von SiO $A^1P \leftarrow X^1S^+$ (0,0).

Es ergeben sich drei Kurven für den P-, Q,- und R- Zweig. Da durch die Eigenstrahlung der Ionen, Atome und Moleküle im Plasmastrahl des PWK eine hohe Hintergrundstrahlung entsteht, wurde bei der Linienauswahl ein besonderes Augenmerk auf die maximale Signalausbeute während eines Experiments gelegt. Deshalb wurden Linien aus dem Q-Zweig zur Anregung ausgewählt. Dies führt in diesem Fall zu dem Kompromiss, daß Laserstrahlung entlang des Beobachtungsvolumens durch das relativ hohe Absorptionsvermögen der Q-Linien absorbiert wird, und somit ein Laserintensitätsabfall über die einzelnen Beobachtungsvolumen (definiert durch das Abbildungsverhältnis der Detektionsoptik und der Größe der CCD- Pixel) für unterschiedliche Fluoreszenzsignale der Beobachtungsvolumen verantwortlich ist. Da in dieser Arbeit aber nur relative Verhältnisse diskutiert werden, ist dieser Sachverhalt in der Auswertung von untergeordneter Rolle. Für quantitative Aussagen muß die Absorption des Laserstrahls modelliert und in die Datenauswertung eingearbeitet werden.

4.5.4 Auswahl des Fluoreszenzübergangs

Für die Auswahl der geeigneten Wellenlängenbereiche der Fluoreszenzdetektion werden zwei Kriterien aufgestellt. Die Fluoreszenzintensität soll möglichst groß sein, um ein hohes Signal zu Rauschverhältnis und Signal zu Untergrundstrahlungsverhältnis zu garantieren. Das zweite Kriterium berücksichtigt die spektrale Trennung von der Laseranregungswellenlänge, um keine Meßfehler durch gestreutes Laserlicht zu induzieren.

Tabelle 4.2: Franck-Condon Faktoren und Wellenlängen-Bandenköpfe für SiO $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$, $v'=0$.

	Franck-Condon Faktor für $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$, $v'=0$			Wellenlänge, Bandenkopf
$v''=0$	0.125	0.1405	0.16	234
$v''=1$	0.262	0.279	0.29	241
$v''=2$	0.271	0.274	0.27	248
$v''=3$	0.188	0.177	0.169	256
$v''=4$	0.098	0.084	0.076	264
$v''=5$	0.039	0.031	0.028	273
Literatur	Drira [20]	Liszt [43]	Weijer [17]	

Die Strahlungsverteilung von $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ über die einzelnen Schwingungsbänder wird durch die Franck-Condon Faktoren ausgedrückt. Die Franck-Condon Faktoren von [20] und [43] sind theoretisch errechnete Werte. Die experimentellen Daten von [17] wurden mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz bei einem CVD-Beschichtungsprozess (Chemical Vapour Deposition) gewonnen. Der Probenoberkörper hatte dabei eine Temperatur von 600 °C bei einem Umgebungsdruck von 130 Pa. Der experimentelle Fehler wird mit 10 % eines Wertes angegeben. Aus Tabelle 4.2 wird deutlich, daß unter Beachtung der Signalstärke und der Charakteristiken von spektralen Filtern, die Trennung der Detektionswellenlänge und der Anregungswellenlänge von 236 nm schwierig ist [44]. Als Kompromiss zur Erfüllung beider Kriterien ist ein spektrales Fenster von 10 nm um 260 nm gewählt worden, so daß Strahlung der $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ (0,3), (0,4) Schwingungsbänder detektiert werden kann. Damit wird der Einfluß von Laserstreulicht und der Einfluß der stimulierten Emission gemindert, wobei trotzdem noch ausreichend Fluoreszenzstrahlung durch die Filteroptik transmittiert und eine Detektion von SiO ermöglicht. Bild 4.7 zeigt die berechnete relative Emissionsintensität unter Verwendung der Franck-Condon Faktoren von [17]. Die Besetzungsverteilung der Rotationszustände wurde für eine Rotationstemperatur von 2500 K in Abhängigkeit der Emissionswellenlänge berechnet.

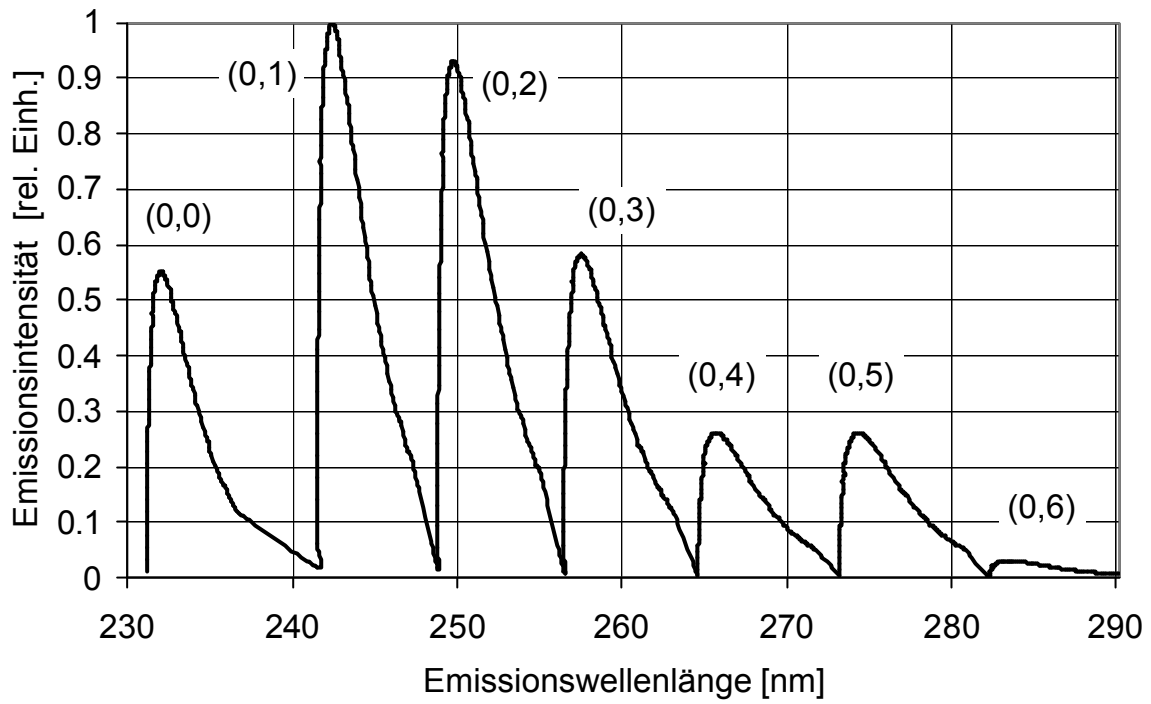


Bild 4.7: Simulierte Emissionen von $A^1P^{\circ} \rightarrow X^1S^+$ ($0, v''$) für eine Rotationstemperatur von $T=2500$ K.

5. Experimentelle Einrichtung und Versuchsanordnung

Am Institut für Raumfahrtssysteme stehen verschiedene Plasmawindkanäle zur Simulation eines Eintritts in eine Planetenatmosphäre zur Verfügung. Die Experimente dieser Abhandlung wurden in den Plasmawindkanälen PWK2 und PWK1 durchgeführt. Beide Kanäle sind identisch aufgebaut. Nachfolgend werden die experimentellen Rahmenbedingungen für die Durchführung der Experimente beschrieben.

5.1 Die Plasmawindkanäle PWK1 und PWK2

Beide Plasmawindkanäle sind ungefähr 6 m lang und haben einen Durchmesser von 2 m. Sie sind an eine Vakuumanlage angeschlossen, die über eine regelbare Saugleistung von über 250000 m³/h bei einem Umgebungsdruck von 10 Pa im Tank verfügt. Damit lassen sich Atmosphärendrücke bis zu 90 km Höhe simulieren. Die Aufgabe der elektrischen Stromversorgung für die Plasmageneratoren wird von sechs identischen, stromgeregelten Thyristorgleichrichtern von je 1 MW Leistung übernommen. Diese können für hohe Ströme parallel oder für hohe Spannungen in Reihe geschaltet werden. Der prinzipielle Aufbau ist in Bild 5.1 zu sehen [46].

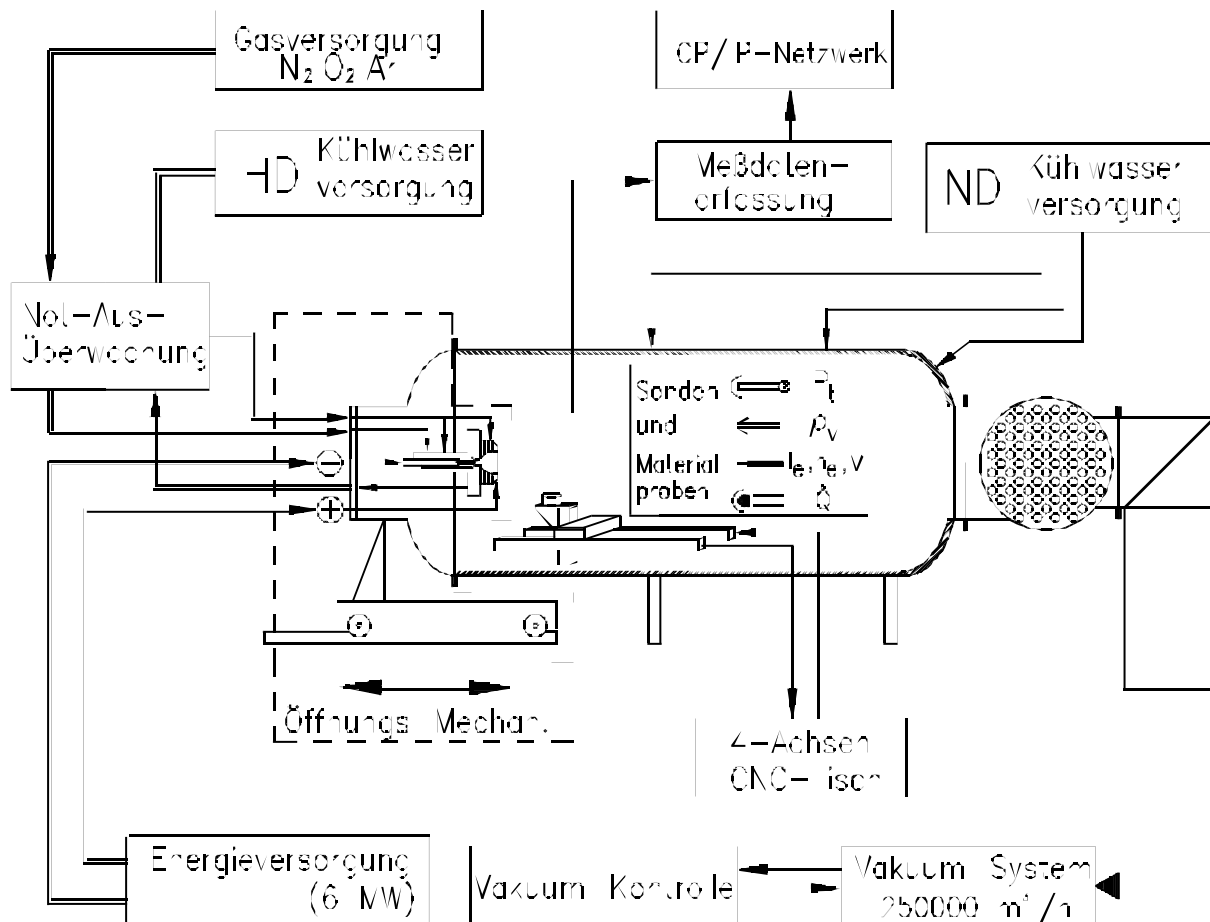


Bild 5.1: Schematische Darstellung des PWK2 und PWK4 mit Betriebskomponenten.

Verschiebbare Fenster an drei Seiten der Kanäle bieten einen optischen Zugang für spektroskopische Meßmethoden. Im Inneren der Kanäle befindet sich jeweils eine in vier Achsen regelbare Verschiebeeinrichtung, auf der mechanische Sonden und Sonden zur Materialuntersuchung angebracht werden können.

Im Plasmawindkanal kann das Plasma mit einem magnetoplasmadynamischen Eigenfeld-Generator mit der Bezeichnung RD5 erzeugt werden, der schematisch in Bild 5.2 zu sehen ist. Bei einem magnetoplasmadynamischen Generator tragen neben den Kräften der thermischen Expansion, magnetische Kräfte zur Beschleunigung des Gases bei [1]. Der Aufbau ist gekennzeichnet durch zwei koaxial angeordnete Elektroden, die durch neutrale, wassergekühlte Segmente getrennt sind. Der äußere Teil der Kupferdüse übernimmt dabei gleichzeitig die Funktion der Anode. Die Kathode aus 2%-thorisiertem Wolfram ist so in der Brennkammer angeordnet, daß sie von Brennkammergas wie Stickstoff oder Argon umströmt wird. Der Lichtbogen wird über einen Paschen-Durchbruch gezündet und erstreckt sich von der Spitze der Kathode zur Anode, auf der er diffus ansetzt. Das Gas wird bei Durchlaufen des Lichtbogens teilweise dissoziiert und ionisiert.

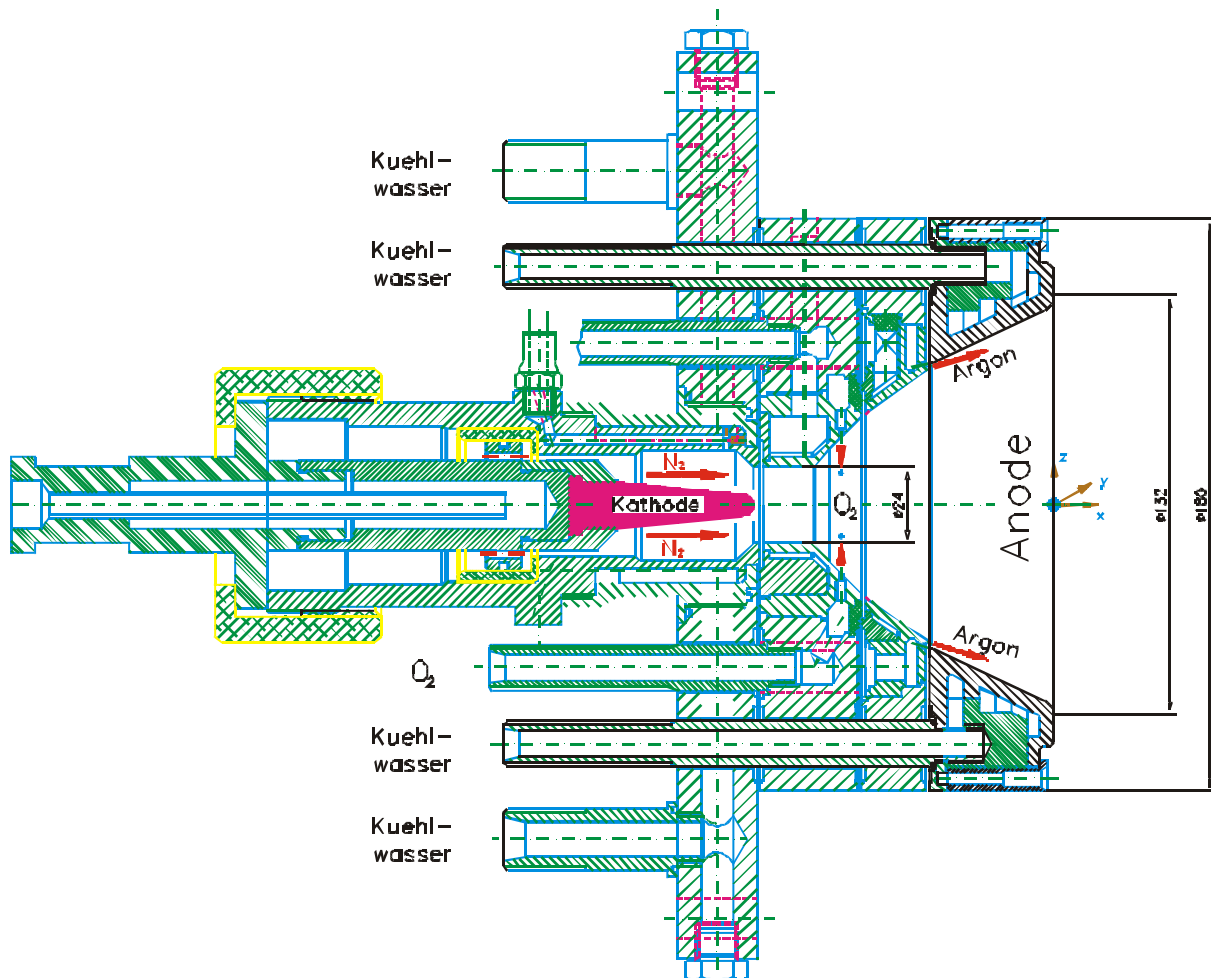


Bild 5.2: Eigenfeld-MPG RD5-IRS.

Zum Schutz der Kathode wird der Sauerstoff erst im vorderen Bereich der Düse radial zugeführt. Der Generator RD5 wird zur Simulation von Wiedereintrittsabschnitten in großen Höhen über 70 km verwendet. Er kann bei spezifischen Enthalpien bis zu 30 MJ/kg für Umgebungsdrücke von 10 Pa bis 27 hPa eingesetzt werden. Die Massendurchsätze liegen typischerweise zwischen 1 g/s und 18 g/s bei Stromstärken zwischen 800 A und 4000 A. Mit diesem Generator sind die in Kapitel 6 beschriebenen Erosionsuntersuchungen durchgeführt worden. Der Stickstoff wurde bei allen Versuchen über die Brennkammer zugeführt.

5.2 Mechanische Sonden

Für die Messung wichtiger Größen, wie Totaldruck und Wärmefluß, kommen mechanische Sonden zum Einsatz. Der Totaldruck vor der Probe kann u. a. mit einer Doppelsonde gemessen werden, welche auf einer Seite die Montage von Hitzeschutzproben erlaubt und auf der anderen Seite eine Druckmessbohrung in einem Kupferkopf vorweist. Die Geometrie der Druckmessseite entspricht den Abmessungen der Materialseite, so daß die gleichen Anströmverhältnisse vorausgesetzt werden können. Die Druckmessbohrung war mit 24 mm ausreichend groß um keine Zähigkeitseffekte zu induzieren. Der Druck wurde mit einem kapazitiven Drucksensor (MKS Baratron) gemessen.

Zur Ermittlung charakteristischer Wärmeflüsse verschiedener Plasmabedingungen wurde eine wassergekühlte Kupferkopfsonde benutzt. Der Wärmeeintrag in ein SiC- Hitzeschutzmaterial ist aufgrund unterschiedlicher Material-, Kühlungs- und Katalyzitätseigenschaften von Kupfer und SiC von dem gemessenen Wärmefluss zwar verschieden, aber dennoch lassen sich relative Unterschiede aus den Wärmeflussmessungen auf Kupfer ableiten. Die Wärmelast auf ein Material kann mit einer stationären Wärmeflußsonde ermittelt werden. Das Prinzip der Wärmeflußmessung auf das Referenzmaterial Kupfer, bzw. Kupferoxid, mit der Frontfläche A_S basiert auf der Messung der Temperaturdifferenz ($T_{Ab}-T_{Zu}$) zwischen Zu- und Ablauf des Kühlwassers. Der Wärmefluß \dot{q} ergibt sich aus

$$\dot{q} = \frac{\dot{m}_k}{A_S} c_{p,k} (T_{Ab} - T_{Zu}), \quad (5.1)$$

mit dem Massenstrom \dot{m}_k und der spezifischen Wärmekapazität $c_{p,k}$ des Kühlwassers. Der Kühlwasserdurchfluß wurde mit 0.02 l/s so klein als möglich gehalten, um die Temperaturdifferenz zu steigern. Die Kühlwassertemperatur wurde mit Thermoelementen gemessen. Für geringe Wärmeflüsse steigt der Messfehler von 15 auf 30 %. Eine genaue Beschreibung der mechanischen Sonden kann in den Referenzen [3, 47] gefunden werden.

5.3 Fabry-Perot-Interferometrie

Das Fabry-Perot-Interferometer, im folgenden FPI genannt, ist ein optisches Gerät das eine hochaufgelöste Untersuchung einzelner Spektrallinien des Plasmaemissionsspektrums erlaubt. In der vorliegenden Arbeit wurde es zur Messung von thermischen Dopplerverbreiterungen

und Dopplerverschiebungen von Spektrallinien verwenden, um die Schwerteilchentemperatur, bzw. die Translationsgeschwindigkeit der emittierenden Teilchenart zu errechnen. Ziel der Messungen mit dem FPI in der vorliegenden Arbeit war, Aussagen über die Geschwindigkeit und Temperatur der Plasmapartikel im Augenblick des Übergangs von passiver zu aktiver Oxidation zu erhalten. Allerdings können nur die ungestörten Anströmbedingungen gemessen werden. Die Prozesse in der Grenzschicht vor einer Materialprobe führen zu veränderten Bedingungen an der Oberfläche, über die die Messungen keinen Aufschluß geben. Zusätzlich gilt die Einschränkung, daß das FPI eine Messmethode ist, welche die vom Plasma abgestrahlte Intensität entlang der Sichtlinie integriert. Eine lokale Auflösung kann durch zeitaufwendige Messungen erreicht werden, welche die mathematische Bearbeitung unter Verwendung einer Abel-Inversion zur Berechnung lokaler Parameter ermöglicht. Im hier verwendeten Aufbau der FPI wurden nur integrale Größen bestimmt. Untersucht wurden die Zustände von Sauerstoff OI, Stickstoff NI und Argon ArI im Plasmafrestahl.

Das FPI-Messsystem wurde von Habiger [2] in den PWKs qualifiziert und ausführlich beschrieben. Deshalb wird hier nur eine kurze Einführung in die Theorie der Fabry-Perot-Interferometrie gegeben. Die Funktion eines FPIs kann auf der Grundlage der Interferenz durch Vielfachreflexionen zwischen zwei planparallelen Spiegeln erklärt werden. Im Falle einer konstruktiven Interferenz kommt es zu einer um 2π verschobenen Phasenüberlagerung einer bestimmten Frequenz. Im Falle einer destruktiven Interferenz ist die Phasenverschiebung größer oder kleiner als 2π , d. h. die Amplitude der Frequenz wird abgeschwächt oder gelöscht, und die Welle kann das FPI nicht durchdringen. Das FPI filtert durch die Vielfachreflexionen nahezu alles nichtparallele Licht aus der Strahlachse. Eine der Spiegelplatten des FPIs ist fest montiert, die andere kann mit Piezoelementen in sehr kleinen Längeneinheiten verfahren werden. Dies erlaubt die Aufnahme zweier konstruktiver Interferenzen der gleichen Spektrallinie. Der Abstand der beiden Intensitätsmaxima gibt den freien Spektralbereich der eingestellten Wellenlänge an. Der freie Spektralbereich $\Delta\lambda_F$ und die minimale Auflösbarkeit der Halbwertsbreite von Spektrallinien $\Delta\lambda_A$ sind wichtige Kenngrößen eines FPIs. Es ergibt sich eine nutzbare Finesse aus der Zusammensetzung mehrerer Einzelfinessen, welche die baulichen und experimentellen Randbedingungen berücksichtigen. Die nutzbare Finesse F_N kann mit Hilfe eines schmalbandigen Lasers durch den folgenden Zusammenhang gemessen werden:

$$F_N = \frac{\Delta I_F}{\Delta I_A} \quad (5.2)$$

Dopplerverschiebung und Dopplerverbreiterung

Der Dopplerverschiebungseffekt besagt, daß sich für einen Beobachter die Frequenz einer Welle ändert, wenn der Beobachter und der Wellenerreger sich relativ zueinander bewegen. Da die Vakuumlichtgeschwindigkeit in jedem Inertialsystem gleich ist, hängt der Dopplereffekt nur von der Relativgeschwindigkeit v zwischen dem emittierenden Plasmateilchen und dem Betrachter ab. Die Dopplerverschiebung ergibt sich dann aus der Differenz der verschobenen Wellenlänge λ mit der unverschobenen Wellenlänge λ_0 zu:

$$\Delta\lambda_D = \lambda - \lambda_0 \quad (5.3)$$

Dies führt nach [2] zu folgender Gleichung zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit in axialer Richtung:

$$v_x = \frac{\Delta I_D c}{I_0 \cos \alpha} \quad (5.4)$$

mit α als Winkel zwischen der Wellennormalen des sich ausbreitenden Lichts und dem Geschwindigkeitsvektor des zu untersuchenden Plasmas.

Durch die willkürliche und ungerichtete thermische Verbreiterung der emittierenden Plasmateilchen tritt eine Verbreiterung der betrachteten Spektrallinie auf. Diese Dopplerverbreiterung $\Delta\lambda_T$ resultiert aus der Überlagerung von Dopplerverschiebungen und ist proportional zur thermischen Geschwindigkeit v_{th} . Unter der Annahme, daß sich das beobachtete Plasma optisch dünn verhält, läßt sich die Translationstemperatur aus einer dopplerverbreiterten Spektrallinie zu

$$T_{tr} = \frac{mc^2 \Delta I_T^2}{8kI_0^2 \ln(2)} \quad (5.5)$$

berechnen, mit der Masse der emittierenden Teilchen m und der Boltzmannkonstante k . Andere Verbreiterungsmechanismen spielen bei den Umgebungsbedingungen im PWK eine untergeordnete Rolle und können gegenüber der Dopplerverbreiterung vernachlässigt werden. Eine Verbreiterung der Linie durch eine radiale Komponente der Geschwindigkeit hat allerdings einen Einfluß, der aber durch Vergleich zweier Messungen mit unterschiedlichen Beobachtungswinkeln errechnet werden kann. Unter Berücksichtigung einer radialen Komponente $\Delta\lambda_{vy}$ der Plasmageschwindigkeit bei niedrigem Umgebungsdruck errechnet sich die thermische Linienverbreiterung zu [2]:

$$\Delta I_T = \sqrt{\Delta I_G^2 - \Delta I_A^2 - \Delta I_{vy}^2} \quad (5.6)$$

Der experimentelle Aufbau des FPI wurde gegenüber der Arbeit von Habiger verändert.

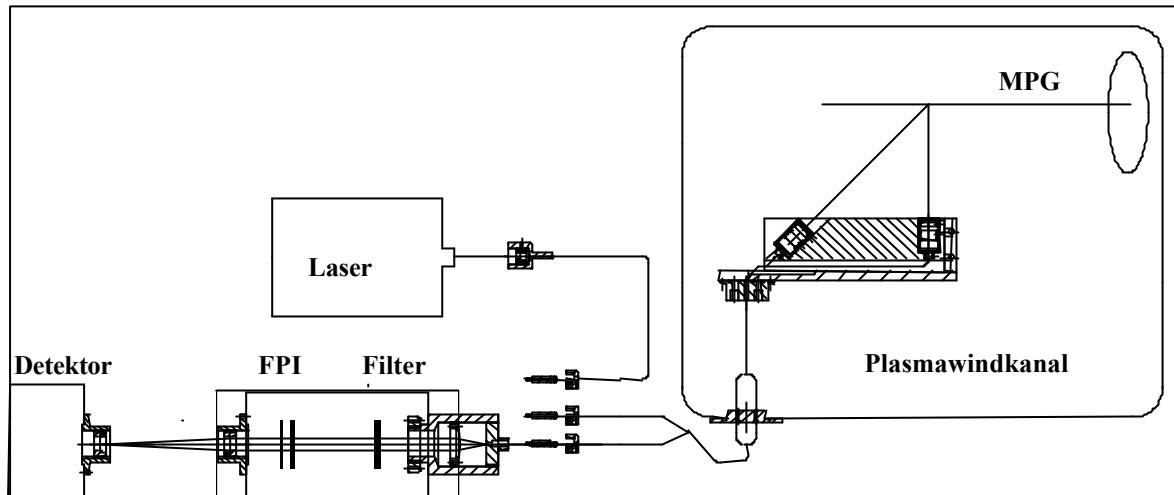


Bild 5.3: Versuchsaufbauten der Fabry-Perot-Interferometrie.

Das emittierte Licht wird über Lichtwellenleiter in das FPI eingekoppelt [4], was den Aufbau und die Handhabung des Geräts wesentlich vereinfacht und zusätzlich den Einsatzbereich im PWK aufgrund der höheren Strahlungstransporteffizienz und damit stärkeren Strahlungsintensitäten im FPI vergrößert. Zur spektralen Trennung wurde in [2] ein Monochromator verwendet, der hinter dem FPI angeordnet war. Dies hatte den Nachteil, daß die Sammellinse zur Fokussierung des durch das FPI transmittierenden Lichts auf eine Lochblende, an die Blendenzahl des Monochromators angepaßt werden mußte. Zudem sind die Transmissionseigenschaften von Monochromatoren schlechter als die Transmissionseigenschaften von Interferenzfiltern. Deshalb wurden zur spektralen Auswahl schmalbandige Interferenzfilter verwendet, so daß eine weitere Optimierung der Einflußgrößen der Finesse möglich war und die Transmissionseigenschaften durch das Gesamtsystem nochmals verbessert wurden. Bild 5.3 zeigt den geänderten Aufbau. Der Fokus der äußeren Linsen der Einkoppeloptik im PWK liegt in der Plasmastrahlachse.

Das so parallelisierte Licht wird durch eine Linse mit kurzer Brennweite in den Lichtwellenleiter eingespeist.

Zur Verbesserung der nutzbaren Finesse müssen sowohl der Spiegelplattenabstand, als auch der Lochblendendurchmesser und die Brennweite der Sammellinse nach dem FPI optimiert werden. Zu beachten ist dabei die unterschiedliche Dämpfung verschiedener Wellenlängen durch die Lichtwellenleiter für die Messung der nutzbaren Finesse. Die Verwendung des Argonionenlasers führt zu einer schlechteren Finesse, da der Lichtwellenleiter um 488 nm eine höhere Dämpfung aufweist als bei den zu beobachtenden Spektrallinien um 750 nm. Die höhere Dämpfung für 488 nm bewirkt eine Abschwächung der Intensität, so daß die Halbwertsbreite des Lasers größer erscheint und die Finesse des Aufbaus verringert. Abhilfe kann mit einem Helium-Neon Laser geschaffen werden, der mit einer Emissionswellenlänge von 633 nm näher an der Beobachtungswellenlänge liegt und in etwa die gleiche Dämpfung

erfährt wie die Beobachtungswellenlänge. Bild 5.4 zeigt die Abhängigkeit der erreichbaren theoretischen Auflösung von Lochblendendurchmesser und Spiegelplattenabstand. In Zusammenhang mit Optimierungsuntersuchungen der nutzbaren Finesse vom Lochblendendurchmesser (Bild 5.5) und vom Spiegelplattenabstand wurden folgende Größen bestimmt. Die Brennweite der Sammellinse wurde zu $f=200$ mm gewählt, was eine Verbesserung der Finesse der Lochblende um den Faktor 5 bedeutete.

Damit konnte ohne Qualitätsverlust in der Auflösung die Lochblende auf $D_p=0.6$ mm vergrößert werden. Der Spiegelplattenabstand wurde auf 2 mm eingestellt.

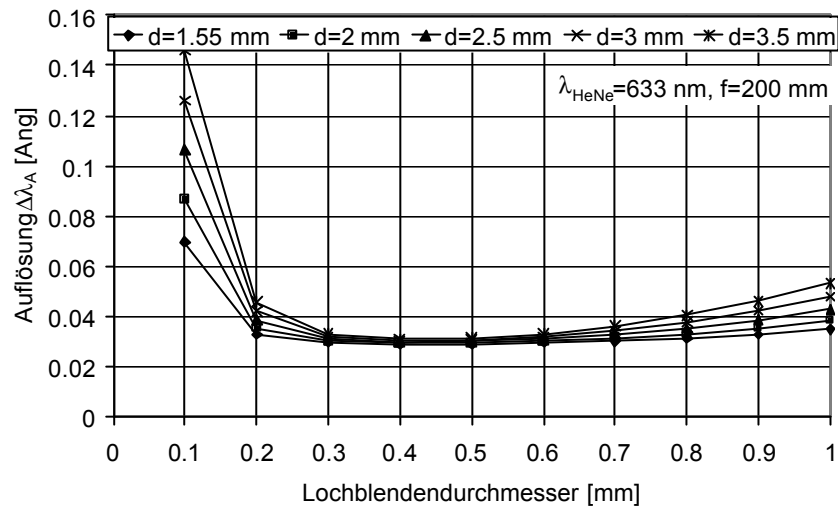


Bild 5.4: Nutzbare Auflösung als Funktion des Lochblendendurchmessers D_p für verschiedene Spiegelplattenabstände d .

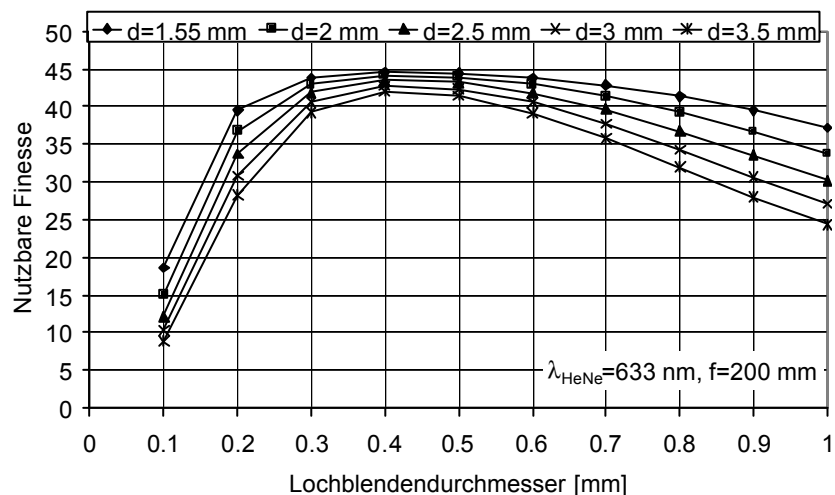


Bild 5.5: Nutzbare Finesse als Funktion des Lochblendendurchmessers D_p für verschiedene Spiegelplattenabstände d .

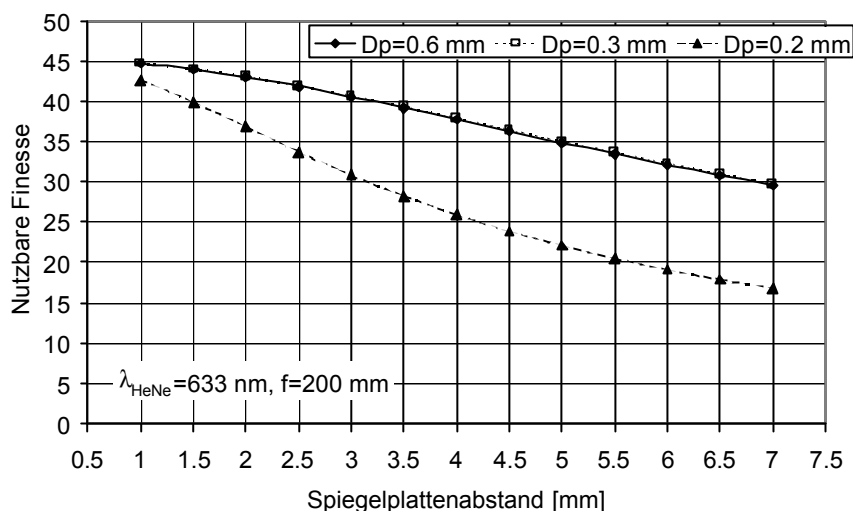


Bild 5.6: Nutzbare Finesse F_N als Funktion des Spiegelplattenabstands d für verschiedene Lochblendendurchmesser D_p .

Die spezifischen Daten für die Messungen an den verschiedenen Atomen sind in Tabelle 5.1 aufgetragen. Die verwendeten Interferenzfilter haben Transmissionen von 70, bzw. 73% auf der zentralen Wellenlänge von $\lambda_0=777.4$ nm, bzw. $\lambda_0=746.8$ nm mit Halbwertsbreiten von $\Delta\lambda=3.8$ nm bzw. $\Delta\lambda=3.4$ nm. Die Transmission für die Atomlinie von Argon bei $\lambda=772.421$ nm wurde durch Verdrehung des Interferenzfilters mit der zentralen Wellenlänge $\lambda=777$ nm erreicht. Benachbarte Linien können durch das FPI gut aufgelöst werden. Für Sauerstoff sind drei Emissionslinien im FPI-Spektrum zu sehen und auch die Argonlinie kann von der benachbarten Linie bei $\lambda=772.376$ nm getrennt werden.

Tabelle 5.1: Relevante Daten für FPI-Messungen an Argon, Stickstoff und Sauerstoff.

	Argon	Stickstoff	Sauerstoff
Emissionslinie [nm]	772.421	746.831	777.196
Freier Spektralbereich [nm]	0.14911	0.1394	0.15096
Auflösung [nm]	0.00497	0.004646	0.005032

5.4 Die laserdiagnostische Versuchsanordnung

Die Anzahl an Geräten, die zur Durchführung von Experimenten mit LIF gebraucht werden, ist groß, wie in Bild 5.7 ersichtlich wird. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die datenerzeugenden und datenerfassenden Komponenten optimal zu synchronisieren. Zum Verständnis der Methode der Laserlichterzeugung und der Datenakquisition werden die wichtigsten Geräte und die computertechnische Datenerfassung nachfolgend beschrieben.

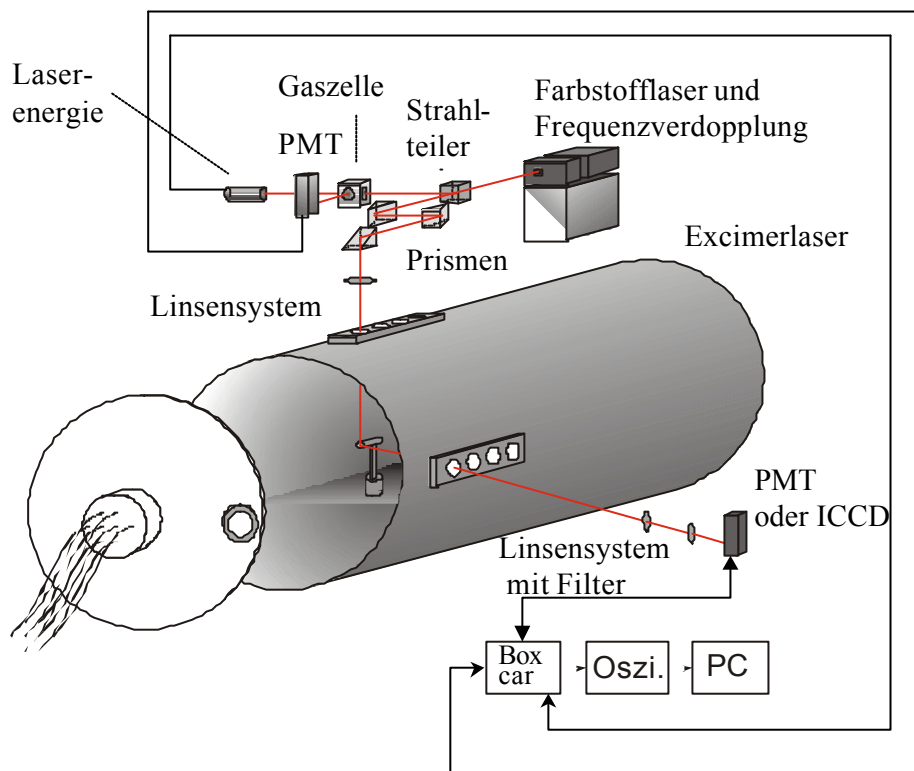


Bild 5.7: Exemplarische Versuchsanordnung am PWK1.

5.4.1 Das Lasersystem

Die Methode der laserinduzierten Fluoreszenz beruht auf Resonanzeigenschaften. Dies verlangt eine Anregungsfrequenz, die die diskrete Energie des interessierenden Übergangs liefert. In den meisten Fällen ist dies mit einem in der Frequenz festgelegten Gas- oder Festkörperlaser nicht möglich. Um eine gewünschte Wellenlänge zu erzeugen, kann ein durchstimmbarer Farbstofflaser verwendet werden. Der Farbstofflaser wird von einem gepulst betriebenen Excimerlaser gepumpt, d. h. die Energie zur Anregung der Farbstoffmoleküle wird ebenfalls durch Laserlicht bereitgestellt. Zur Erzeugung einer Wellenlänge im ultravioletten (UV) Spektralbereich, die für die Untersuchung von Atomen und Molekülen notwendig ist, wird eine Anordnung mit Frequenzverdopplungskristall verwendet. Die im Rahmen dieser Arbeit beschafften Lasergeräte, die in Experimenten mit der Methode der

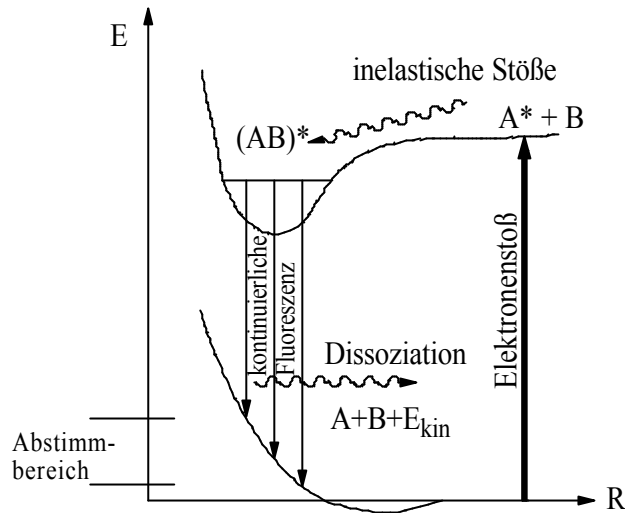


Bild 5.8: Termschema eines Excimerlasers.

laserinduzierten Fluoreszenz zum Einsatz kamen, werden aufgrund ihrer besonderen Bedeutung näher beschrieben.

Der Excimerlaser

Excimere (Abkürzung für "**excited dimers**") sind zweiatomige Moleküle, die nur in elektronisch angeregten Zuständen gebunden sind, während ihr elektronischer Grundzustand durch eine abstoßende Potentialkurve charakterisiert ist. Die Besetzungsinversion wird durch einen schnellen Bevölkerungsanstieg des oberen Laserniveaus über eine Kette verschiedener Stoßprozesse erreicht, wie in Bild 5.8 dargestellt.

Excimere stellen ideale Kandidaten für durchstimmbare Laserübergänge vom gebundenen angeregten Zustand in den dissoziierenden Grundzustand dar, weil diese gebunden-frei-Übergänge ein kontinuierliches Spektrum haben und weil das untere Laserniveau automatisch durch Dissoziation schnell entleert wird [48].

In einem Excimerlaser wird ein Excimer verwendet, das durch Kombination von Atomen mit abgeschlossener Schale und von solchen mit offener Schale gebildet wird. Es gibt homonukleare (z. B. F_2^* , Ar_2^*) und heteronukleare (z. B. $XeCl$, ArF) Excimere. Das laseraktive Medium wird meist mittels einer Hochspannungsgasentladung gepumpt. Bei einem Fülldruck von üblicherweise 3600 mbar kann keine kontinuierliche Gasentladung aufrechterhalten werden, da nach kurzer Entladungsdauer eine homogene Entladung in eine Funken- oder Bogenentladung übergehen würde. Aus diesem Grund wird der Excimerlaser gepulst betrieben.

Ein wesentliches Kriterium für die Gasentladung ist die Homogenität über die ganze Elektrodenlänge und das rechtzeitige Unterbrechen der Entladung, um Elektrodenabbrand durch Funkenüberschlag zu verhindern. Um die negativen Einflüsse von Gasverunreinigungen auf die Pulsenergie durch Elektrodenabbrand, Dichteinhomogenitäten

und Erwärmung zu vermeiden, wird das Gas in der Laserröhre umgewälzt und gekühlt. Nach einigen 10^7 Laserpulsen ist das Gas aufgrund von chemischen Reaktionen des Halogengases mit dem Wandmaterial und durch Elektrodenabbrand entstehende Reaktionsprodukte weitgehend aufgezehrt, so daß es ausgetauscht werden muß.

Das optisch aktive Medium in einem Excimerlaser ist ein Gasgemisch aus Edelgas, einem Halogen und einem Puffergas. Es besteht die Möglichkeit, anstatt jedes Gas einzeln bereitzustellen, die Benutzung von gebrauchsfertigen Gasmischungen aus Edelgas, Halogen und Puffergas zu verwenden, die gegenüber der Verwendung von Einzelgasen eine Reihe von Vorteilen eröffnen. Der Halogenanteil ist prozentual sehr niedrig, was die Handhabung in Bezug auf Umgang mit Druckminderern und Füllleitungen (Korrosion, Lebenszeit) wesentlich verbessert. Das Mischungsverhältnis ist extrem genau eingestellt und führt zu einer sehr guten Reproduzierbarkeit der Leistungsdaten. Zudem wird weniger Platz benötigt, da das Gasversorgungssystem neben der Gasflasche für das Gemisch nur noch eine weitere Gasflasche mit dem Spülgas benötigt. Als Spülgas wird Helium verwendet. Die Multigas-Version des Excimerlasers COMPex 201 der Firma Lambda Physik, der in dieser Arbeit zum Einsatz kam, kann mit verschiedenen Halogengasen und Edelgasen betrieben werden [48, 49].

Einige Betriebsdaten der Excimerlaser sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Sie emittieren mit verschiedenen Füllgasen jeweils Strahlung mit festgelegten Wellenlängen. Die Leistungsfähigkeit des Excimerlasers hängt natürlich von der Qualität der benutzten Gase ab. Deshalb sind die in Tabelle 5.3 beschriebenen Gasgemische für die Füllung der Laserröhre bis zu einem Gesamtdruck von 3600 hPa vorgeschrieben.

Tabelle 5.2: Daten der Excimere für den Betrieb des Excimerlasers Compex201, Lambda Physik.

Füllgas	Wellenlänge [nm]	max. Energie pro Puls [mJ]	mittlere. Leistung bei 10 Hz [W]	Repetitionsrate [Hz]
ArF	193	400	4	1-10
KrF	248	650	6.5	1-10
	308	400	4	1-10
XeCl				
XeF	351	300	3	1-10

Tabelle 5.3: Partialdrücke der Gasbestandteile in der COMPex 201 Laserröhre.

Gas	Druck[%]	Druck[hPa]
Halogen HCl/H ₂ /He	0.08/0.02/1.57	60
Edelgas Xe	2.78	100
Puffergas Ne	95.55	3440

Der Excimerlaser am IRS, gefüllt mit Xenonchlorid (XeCl), wird als optische Pumpquelle für den Farbstofflaser verwendet. Er hat eine rechteckige Strahlgeometrie in der Dimension 12x25 mm.

Das über Rayleighstrahlung erhaltene Spektrum in Bild 5.9 zeigt die Breitbandemission des COMPex 201 [50]. Die Strahlung des XeCl-Excimerlasers ist auf zwei Linien bei 307.96 nm und 308.21 nm verteilt. Ein mit wellenlängenselektiven Elementen ausgestatteter Laser kann innerhalb dieser zwei Linien abgestimmt werden. Um die Strahlqualität und vor allem die Linienbreite von Standardgeräten zu verbessern, gibt es Excimerlaser, die mit einem wellenlängenselektiven Element ausgestattet sind und dadurch in einem kleinen Wellenlängenbereich durchstimmbare sind. Ein solcher Laser kann auch direkt zur Untersuchung von Molekülen eingesetzt werden, unter der Voraussetzung, daß die Moleküle bei den jeweiligen Betriebswellenlängen des Excimerlasers Absorptionslinien haben (z.B. Stickstoffmonoxid NO bei 193 nm bei Betrieb mit ArF).

Ein Eingabeterminal mit Funktionstasten und LCD-Anzeige dient zur Steuerung des Lasers. Der Laser ist vollständig luftgekühlt. Der elektrische Anschluß ist mit 230 Volt Wechselstromspannung (+10%, -15%, 50/60Hz) und einer Leistungsaufnahme von 2.5 kVA unproblematisch.

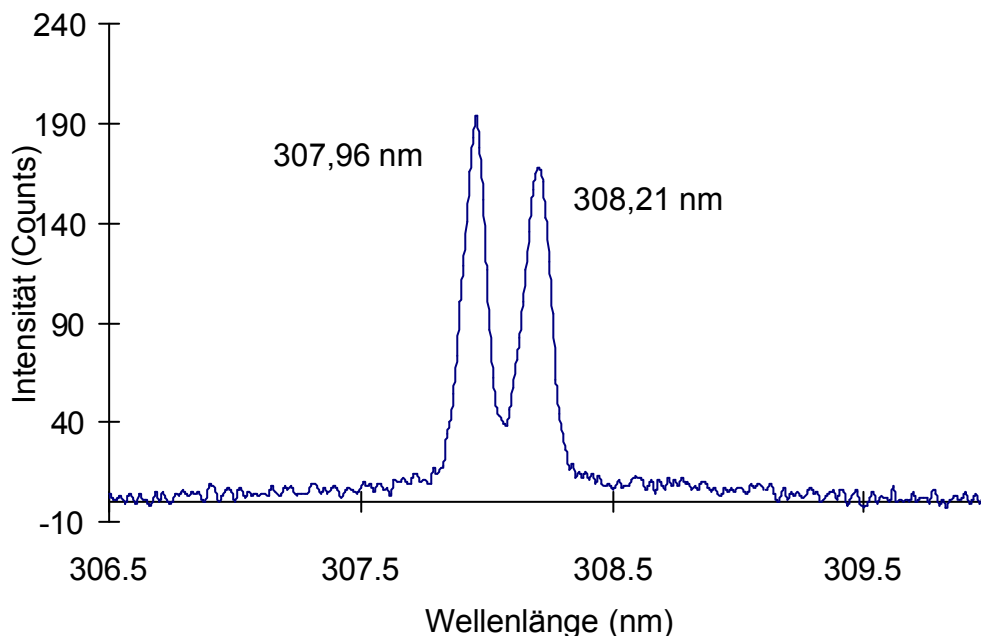


Bild 5.9: Emissionslinien des XeCl-Excimerlasers [50].

Der Farbstofflaser

Im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich sind Farbstofflaser die dominierenden Vertreter durchstimmbarer Laser. Unter Verwendung verschiedener Farbstoffe kann im gesamten Spektralbereich zwischen 300 und 1200 nm Laseroszillation erreicht werden. Als optische Pumpquelle dient wie beschrieben ein gepulster Excimerlaser. Das Grundprinzip des Farbstofflasers lässt sich anhand eines Energie-Termschemas kurz folgendermaßen skizzieren: Durch

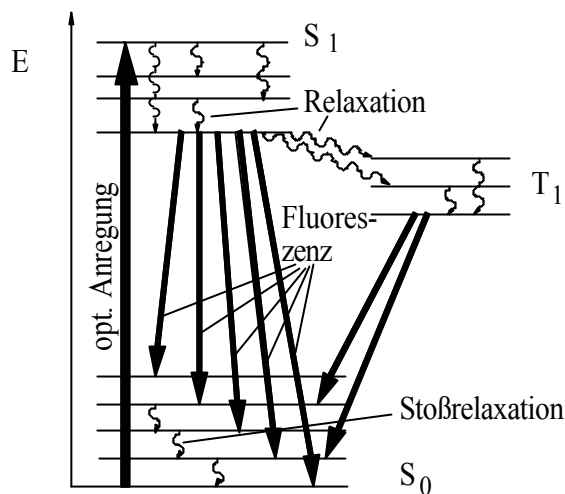


Bild 5.10: Termschema eines Farbstofflasers.

Durch Absorption des Pumplichts werden die in einer Flüssigkeit gelösten Farbstoffmoleküle von thermisch besetzten Rotations-Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes S_0 in höhere Schwingungsniveaus des ersten angeregten Zustandes S_1 gebracht. Von dort gelangen sie durch inelastische Stöße mit den Lösungsmittel-Molekülen in sehr kurzer Zeit (10^{-10} - 10^{-11} s) strahlungslos in das tiefste Schwingungsniveau von S_1 . Von hier können sie entweder durch spontane Emission in die verschiedenen Rotations-Schwingungsniveaus von S_0 übergehen oder durch unerwünschte strahlungslose Übergänge in den tiefer liegenden Zustand T_1 . Durch Zugabe von sogenannten Quenchern kann man diesen unerwünschten Effekt allerdings unterdrücken [37].

Das Laserlicht des Excimerlasers wird über Spiegel, Strahlteiler und Zylinderlinsen in die Farbstoffküvetten fokussiert. Der Farbstoff wird durch das eingestrahlte Laserlicht zur Emission angeregt. Das Verstärkungsprofil überdeckt einen breiten Spektralbereich und kann durch wellenlängenselektierende Elemente auf ein schmales Intervall $\Delta\lambda$ eingeeengt werden. Der Farbstofflaserstrahl der Oszillatorzelle wird durch eine Prismenkombination aufgeweitet, um eine geringere Leistungsdichte zu erhalten, was zur Folge hat, daß das spektrale Auflösungsvermögen erhöht wird. Danach trifft er auf das zur Wellenlängenselektion dienende Gitter. So ergibt sich im Resonator eine Laseroszillation zwischen dem Oszillatormspiegel und dem Gitter. Ein Gitter ist so gestaltet, daß mit geeigneten Farbstoffen der spektrale Bereich von 320-970 nm abgedeckt werden kann.

Zur Erhöhung der Ausgangsleistung wird der Ausgangsstrahl des Laseroszillators durch eine Vorverstärker-Farbstoffküvette (ist Oszillatorzelle, verwendet aber anderes Pumpvolumen) und eine Hauptverstärker-Farbstoffküvette geleitet, die vom gleichen Excimerlaser gepumpt werden.

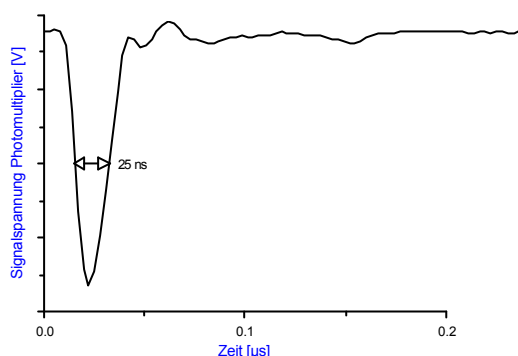


Bild 5.11: Pulslänge des Farbstofflasers mit Excimerlaser als optische Pumpquelle.

Die Pulslänge des excimergepumpten Farbstofflasers von ca. 25 ns wurde durch Messung der Rayleighstrahlung errechnet. Bild 5.11 zeigt den zeitlichen Verlauf der Rayleighstrahlung, aufgenommen mit einem Speicheroszilloskop.

Die Farbstoffe emittieren jeweils in einem vergleichsweise kleinen spektralen Bereich. Um den gesamten spektralen Bereich abdecken zu können, sind eine Vielzahl von Farbstoffen nötig. Einige Farbstoffe, die für die LIF Messungen an für die Simulation des Wiedereintritts in die Erdatmosphäre relevanten Teilchen benötigt werden, sind nachfolgend in Tabelle 5.4 aufgeführt. Es werden jeweils die charakteristischen Werte für den mit XeCl gefüllten Excimerlaser (Emission bei 308 nm) angegeben. Die meisten UV-Farbstoffe werden in Methanol gelöst. Methanol ist einfach zu handhaben und zudem relativ günstig. Die Reinheit des Methanols muß den Spezifikationen des Farbstoffherstellers entsprechen, da das Lösungsmittel die Qualität des Laserstrahls, besonders hinsichtlich der Wellenlänge und der Laserenergie, beeinflusst.

Tabelle 5.4: Charakteristische Werte und Anwendungsmöglichkeiten für Farbstoffe mit einem XeCl-Excimerlaser als optischen Pumpquelle [51].

Farbstoff	Molekül	Emissionsmaximum [nm]	Bandbreite [nm]	Effizienz [%]	Konzentration [g/l]	Stabilität
Stilbene 3	N	425	412-443	9	0.65	-
Coumarin 47	NO O	456	440-484	18	1.60	+
Coumarin 102	SiO	480	460-519	18	2.30	+

Da die Foki der Pumpstrahlen außerhalb der Küvetten liegen müssen, um Beschädigungen durch zu hohe Laserintensitäten zu vermeiden, ist der Strahlquerschnitt des Farbstofflasers trapezförmig. Um eine sehr schmalbandige Laserstrahlung zu erreichen ist der Farbstofflaser mit einem Etalon ausgestattet, das optional zwischen dem Abstimmungsgitter und einem Prisma zur geometrischen Strahlaufweitung eingesetzt werden kann. Damit können kleine spektrale Linienbreiten erreicht werden. Dies ist für Geschwindigkeitsmessungen, d.h. Messungen kleiner Dopplerverschiebungen erforderlich. Die Pulslänge des excimergepumpten Farbstoff-

Falls man den nahen Infrarot (NIR)- und den Infrarotspektralbereich (IR) untersuchen will, muß darauf geachtet werden, daß ein anderes Lösungsmittel verwendet wird, da durch Methanol infolge von Hydroxylgruppen in diesem Bereich Eigenemissionen überlagert werden.

Deshalb wurde für die Kalibrierung der Versuche mit atomarem Sauerstoff und atomarem Stickstoff bei Wellenlängen im NIR, DMSO als Lösungsmittel für den Farbstoff Styryl 9M eingesetzt. DMSO steht für die chemische Verbindung Dimethylsulfoxid. Es ist farb- und geruchslos. Besondere Aufmerksamkeit gilt dem Gefrierpunkt bei 18.54 °C.

Die Frequenzverdopplungseinheit

Der Ausgangsstrahl des Farbstofflasers wird in eine Frequenzverdopplungseinheit (SHG: Second Harmonic Generator) eingekoppelt. Das Kernstück dieser Einheit ist ein nichtlinearer Kristall aus Beta-Bariumborat (BBO), in dem die sogenannte "zweite Harmonische" der eingestrahlten Laserfrequenz erzeugt wird. Fällt Laserlicht, also eine elektromagnetische Welle $E(\omega)$ bestimmter Frequenz und Amplitude, auf einen Kristall, so werden elektrische Dipolmomente induziert. Deren Summe wird als dielektrische Polarisierung $P(E)$ bezeichnet. Die Abhängigkeit der Polarisierung P von der elektrischen Feldstärke E des einfallenden Lichts läßt sich in einer Potenzreihenentwicklung ausdrücken:

$$P(E) = \epsilon_0 \cdot (\chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E^2 + \dots) \quad (5.7)$$

$\chi^{(n)}$ bezeichnet die Suszeptibilität n-ter Ordnung. $\chi^{(2)}$ dient als Maß für die nichtlinearen Rückstellkräfte zweiter Ordnung in einem Kristall. Da die Auslenkung der Elektronen durch die eingestrahlte Feldstärke E nicht harmonisch ist, enthält sie lineare und nichtlineare Anteile höherer Frequenzen, die ihrerseits wieder elektromagnetische Wellen erzeugen, die durch den Kristall propagieren. Betrachtet man das Glied 2. Ordnung in Gl. (5.7) wird deutlich, daß die nichtlineare, induzierte Polarisierung proportional zum Quadrat der einfallenden Feldstärke ist und Licht mit der doppelten Frequenz der einfallenden Lichtwelle erzeugt:

$$P(E(\omega)) = \epsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot E_0^2 \cdot \sin^2(\omega t) = \frac{\epsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot E_0^2}{2} \cdot (1 - \cos(2\omega t)) \quad (5.8)$$

Sind in einem nicht-zentralsymmetrischen Kristall (z.B. BBO) die Suszeptibilität 2. Ordnung $\chi^{(2)}$ und die Feldstärke E des einfallenden Lichtes hinreichend groß, lassen sich die nichtlinearen Anteile zweiter Ordnung von P zur Frequenzverdopplung nutzen. Ein wichtiges Kriterium ist die Phasenabstimmung. Die eingestrahlte elektromagnetische Welle E mit der Frequenz ω breitet sich im Kristall mit der Geschwindigkeit

$$c_1 = \frac{c_0}{n_1(\omega)} \quad (5.9)$$

aus, mit c_0 als Lichtgeschwindigkeit und $n_1(\omega)$ als frequenzabhängigem Brechungsindex des Kristalls. Die Polarisationswelle breitet sich ebenfalls mit c_1 im Kristall aus. Dabei läuft der Anteil, der mit der Grundwelle ω schwingt, mit c_1 durch den Kristall und ist mit der einfallenden Welle in Phase. Die Lichtwelle mit der doppelten Frequenz 2ω , die durch den nichtlinearen Anteil der Polarisation hervorgerufen wird, breitet sich dagegen mit der Phasengeschwindigkeit

$$c_2 = \frac{c_0}{n_2(2\omega)} \quad (5.10)$$

aus. Für normale Dispersion ist der Brechungsindex $n_2 > n_1$, d.h. die Oberwelle mit der Frequenz 2ω und der Geschwindigkeit c_2 und die Polarisationswelle, die sich mit c_1 ausbreitet, geraten mit zunehmender Kristalllänge außer Phase und es kommt durch destruktive Interferenz zur periodischen Auslöschung der Oberwellenintensität.

Um die Intensität des frequenzverdoppelten Lichtes zu erhöhen, werden doppelbrechende Kristalle eingesetzt, wobei man sich gleichzeitig die Dispersion zu nutze macht. In einem doppelbrechenden Kristall hängt der Brechungsindex für das einfallende Licht von dessen Polarisationsrichtung ab. Für den Anteil des Lichtes, der senkrecht zur optischen Achse des Kristalls polarisiert ist, gilt der Brechungsindex n_0 . Für Komponenten, die parallel zur optischen Achse polarisiert sind, ist der Brechungsindex n_x abhängig vom Winkel zwischen optischer Achse und der Polarisationsrichtung. Das Anpassen der Brechungsindizes für die Grundwelle und die zweite Harmonische wird als Phasenabstimmung bezeichnet. Phasenabstimmung ist möglich, indem der Einfallswinkel des Laserlichtes bezüglich der optischen Achse so gewählt wird, daß

$$c_1(\omega) = c_2(2\omega) \text{ bzw. } n_1(\omega) = n_2(2\omega) \quad (5.11)$$

gilt. Dies ist die Phasenabstimmungsbedingung. Die Grundwelle wird dabei als ordentliche Welle bezeichnet. Ist diese „phase-match“ Bedingung erfüllt, bleibt die Phasenbeziehung erhalten und es kommt zu konstruktiver Überlagerung, wobei die Intensität des frequenzverdoppelten Lichts auf Kosten der Energie der Grundwelle proportional zum Quadrat der Lauflänge im Kristall anwächst. In der Realität sind aufgrund von Kristallbaufehlern und der nicht idealen Sinusförmigkeit der Laserwelle etwa 50-60% Konversion erreichbar. Die in der SCANmate UV-Einheit eingesetzten Kristalle sind etwa 4-5 mm lang. Die ganze Einheit erreicht einen Umwandlungsgrad von etwa 13%.

Die Verkippungswinkel des planparallelen BBO-Kristalls und des Kompensators relativ zum einfallenden Lichtstrahl werden von einem Schrittmotor eingestellt. Der Kompensator, eine Quarzplatte gleicher optischer Dichte wie der nichtlineare Kristall, dient dazu, den parallelen Strahlversatz durch den Verdopplungskristall auszugleichen. Die Trennung der Grundwelle von der frequenzverdoppelten Welle erfolgt durch vier Prismen. Aufgrund der unterschiedlichen Brechung von Grundwelle und der ersten Harmonischen können sie durch

einfache Blenden getrennt werden. Die gesamte Anordnung erlaubt ein Durchstimmen des Lasers, also ein Verkippen des Gitters und der Kristalle ohne daß ein Strahlversatz auftritt. Der Laserstrahl, der die SHG-Einheit verläßt, ist zu 90% vertikal und zu 10% horizontal polarisiert.

Mobiler Aufbau des Lasersystems in einem Transportgestell

Die Bedingung, daß das Lasersystem an unterschiedlichen Forschungseinrichtungen verwendet werden kann, machte die Konstruktion eines Transportgestells notwendig. In diesem Transportgestell sollten alle unmittelbar mit den Lasern in Verbindung stehenden Geräte untergebracht werden können. Die Dimensionen und das Gewicht der Laser, der SHG-Einheit, der Farbstoffpumpen und der Vakuumpumpe erlaubten, trotz einiger gebäudebedingten Einschränkungen, einen Laserwagen zu realisieren. Die Höhe des austretenden Laserstrahls ist variabel gestaltet. Die Grundhöhe ist für den Einsatz an der Überschallverbrennungsanlage (ITLR, Universität Stuttgart, [52]) konzipiert und beträgt 1.20 m. Zusätzlich wurde ein Zwischengestell konstruiert, welches eine Aufbauhöhe von 1.60 m für eine Untersuchung am PWK ermöglicht. Dazu ist die Pumpstrahleinkopplung und deren Abschirmung durch ein Teleskoprohr variabel ausgelegt. Bei der Pumpstrahleinkopplung mußte außerdem darauf geachtet werden, daß ausreichend Platz für die Profildrehung des Excimerlaserstrahls vorhanden war. Der Laserwagen muß ein Gewicht von circa 420 kg tragen können. Es wurden entsprechende Weichgummirollen adaptiert, damit Stöße beim Transport gedämpft werden können. Im Laserbetrieb steht der Wagen auf Füßen, welche direkt mit dem Gestell verbunden sind. Der Excimerlaser steht in der unteren Plattform zusammen mit der Vakuumpumpe und der Farbstoffpumpe für den Hauptverstärkerkreislauf. Die obere Plattform ist Drei-Punkt gelagert und dient zur horizontalen Ausrichtung der Ebene, auf der der Farbstofflaser und die Frequenzverdopplungseinheit aufgestellt sind. Um optische Komponenten am Strahlaustritt des Farbstofflasers aufbauen zu können, wurde an der oberen Plattform ein optischer Tisch mit den Maßen 45x60 cm² eingebaut. Die Lasergase sind in einem eigenen Gaswagen untergebracht.

5.4.2. Die Datenerfassung und Datenverarbeitung

Für die Fluoreszenzmessungen ist der empfindliche Nachweis von Signalphotonen und die genaue Messung der Signalintensität von entscheidender Bedeutung. In dieser Arbeit wurden für Punktmessungen Sekundärelektronenvervielfacher (Photomultiplier, PMT) und für flächige Messungen eine intensitätsverstärkte CCD-Kamera verwendet (CCD-„charged coupled device“).

Der Photomultiplier

Der PMT ist ein photosensitiver Detektor, der aus einer Photokathode, Dynoden und einer Anode besteht. Wenn Photonen auf die Photokathode auftreffen, emittiert sie entsprechend Elektronen. Durch ein elektrisches Feld werden diese Photoelektronen auf eine Elektrode (Dynode) hin beschleunigt. Dort erzeugt jedes auftreffende Photoelektron durch den Prozess der sekundären Emission ein weiteres Photoelektron. Durch Hintereinanderschaltung mehrerer Dynoden kann man eine Elektronenlawine erzeugen, die schließlich auf die Anode auftrifft.

Der Detektor muß für den Wellenlängenbereich geeignet sein, d.h. seine spektrale Empfindlichkeitskurve $\eta(\lambda)$ [A/W] muß bekannt sein, um die auf die Detektorfläche auftreffende Strahlungsleistung P durch die Stromänderung Δi errechnen zu können. Es gilt [53]:

$$h(I) = \frac{\Delta i}{P} \quad (5.12)$$

Das Eigenrauschen des Photomultipliers, hervorgerufen durch Dunkelstrom darf keine signifikante Rolle spielen. Der Dunkelstrom ist definiert als der Strom der fließt, obwohl der PMT in völliger Dunkelheit betrieben wird und sein Wert ist abhängig von der angelegten Spannung und der Betriebstemperatur. Bei starken Strahlungsleistungen muß zudem sichergestellt sein, daß der PMT im verwendeten Strahlungsbereich lineares Verhalten aufweist. Es muß ein linearer Zusammenhang zwischen der auftreffenden Strahlungsleistung und dem ausgegebenen Signal bestehen.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist das Zeitverhalten des Detektors. Für die Messung gepulster Signale, wie sie die Fluoreszenzmessungen darstellen, muß gewährleistet sein, daß der PMT ein Anodensignal mit der gleichen Kurvenform ausgibt. Diese Eigenschaft ist abhängig von der Anstiegszeit der Anode und der Durchgangszeit der Elektronen.

Tabelle 5.5: Gerätespezifische Daten der verwendeten Photomultiplier.

Photomultiplier	R955	R7057	R5070	R636-10
Wellenlängenbereich [nm]	160-900	160-650	300-900	185-930
Verstärkungsfaktor [-]	$1.0 \cdot 10^7$	$5.0 \cdot 10^6$	$4.3 \cdot 10^5$	$4.5 \cdot 10^5$
Anstiegszeit [ns]	2.2	1.7	2.0	2.0
Elektronen Durchgangszeit [ns]	22	16	19	20
Typischer Dunkelstrom [nA]	2	10	3	0.1
Betriebsspannung [V]	-200 bis -1200	1200-2500	1250	1250
Verwendungszweck	Universalgerät	NO SiO	O N	O N

Für Fluoreszenzmessungen werden drei Ansprüche an den PMT gestellt. Zum einen ist die schnelle Anstiegs- und Durchgangszeit ein entscheidendes Kriterium. Ebenso wird ein hoher Stromverstärkungsfaktor verlangt, da relativ wenig Fluoreszenzphotonen auf der Photokathode auftreffen. Die Anwendung am PWK erfordert, wie bereits erwähnt, ein weiteres Kriterium: Die Gewährleistung des linearen Verhaltens. Da die Hintergrundstrahlung, d.h. die Eigenemission des Plasmas schon relativ hoch ist und diese durch Interferenzfilter nur bis zu einer bestimmten Größenordnung blockiert werden kann, muß der PMT noch in der Lage sein, das zusätzlich auftreffende Fluoreszenzsignal linear zu verarbeiten.

Die beschafften Modelle für Experimente am PWK werden in Tabelle 5.5 mit ihren typischen Eigenschaften vorgestellt. Beim PMT R636-10 kann ein Meßfenster durch das Anlegen einer Beschleunigungsspannung an die Photokathode geschaffen werden. Dies bietet den Vorteil, daß der PMT nur während des Zeitraums der Signalerzeugung die Photoelektronen auf die Anode treffen läßt und somit besteht eine geringere Gefahr der Sättigung der Anode.

Besonders zu beachten ist die Verschaltung des PMT. Für die Detektion von Lichtpulsen mit schnellen Anstiegs- und Abklingzeiten wird ein Koaxialkabel mit 50 Ohm Impedanz benutzt, um die Signalleitung vom PMT zum nachfolgenden Vorverstärker zu gestalten. Um das Pulssignal unverfälscht zu übertragen und zu empfangen muß es mit einem Widerstand in Übereinstimmung mit der Impedanz des BNC-Kabels abgeschlossen werden, so daß der Spannungsreflexionskoeffizient Γ_1 null wird, gemäß [54]:

$$\Gamma_1 = \frac{Z_l - Z_c}{Z_l + Z_c} = 0 \quad (5.13)$$

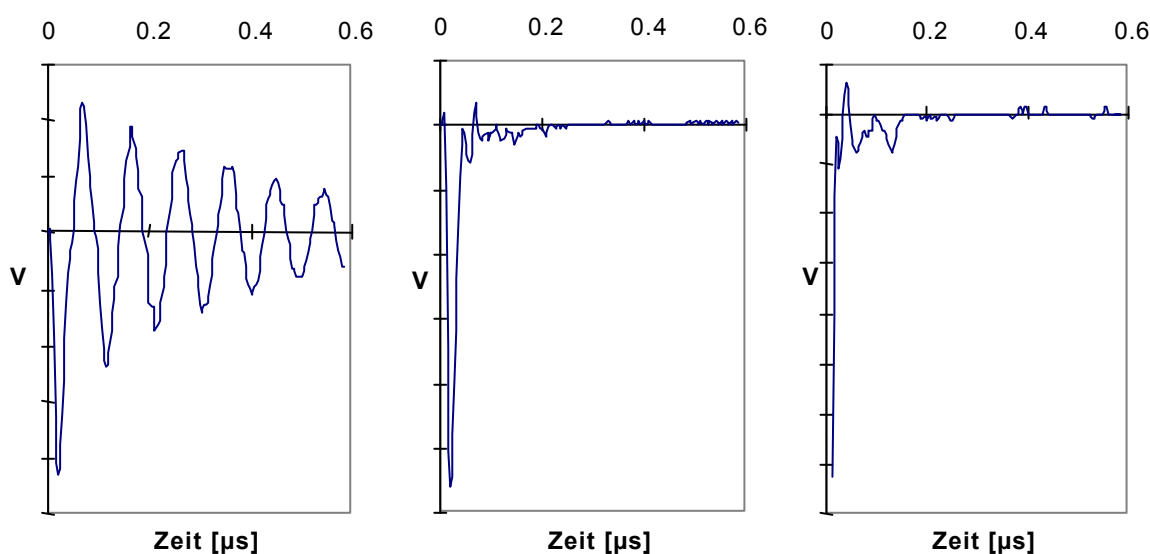
Dies ermöglicht die Reduzierung einer Schwingung zwischen dem PMT-Schwingkreis und dem angeschlossenen elektronischen Signalverarbeiter, bekannt unter der Bezeichnung "ringing effect".

Wenn die Signalleitung nicht mit der richtigen Impedanz abgeschlossen wird, kann die Energie im Signal nicht vollständig dissipiert werden und sie wird teilweise reflektiert. Wenn auf Seiten des PMTs kein passender Widerstand angebracht ist, wird er als offenes Ende interpretiert und das Signal wird von der Anode wieder zurückreflektiert. Das reflektierte Signal wird als Puls mit kleinerer Signalstärke nach dem eigentlichen Signalpuls gemessen, mit einem zeitlichen Versatz, der der Zeit entspricht, die das Signal benötigt, um den Weg im Kabel zurückzulegen. Dieser Vorgang wiederholt sich bis die Energie eines Lichtpulses vollständig dissipiert ist.

Als Folge sieht man auf einem Oszilloskop die auftretende gedämpfte Schwingung. Dazu entsteht zusätzlich eine Frequenzabhängigkeit und eine starke Abhängigkeit der verwendeten Kabellänge. Um dieses Problem zu vermeiden, wäre es die beste Lösung wenn beide Enden des BNC-Kabels, d.h. sowohl am PMT als auch am Vorverstärker, mit einem 50 Ohm

Widerstand terminiert werden. Dies würde aber auch nur die halbe Signalhöhe, im Vergleich mit nur einem Widerstand, zur weiteren Signalverarbeitung zulassen. Wenn ein kurzes Kabel zur Signalleitung verwendet wird, kann nach ausreichender Untersuchung, d.h. wenn sichergestellt werden kann, daß die Signalform nicht gestört wird, auf den Widerstand am PMT verzichtet werden. Entsprechende Untersuchungen wurden mit dem PMT R955 durchgeführt. In Bild a.) von Bild 5.12 wird die gedämpfte Schwingung gezeigt.

Bei Verwendung von zwei Terminatoren wird die Messung unabhängig von der Kabellänge und erzeugt überdies das sauberste Signal. Allerdings wird auch, wie erwähnt, die Signalstärke halbiert, was zu einem signifikanten Nachteil bei einer Messung von Molekülen mit niedriger Konzentration führt. Deshalb wurde die Variante verwendet, die in Bild c.) von Bild 5.12 gezeigt ist. Unter der Voraussetzung, daß eine kurze Kabelleitung vom PMT zu einem schnellen Vorverstärker, und ein $50\ \Omega$ -Terminator am Kabelende (Terminierung am Signalausgang des Boxcars) verwendet wird, kann der Widerstand am Kabelanfang entfernt werden und man erhält eine unverfälschte Signalübertragung. BNC Kabel können bis zu einer Spannung von 500 V und einer Signalfrequenz von 0 bis 4 GHz verwendet werden.



- a.) Ohne Terminator an Kabelanfang und Kabelende, Kabellänge 4.5 m („ringing“).
- b.) Mit Terminator an Kabelanfang und Kabelende, Kabellänge 4.5 m
- c.) Ohne Terminator an Kabelanfang und mit am Kabelende, Kabellänge 0.45 m.

Bild 5.12: Untersuchung der Signalleitung eines Lichtpulses.

Der Zeitfenster-Generator und Zeitfenster-Integrator (Boxcar)

In Experimenten, in denen das Signal zu Rauschverhältnis sehr klein ist oder das Signal nur innerhalb einer bestimmten Zeit auftritt, ist es notwendig, daß das Signal über einem zeitlich definierten Meßfenster integriert und möglicherweise über mehrere Pulse gemittelt wird. Diese Aufgaben werden durch den Einsatz eines sogenannten Boxcars erfüllt. Ein Boxcar besteht aus einem Zeitfenster-Generator und einem Zeitfenster-Integrator. Das Zeitfenster kann über eine Rampenspannung oder manuell eingestellt und in zeitlichen Bezug auf ein Triggersignal gesetzt werden. Dem Boxcar ist ein schneller Vorverstärker vorgeschaltet, der Verstärkungen vom Faktor 5, 25 und 125 liefern kann. Er wird notwendig, wenn das zu erwartende Signal zu schwach ist, um vom Boxcar identifiziert werden zu können. Er zeichnet sich aus durch eine schnelle Anstiegszeit und geringes Rauschen. Die Daten werden über ein Computer Interface Modul an den Auswertecomputer über „General Purpose Interface Bus“, kurz GPIB, übergeben.

Das eigentliche Fluoreszenzsignal S [W], das auf die Photokathode auftrifft, wird aus dem aufgenommenen Wert U_{PC} [V], der an den Computer zur weiteren Verarbeitung übergeben wird, folgendermaßen berechnet:

$$S = \frac{U_{PC} \cdot k}{5^i \cdot 50 \cdot QE \cdot m \cdot K} \quad (5.14)$$

mit $k/50$ [Ω] als Faktor der Anzahl der Terminierungswiderstände, K als Größe der Einstellung der Sensitivität am Boxcar, i als Anzahl der verwendeten Verstärkerstufen, QE [A/W] als Quanteneffizienz der Photokathode des PMTs, abhängig von der Wellenlänge, μ als Verstärkungsfaktor für den PMT. Mit der Einstellung der Sensitivität lassen sich Verstärkungen vom Faktor 1 (1 V/1 V) bis zum Faktor 200 (1 V Ausgabespannung für 5 mV Eingangsspannung) erreichen. Bei der Einstellung der Sensitivität und der Anzahl der Mittelungen muß folgendes beachtet werden: Die Sensitivität muß so eingestellt sein, daß der Wert am Average Output zwischen ± 5 -10 V beträgt. Dies ist notwendig, um die Genauigkeit der Experimente nicht zu verschlechtern, da sich der Fehler der Spannungsangabe immer von $<1\%$ des maximalen Ausschlag von ± 10.24 V berechnet. Auch für die Übermittlung des Average Outputs zum Computer Interface SR245 ist dies notwendig. Das Computer Interface hat eine Speichertiefe von 13 bit, d.h. der maximale Meßbereich von ± 10.24 V (20.48 V) wird in 8192 Stufen unterteilt. Dies führt zu einer minimalen Auflösung von 2.5 mV. Der Fehler wird also geräteabhängig umso kleiner, je größer das übermittelte Signal ist. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich dadurch, daß für jede neue Einstellung am Boxcar der Analog Output durch den Input Offset Drehschalter neu genullt werden muß. Bei Einstellung der Samplerate ist zu beachten, daß der Mittelwert aus den letzten Werten gleitend berechnet wird. Schwierigkeiten ergeben sich, wenn man ein Anregungsspektrum über viele Werte mitteln will. Anschaulich wird dies an einem Beispiel bei Mittelung über 300 Werte. Nach

Aufnahme von 300 Meßwerten hat der Wert am Analog Output erst 67% der eigentlichen Signalhöhe erreicht. Zudem muß softwareseitig bei jeder neuen Mittelung der Analog Output Port auf null zurückgesetzt werden, um zu vermeiden, daß ein Signal vorgetäuscht wird, obwohl es schon abgeklungen ist. Eine Überprüfung der Funktionsweise des Boxcars hat ergeben, daß die Spannung am Average Output bei einer Samplerateeinstellung über 30 Meßwerte reproduzierbar (auch vom Hersteller) um circa 6% bis 64% von der erwarteten Spannung abweicht, je nach eingestellter Sensitivität und Wiederholungsrate. Falls das Boxcar als Mastertrigger verwendet wird, sollte darauf geachtet werden, daß am externen Triggereingang kein Trigger anliegt, da sonst der interne Trigger vom externen Trigger überschrieben wird.

Aufgrund der oben beschriebenen Unsicherheiten einer gerätemässigen Mittelung der Messwerte, wurde der Messaufbau und das Messprogramm auf Einzelpulsmessungen ausgelegt. Dies ermöglicht eine fehlerfreie Aufnahme der Messwerte und auch eine fehlerfreie Normierung des Fluoreszenzsignals mit der Einzelpulslaserenergie. Bei der Messdatenaufnahme von mehr als hundert Werten an einer Wellenlänge, muss die time-out Einstellung der GPIB- Schnittstelle angepasst werden, um keine Fehlmessung zu erhalten.

Die intensitätsverstärkte CCD-Kamera

Das Kamerasystem Photometrics IMAX-512G1 besteht aus einem Bildverstärker, der mit Lichtwellenleitern an das CCD-Pixelfeld gekoppelt ist. Das System wird von einem Kamera-kontrollgerät und einem digitalen Verzögerungs-/Puls-Generator (Stanford Research Systems DG535) gesteuert. Die Kamera besitzt ein CCD-Feld mit 512x512 Bildpunkten mit der Größe eines Bildpunktes von 19x19 µm. Sie hat eine 14 bit Auflösung bei einer Ausleserate von 1 MHz und 16 bit bei einer Ausleserate von 100 KHz. Der detektierbare spektrale Bereich umfaßt Wellenlängen von 200-900 nm. Der Intensitätsverstärker besteht aus einer Photokathode, einer MCP-Einheit (microchannel plate) und einem Phosphorschirm. Wenn ein Photon auf der Photokathode auftrifft, wird ein Photoelektron ausgelöst. Das Photoelektron wird zu der MCP-Einheit beschleunigt, wo es in einen Kanal eintritt. Bei einem Auftreffen des Photoelektrons auf die MCP-Wand wird ein zweites Photoelektron ausgelöst, so daß wie bei einem Photomultiplier eine Elektronenlawine generiert wird. Diese Elektronenlawine trifft nach dem MCP auf einen Phosphorschirm, der die kinetische Energie der Elektronenlawine in sichtbare Phosphorphotonen umwandelt. Die Phosphorphotonen werden mit Lichtwellenleiter zu den CCD-Pixeln geführt. Durch Anlegen unterschiedlicher Beschleunigungsspannungen an den Intensitätsverstärker können unterschiedliche Verstärkungen erreicht werden. Die Möglichkeit ein zeitliches Meßfenster zu einem bestimmten Zeitpunkt relativ zu einem Laserpuls zu setzen wird durch das Anlegen einer Spannung an die Photokathode erreicht. Dieses Zeitfenster kann bis zu 2 ns klein sein und ist in 1 ns Schritten verstellbar. Als zusätzliche Option bei Messungen im UV-Spektralbereich wird die MCP-Einheit ebenfalls zu

bestimmten Zeiten mit Spannung beaufschlagt. Damit läßt sich ein hohes UV-Untergrundsignal um zwei Zehnerpotenzen besser unterdrücken, als wenn die Spannung am MCP konstant anliegt. Die Kamera wird thermoelektrisch bis -25°C gekühlt um den Dunkelstrom, d.h das Rauschen zu reduzieren. Zur Datenaufnahme steht ein Programm (Winview 32 bit Imaging Software) zur Verfügung. Die Zuordnung der Bilder von der Kamera zu den Plasmawindkanalbedingungen und zur Oberflächentemperatur der Probe wurde durch ein Programm unter Labview erreicht. Dieses Programm liest über das Computerinterface des Boxcars die Laserpulsenergie aus und erhält von der Messdatenerfassungsanlage des Plasmawindkanals über die serielle Schnittstelle, Daten über Versuchsdauer, Betriebsstrom und Oberflächentemperatur des getesteten Materials.

Die Datenerfassung

Aufgrund der flexiblen Anwendungsmöglichkeiten der graphischen Programmieroberfläche von LABVIEW und der Fähigkeit verschiedene Meßgeräte durch virtuelle Instrumente leicht in einem Programm integrieren zu können, sind mehrere Programme unter LABVIEW erstellt worden. Der große Vorteil der einfachen Handhabung, Programmierung und Gestaltung wird ergänzt durch die Variabilität der Auswahl verschiedener Schnittstellen zur Gerätesteuerung oder zum Datenaustausch. Aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen von einzelnen Meßprozeduren sind in diesem Zusammenhang vier verschiedene Datenerfassungsprogramme erstellt worden. In all diesen Programmen ist die Steuerung der benötigten Geräte wie z. B. den Monochromatoren, dem Farbstofflaser, dem Speicheroszilloskop, dem Laserenergiemeßgerät und dem Boxcar über verschiedene Schnittstellen eingeschlossen.

Die Fluoreszenzmessungen stellen besondere Ansprüche an das Timing und die Synchronisation der einzelnen Geräte. Das zu messende Fluoreszenzsignal erstreckt sich zeitlich über die Dauer des Laserpulses. Das verwendete Lasersystem liefert eine Pulsdauer von 25 Nanosekunden. Damit wird klar, daß die Synchronisation der Auslösepulse für das Lasersystem und für die Datenerfassungen substantiell wichtig ist. Mit den in LABVIEW erstellten Programmen ist es möglich, simultan 8 analoge und 2 digitale Kanäle des Boxcars und den Speicher des Oszilloskops auszulesen, und darüber hinaus über Triggersignale das

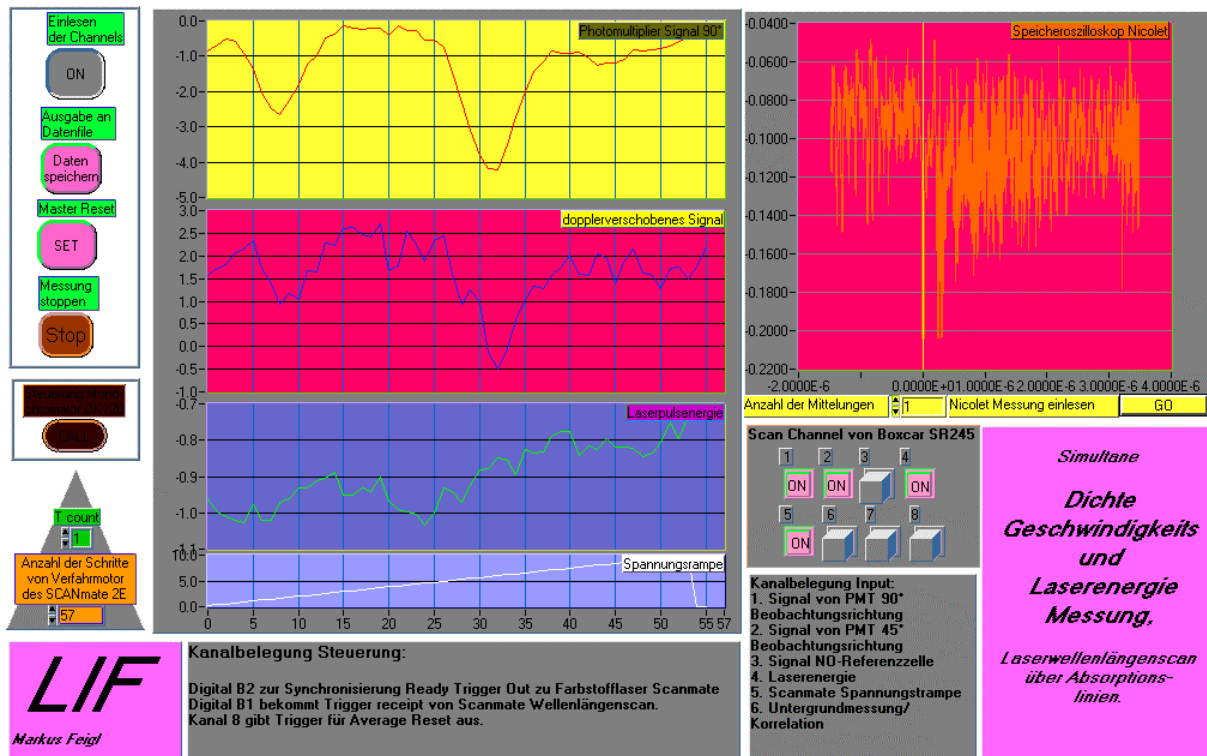


Bild 5.13: Panel-Oberfläche zur simultanen Messung mehrerer Größen mit der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz.

Lasersystem, die Datenerfassung und einen Monochromator zu steuern. Die Oberfläche des Programms ist so gestaltet, daß alle wichtigen Parameter für jede Messung einzeln eingestellt werden können. Die wichtigen Meßgrößen werden visuell in *wavecharts* dargestellt und erlauben die augenblickliche Kontrolle der Meßergebnisse. In der linken Hälfte sind die Programmsteuerungselemente angeordnet. Diese Elemente ermöglichen verschiedene Aktionen, wie z.B. den Start des Datentransfers oder das Abspeichern in ein Datenfile. In Bild 5.13 sind aufgenommene Meßsignale zu sehen. In der obersten Grafik werden Absorptionslinien von Siliziummonoxid in Abhängigkeit von einer Spannungsrampe (unterste Grafik, zur Steuerung der Absorptionswellenlänge) gezeigt. Die Hintergrundstrahlung oder ein Signal eines zweiten Photomultipliers (z. B. Fluoreszenz aus NO- Zelle) wird ebenso erfaßt wie die relative Laserpulsenergie (3. Grafik von oben) und Daten des Speicheroszilloskops (rechte Grafik).

5.5 Der Versuchsaufbau

Der Aufbau einer Versuchseinrichtung mit LIF wird beispielhaft in Bild 5.14 gezeigt. LIF ist wie beschrieben ein ortsauflösendes Meßverfahren. Dabei können Punktmessungen oder zwei-dimensionale Messungen durchgeführt werden. Bei Punktmessungen wird der Laserstrahl auf die Plasmastrahlachse im PWK fokussiert. Das Fluoreszenzsignal wird unter 90° des einfallenden Laserstrahls und unter 90° der Plasmastrahlachse detektiert. Dies gewährleistet das kleinste Beobachtungsvolumen und eine annähernd dopplerverschiebungsfreie Aufnahme der Signale.

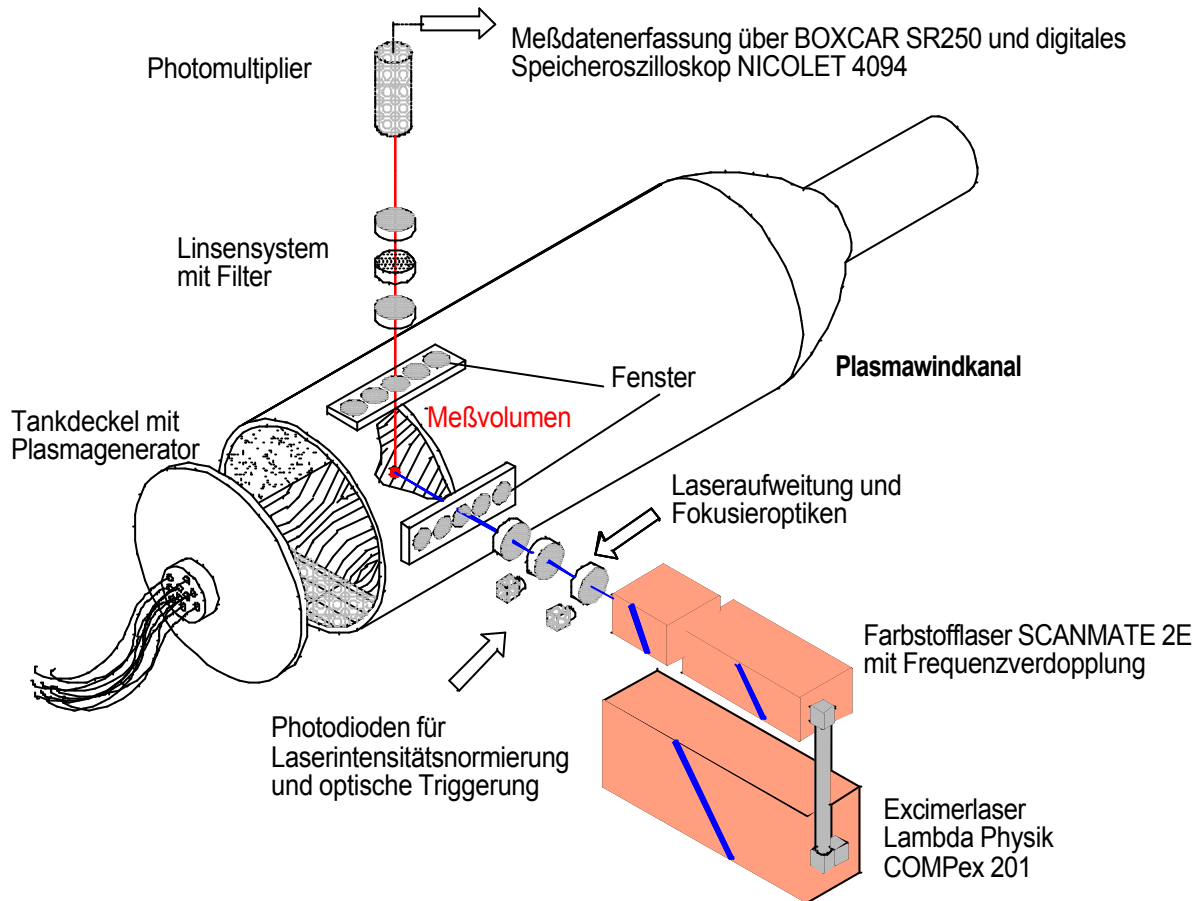


Bild 5.14: Experimenteller Aufbau am Plasmawindkanal.

Das Fluoreszenzsignal wird mit zwei plankonvexen Linsen abgebildet. Der Fokus der ersten Linse mit der Brennweite $f=1300$ mm liegt im gewünschten Beobachtungsvolumen und parallelisiert die Fluoreszenzstrahlen. Die zweite Linse mit der Brennweite $f=300$ mm bildet diese Fluoreszenzstrahlen auf eine Blende oder auf einen Spalt ab. Die Größe der Blende legt die Größe des Beobachtungsvolumen fest. Hinter der Blende ist der Photomultiplier angeordnet. Das Signal des PMT wird an ein Gated Boxcar Averager zur Datenerfassung weitergegeben. Wahlweise kann der Aufbau durch den synchronen Triggerausgang (Trigger=Auslösepuls) am Excimerlaser oder durch einen optischen Trigger synchronisiert werden. Bei zweidimensionalen Messungen, der planaren laserinduzierten Fluoreszenz (PLIF), wird der Laserstrahl mit Hilfe von Zylinderlinsen (Brechung in nur einer Ebene) in ein Laserlichtblatt geformt und die Fluoreszenz wird mit einer intensitätsverstärkten CCD (Charged Coupled Device)-Feld Kamera aufgenommen. Der Laserstrahl wird durch eine plankonkave Zylinderlinse mit einer Brennweite von $f=-15$ mm in einer Ebene aufgeweitet. In einem Abstand von 108 mm parallelisiert eine plankonvexe Zylinderlinse mit der Brennweite $f=150$ mm in Verbindung mit einer sphärischen plankonvexen Linse mit einer Brennweite von $f=1000$ mm die Laserstrahlen in dieser Ebene. Zudem fokussiert die sphärische Linse das Laserlichtblatt in der anderen Ebene, so daß die Laserschicht im Detektionsvolumen eine Dicke von $200 \mu\text{m}$ hat.

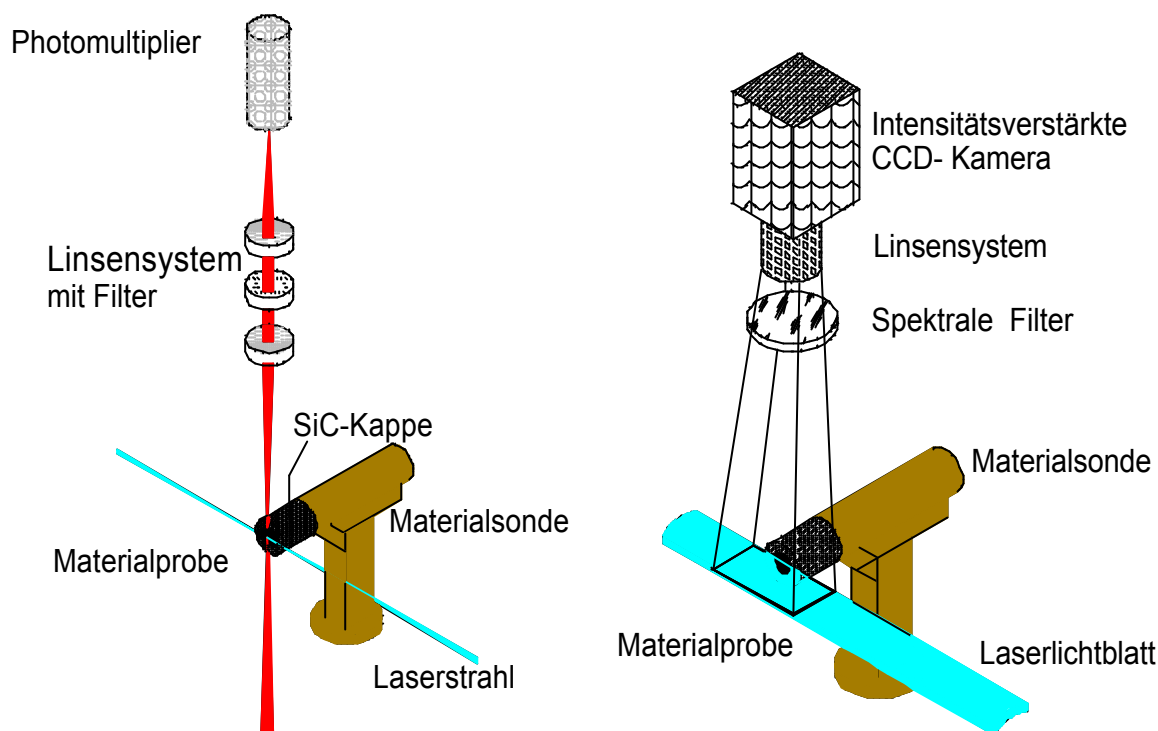


Bild 5.15: Prinzip der Laseranregungs- und Detektionsrichtung für Punkt- und zwei-dimensionale Messungen.

Die Fluoreszenzstrahlung wird von einem Objektiv aus UV-Achromaten mit einer Brennweite von 300 mm und einer Blendenzahl von $f/5$ auf die Photokathode der ICCD-Kamera abgebildet. Das UV-Objektiv ist für einen Arbeitsabstand von 1.3 bis 1.4 m optimiert und hat einen Abbildungsmaßstab von 3:1.

Das Fluoreszenzlicht wurde in allen Fällen mit Interferenzfiltern oder Farbglasfiltern (Solar Blind Filter für NO) von der Eigenemission des Plasmas getrennt. Interferenzfilter werden zur selektiven Transmission eines schmalen Spektralbereichs benutzt, wobei die zu beiden Seiten angrenzenden Wellenlängenbereiche entweder reflektiert oder absorbiert werden.

Die Tabelle 5.6 gibt einen Überblick über die jeweils verwendeten Filter. Die Trennung der Fluoreszenzwellenlänge von der Laserwellenlänge stellt bei der Untersuchung von O und N aufgrund des spektralen Abstands kein Problem dar. Bei Messungen an NO und SiO ist das spektrale Fenster auf bestimmte Schwingungsbanden zugeschnitten. Es muß darauf geachtet werden, daß kein Laserstreulicht auf den Filter fällt, da durch den geringen spektralen Abstand und der dadurch geringen Blockung der Laserwellenlänge ein Fehler in der Messung entstehen kann.

Tabell 5.6: Verwendete Filter für die Experimente mit LIF.

Untersuchung an	Bezeichnung	Zentrale Wellenlänge	Halbwertsbreite	Maximale Transmission
O	Andover Corporation 850FS20-50	851.8 nm	18.8 nm	60 %
N	Andover Corporation 870FS10-50	872.3 nm	10 nm	64 %
NO	Acton Research Corporation 250-W-2D	248.8 nm	86.5 nm	49.8 %
	Laser Components LCSB- 300-F Solar Blind Filter	300 nm	75 nm	68.56 %
SiO	Andover Corporation 260FS10-50	260.9 nm	10.3 nm	19 %

Die Detektion des Fluoreszenzsignals muß durch eine Aufnahme der Untergrundstrahlung begleitet werden, da das Turbulenzverhalten des Plasmastrahls Plasmaintensitätsschwankungen am Beobachtungsort verursacht. Bei den Punktuntersuchungen mit dem Photomultiplier wird deshalb neben dem zeitlichen Fenster zur Erfassung der Fluoreszenzstrahlung, ein zeitliches Fenster mit der gleichen Öffnungszeit in einem Abstand von 200 ns vor das eigentliche Signal gelegt. So kann das Fluoreszenzsignal mit der Untergrundstrahlung korreliert werden.

Bei den planaren Untersuchungen mit der ICCD-Kamera wurde nacheinander ein Fluoreszenzbild und ein Untergrundstrahlungsbild aufgenommen. Die spontane Emission ändert sich beim Übergang von der passiven zur aktiven Oxidation sehr schnell, da angeregte Teilchen aus dem Material ausgeschieden werden und die durch ihre Eigenstrahlung das Untergrundsignal erhöhen. Da die Bildaufnahmegeschwindigkeit durch die Kamera beschränkt ist, konnten pro Sekunde maximal 3 Aufnahmen getätigt werden. Deshalb wurden die Untergrundbilder vor und nach einer Fluoreszenzaufnahme arithmetisch gemittelt und zur Korrektur herangezogen.

Die Intensitätsverteilung in der Laserlichtschicht erzeugt unterschiedlich starke Fluoreszenzsignale und sie muß ebenfalls in die Korrektur miteinbezogen werden. Als Korrektur der Intensitätsverteilung im Laserlichtblatt wurde die Aufnahme der Rayleighstrahlung in Luft bei Umgebungsdruck verwendet. Da über die gesamte detektierte Fläche der Einfluß von Mie-Streuung, also der Streuung des Laserlichts an Teilchen, eine flächige Korrektur nicht zuläßt, wurde eine Pixelreihe mit einem ungestörten Rayleigh-Intensitätsprofil aus dem Bild

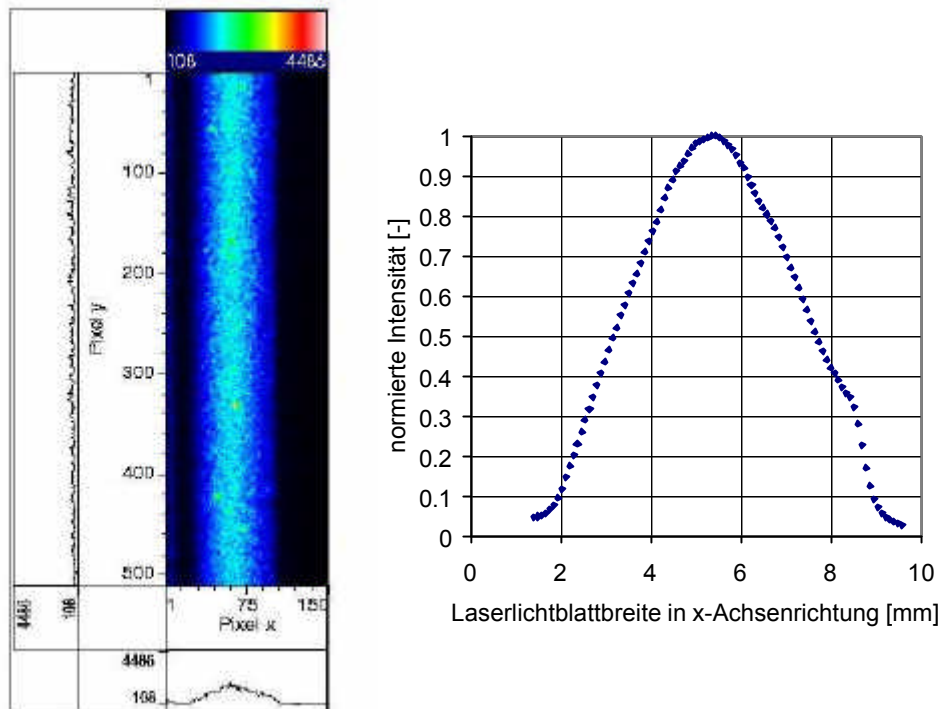


Bild 5.16: Gemessene Rayleighstreuung und extrahiertes Laserintensitätsprofil.

extrahiert. Die Signalstärken von Rayleighstreuung in Umgebungsdruck von 105 hPa war in etwa in der gleichen Größenordnung wie das Fluoreszenzsignal von SiO. Vor jedem Versuch wurden 20 Bilder der Rayleighstreuung des Laserstrahls bei Umgebungsdruck aufgenommen. Bei der Mittelung dieser Rayleighprofile wurde jede Spalte von 20 aufgenommenen Bildern verwendet, so daß eine Gesamtzahl von 3000 Datenreihen an der Mittelwertbildung beteiligt war. Aus diesen 20 Bildern wurde ein mittleres Laserintensitätsprofil erstellt, wie es in Bild 5.16 zu sehen ist. Dieses Profil wurde mit der jeweils für jedes Bild aufgenommenen Laserpulsenergie normiert. Alle Pixelreihen des Fluoreszenzbilds wurden dann durch dieses normierte Profil dividiert, da das Fluoreszenzsignal proportional zur Laserenergie ist. Zur Automatisierung dieser Prozedur ist ein umfangreiches Auswerteprogramm unter Labview erstellt worden.

Das Intensitätsprofil des geformten Laserlichtblatts wurde statistisch untersucht, um Fehler durch Schwankungen in der Intensitätsverteilung im Laserlichtblatt zu erkennen. Mit dem Einsatz des Laserstrahlprofilanalysegeräts Spiricon LBA400 PC wurde der Verlauf des Profils durch das Beobachtungsvolumen im Plasmawindkanal untersucht. Ein Strahlteiler reflektierte circa 4% des Laserstrahls auf eine lichtempfindliche Feldkamera (CCD-Kamera). Um die auftreffende Laserlichtintensität an den Messbereich der Kamera anzupassen, wurden verschiedene UV- durchlässige Graufilter in den Strahlengang eingebracht. An 13 Meßpunkten in Richtung des Laserstrahls wurden die Intensitätsverteilungen im Laserlichtblatt untersucht. Die Unterteilung der Punkte erfolgte in Abständen von 10mm von

0 bis 50 bzw. -50 mm, wobei die Probenmitte und Plasmastrahlachse durch 0 mm gekennzeichnet ist. Zusätzlich wurden noch Meßpunkte bei 100 und -100 mm gesetzt.

Das Laserstrahlanalysegerät wurde auf dem Koordinatentisch des Plasmawindkanals aufgebaut und entsprechend der Schrittweiten in y-Achsenrichtung verfahren. An jedem Meßpunkt sind vier Messungen durchgeführt worden. Aus diesen vier Messungen wurden die Mittelwerte gebildet und die dazugehörigen Standardabweichungen bestimmt. Im Bild 5.17 sind die gemittelten Laserenergieprofile für alle Meßpunkte zu erkennen. Das Profil verläuft im Beobachtungsvolumen von $y=-10$ mm bis $y=10$ mm konstant.

Neben dem Profil in x-Achsenrichtung, d.h. entlang der Plasmastrahlachse, ist die Untersuchung der Dicke des Laserlichtblattes erforderlich. Für die Analyse des Dickenprofils in z-Richtung wurde von jedem Intensitätsprofil bei fünf festgelegten Punkten entlang der x-Achse die Halbwertsbreite bestimmt. Die fünf Halbwertsbreiten wurden gemittelt und die dazugehörigen Abweichungen innerhalb des Profils als Fehlerindikatoren verwendet. Zusätzlich ist die prozentuale Abweichung von jedem Meßpunkt vom Gesamtmittelwert errechnet worden. Man erkennt in Bild 5.18, daß die mittlere Halbwertsbreite in z-Richtung $198 \mu\text{m}$ beträgt. Die mittlere prozentuale Abweichung liegt bei 4.22%. Die Fehlerindikatorbalken sind für die meisten Meßpunkte sehr klein.

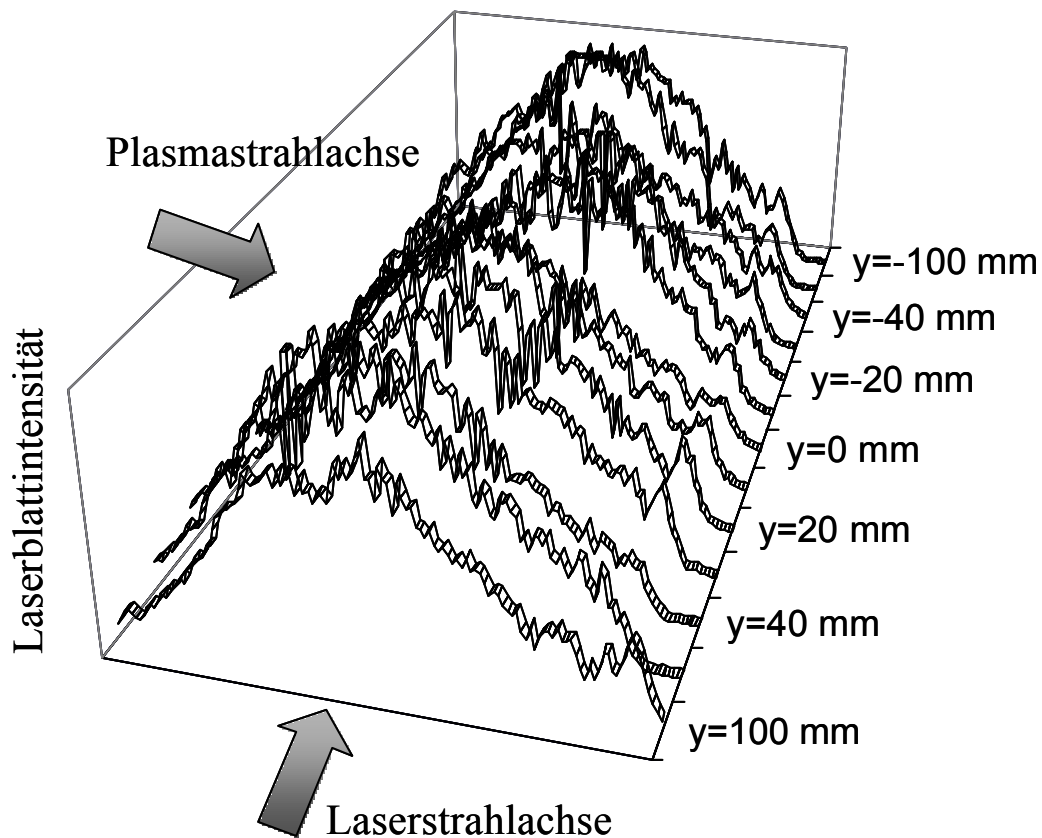


Bild 5.17: Gemittelte Laserintensitätsprofile parallel der Probenoberfläche.

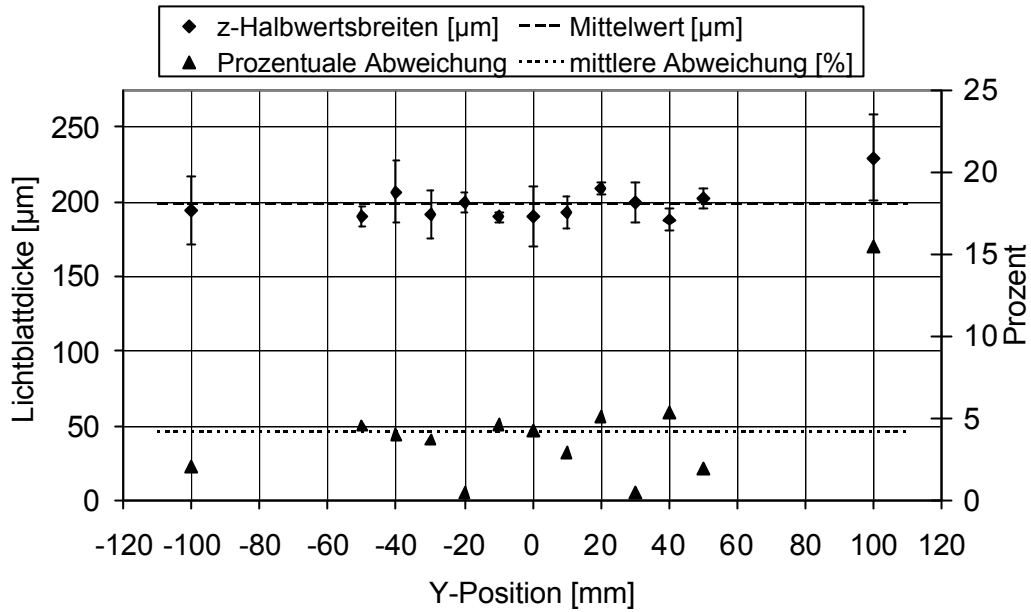


Bild 5.18: Statistische Bestimmung der Halbwertsbreite des Laserlichtschnitts.

Der größte Fehler liegt weit außerhalb des Beobachtungsvolumens bei $y=100$ mm und kann vernachlässigt werden. Die mit dem Laserstrahlanalysegerät gemessenen Intensitätsprofile können nicht für eine Korrektur der erhaltenen Fluoreszenzbilder verwendet werden. Die Abschwächung der Laserintensität durch die Graufilter bewirkt eine Verkleinerung des Bildes des Laserlichtblatts. Schwache Anteile am Rand des Laserlichtblatts werden unterdrückt. Die Fluoreszenz wird deshalb mit dem Laserprofil über Messungen der Rayleighstreuung verknüpft.

Ein Beispiel einer typischen LIF Messung wird im folgenden Bild 5.19 gezeigt. Zur Erklärung der geometrischen Anordnung dient die Skizze auf der linken Seite von Bild 5.19. Die SiO-Fluoreszenz erscheint vor der Probe, angeregt durch Laserabsorption und klar sichtbar auf dem Untergrund-korrigierten Bild auf der rechten Seite.

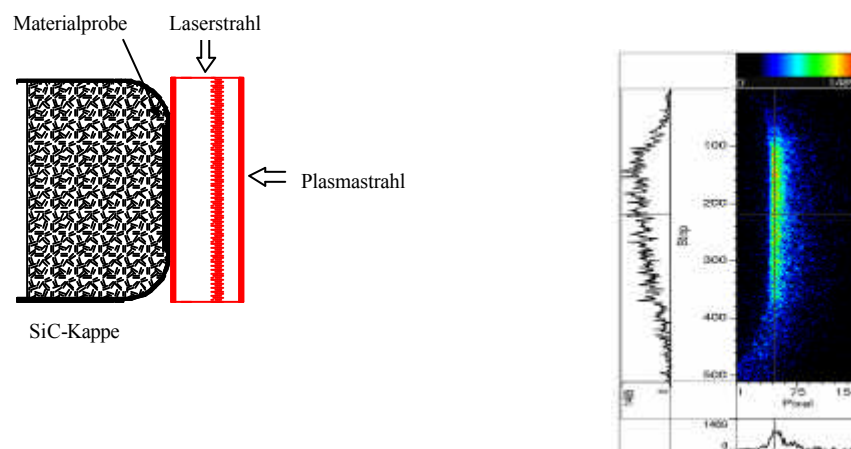


Bild 5.19: Geometrische Anordnung des PLIF Aufbaus (links) und Untergrund-korrigiertes SiO PLIF Signal (rechts).

6. Versuchsvorbereitung und Messergebnisse

In diesem Kapitel wird die Vorgehensweise zur Detektion von SiO mit LIF vorgestellt. Die Ergebnisse der Fabry-Perot-Interferometrie, der Wärmeflußmessungen und der Pitotdruckmessungen werden mit den Ergebnissen der planaren laserinduzierten Fluoreszenzmessungen in Bezug gesetzt.

6.1 Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Sonden- und Fabry-Perot-Interferometrie Meßtechniken

Die Fabry- Perot- Interferometrie und die mechanischen Sonden wurden verwendet, um die Anströmverhältnisse vor den untersuchten Hitzeschutzmaterialien besser zu verstehen. Demzufolge wurden die Meßtechniken an den Umschlagpunkten der passiven zur aktiven Oxidation eingesetzt. Organisatorische Gründe machten es notwendig, die Versuche mit den mechanischen Sonden an dem baugleichen Plasmawindkanal PWK1 durchzuführen, während die LIF Experimente am Plasmawindkanal 2 erarbeitet wurden, beide jedoch ausgestattet mit dem gleichen Plasmagenerator RD5. Die Kanäle PWK1 und PWK2 wurden durch zahlreiche Versuche miteinander verglichen und liefern bei gleichen Einstellparametern die gleichen Plasmabedingungen. Es muss allerdings erwähnt werden, daß der PWK1, aufgrund seines Alters und seiner intensiven Nutzung während der Entwicklungsphase des Hermes, kleinere Lecks aufweist. Dies ist auf den segmentierten Aufbau des Tanks zurückzuführen. Mit dem Anspruch alle Daten korrekt aufzulisten, ergeben sich geringe Abweichungen bei der Angabe des statischen Drucks zwischen den mechanische Sondenversuche im Vergleich zu den laserdiagnostischen Versuchen. Der statische Druck wurde bei allen Versuchen mit den an den Kanälen standardmäßig mitmessenden Drucksensoren vom Typ MKS AA127 (Genauigkeit 0.25% vom Endwert) aufgenommen.

6.1.1 Definition der Versuchsbedingungen

Massenspektrometrische Versuche von Dabala [55] in einem Ar/ O₂ Plasma zeigten erstmals das mögliche Auftreten von SiO während einer aktiven Oxidation. Das verwendete Massenspektrometer ist aber nicht in der Lage eng beieinanderliegende Massen voneinander zu trennen, so daß für SiO eine Massenüberlagerung mit CO₂ festzustellen ist. Erst aufgrund theoretischer Überlegungen konnte gezeigt werden, daß das Messsignal durch SiO erzeugt wurde. Die Versuchsbedingungen, bei denen SiO durch die Massenspektroskopie detektiert wurde, sind für den laserdiagnostischen Nachweis übernommen worden und bilden die Grundlage für die spektroskopischen Untersuchungen von SiO. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Die Massenströme für die Experimente mit den Versuchsnummern 1, 8 bis 12 stützen sich auf definierte Versuchspunkte für den Sonderforschungsbereich 259. Die übrigen Versuchsbedingungen wurden so gewählt, daß eine systematische Untersuchung des Überschlags von passiver zu aktiver Oxidation möglich war. Massenstrom

und Umgebungsdruck wurden definiert variiert, wohingegen der Wert des Betriebsstroms durch die jeweils auftretenden Ansetzpunkte der Transitionen von passiv zu aktiv festgelegt wurde. In den beschriebenen Versuchen wurde Argon und Stickstoff durch die Brennkammer des Plasmagenerators und der Sauerstoff zwischen Kathode und Anode, noch vor dem Düsenaustritt zugeführt (siehe auch Bild 5.2).

6.1.2 Ergebnisse der mechanischen Sondenuntersuchungen

Die vorgestellten Daten beziehen sich auf den Punkt der Transition von passiver zu aktiver Oxidation. Das Kriterium zur Festlegung eines Transitionspunkts wurde durch das Auftreten von SiO-Fluoreszenz definiert. Bei Versuchen mit Signal- und Temperatursprung diente das Einsetzen des Anstiegs der SiO-Fluoreszenz zur Bestimmung des Überschlags obwohl in manchen Fällen schon vorher ein schwaches Fluoreszenzsignal auftrat.

Die Druckmessungen geben Aufschluß über die Anströmmachzahl des Probenkörpers. Die Machzahl kann aus dem Verhältnis von gemessenem Totaldruck p_{tot} und gemessenem statischem Druck p_{stat} berechnet werden. Die Gl. 6.1 und 6.2 gelten im wesentlichen für isentrope Strömungen und thermisch und kalorisch ideale Gase, d. h. Gase die der thermischen Zustandsgleichung folgen und bei denen die spezifischen Wärmekapazitäten als konstant angesehen werden können. Für Unterschallströmungen gilt:

$$\frac{p_{tot}}{p_{stat}} = \left(1 + \frac{k-1}{2} Ma^2 \right)^{\frac{k}{k-1}} \quad (6.1)$$

Tabelle 6.1: Versuchsbedingungen und Ergebnisse von Totaldruck, Wärmefluß und FPI-Messungen bei x=330 mm.

V. Nr.	Gasdurchsatz [g/s]			Strom I [A]	Druck [hPa]		\dot{Q} [kW/m ²]	T _{Ar} [K]	v _{Ar} [m/s]	T _N [K]	v _N [m/s]	T _O [K]	v _O [m/s]
	Ar	N ₂	O ₂		p _{stat}	p _{tot}							
1	2.0	0.0	0.32	1200	0.30	0.87	472	30300	3257	-	-	14800	3012
2	2.0	0.0	0.32	1010	1	5.6	555	15200	3605	-	-	10100	2438
3	2.0	0.0	0.0	1010	1	4.69	529	14600	1922	-	-	9980	2023
4	2.0	0.23	0.28	1100	1	4.48	580	22000	2356	16800	2456	17200	1309
5	2.0	0.22	0.32	1140	5	7.58	751	25100	1713	16800	2314	17400	1102
6	0.5	0.5	0.5	1500	1	3.49	588	22000	3070	20700	2321	20100	1987
7	0.5	0.5	0.5	1200	5	7.64	885	19300	2208	18600	2543	18100	2540
8	0.0	1.6	0.4	1350	0.30	0.57	394	-	-	20000	3232	18000	2446
9	0.0	1.6	0.4	1380	1	3.15	719	-	-	19300	4706	17500	2991
10	0.0	1.6	0.4	1380	5	7.75	903	-	-	12900	1429	18000	2046
11	0.0	6.4	1.6	1080	1	5.81	754	-	-	15900	3064	17400	2790
12	0.0	6.4	1.6	1080	5	7.71	833	-	-	14200	2872	17300	2409

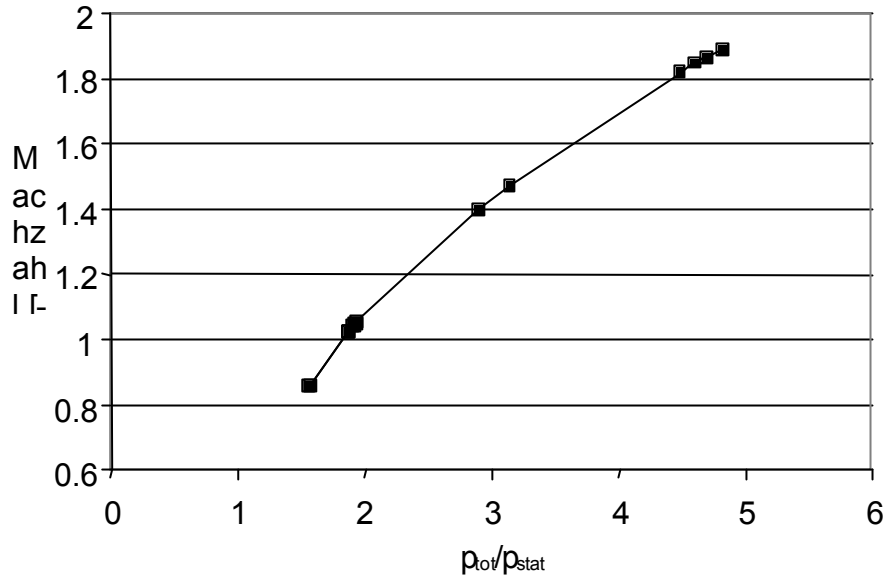


Bild 6.1: Berechnete Machzahl für die Versuchsbedingungen 1 bis 12 aus Tabelle 6.1.

Liegt eine Überschallströmung vor, so findet die Rayleigh- Formel Anwendung:

$$\frac{p_t}{p_{stat}} = \left(\frac{k+1}{2} Ma^2 \right)^{\frac{k}{k-1}} \left(\frac{2k}{k+1} Ma^2 - \frac{k-1}{k+1} \right)^{\frac{1}{1-k}} \quad (6.2)$$

Die Abhängigkeit der Machzahl von dem Druckverhältnis p_{tot}/p_{stat} ist in Bild 6.1 für das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten $\kappa=1.28$ graphisch dargestellt. Durch die oben erwähnten Annahmen, können die Gln. (6.1) und (6.2) nur als Abschätzungen verwendet werden. Eine weitere wichtige Größe zur Charakterisierung der Anströmbedingungen kann durch die Messung des Wärmeübergangs auf eine wassergekühlte Kupferkopfsonde im Plasmastrahl erreicht werden. Die so gemessenen charakteristischen Wärmeflüsse für die ausgewählten Plasmabedingungen sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Die Schwerteilchentranslationstemperaturen und die Schwerteilchengeschwindigkeiten für Argon, Stickstoff und Sauerstoff wurden, wie in Kapitel 5.3 beschrieben, mit der Fabry-Perot-Interferometrie gemessen. Die Geschwindigkeiten der einzelnen Plasmapartikel in Tabelle 6.1 werden nachfolgend näher diskutiert.

6.1.3 Ergebnisse der Fabry- Perot- Interferometrie

Bild 6.3 zeigt ein zusammengesetztes Spektrum der ersten und zweiten Interferenzordnung von unverschobener und verschobener Spektrallinie. Da durch die Dopplerverbreiterung beide Linien in einer einzigen Messung nicht aufgelöst werden können, wurden die Emissionssignale unter senkrechter Beobachtungsrichtung und unter der Beobachtungsrichtung von 45° aufeinanderfolgend aufgenommen.

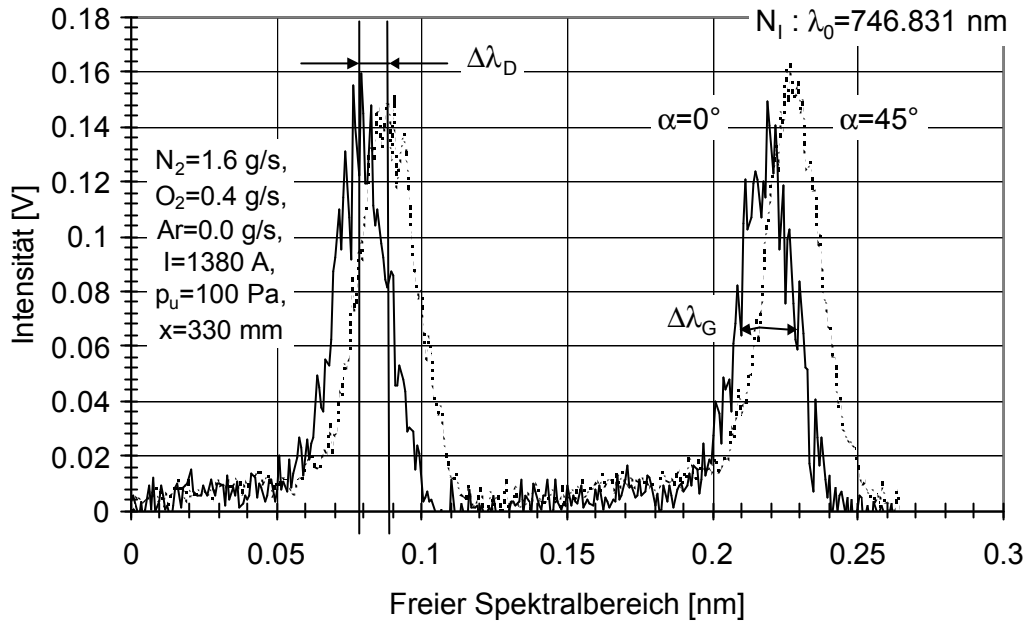


Bild 6.3: Überlagerung einer verschobenen Spektrallinie von Stickstoff mit einer unverschobenen Spektrallinie zur Bestimmung der Dopplerverschiebung $\Delta\lambda_D$.

Dadurch sind beide Profile auflösbar und die zentrale Wellenlängen sowie die thermischen Verbreiterungen können errechnet werden. Durch das sequentielle Messen beider Signale und dem dadurch stets neu kalibrierten freien Spektralbereich kann der Einfluß einer potenziellen Langzeitdrift der Spannungsrampe des FPIs vernachlässigt werden. Der systematische Fehler in der Geschwindigkeitsmessung beträgt etwa 15% [2]. Die Schwerteilchentranslationstemperatur wird aus der Linienbreite $\Delta\lambda_G$ errechnet. Die instrumentelle Breite der Versuchsanordnung wurde mit einem HeNe-Laser bestimmt und betrug in diesen Versuchen $\Delta\lambda_i=0.00671$ nm. Der Fehler in der Temperaturbestimmung läßt sich nach [2] auf circa 46% abschätzen.

Die Temperaturen und Geschwindigkeiten der Plasmateilchen sind ein Indikator für die Durchmischung des Plasmastrahls. Die Teilchentemperaturen stehen in direktem Zusammenhang mit dem Betriebsstrom des Plasmagenerators. Ein höherer Lichtbogenstrom führt zu höheren Plasmateilchentemperaturen. In Versuch Nr. 1 und Nr. 2 wird deutlich, daß die Energie im Argon/ Sauerstoffplasma nicht auf beide Plasmaspezies gleichverteilt ist. Grundsätzlich gilt zu erwähnen, daß Argon und Stickstoff jeweils durch die Brennkammer des Plasmagenerators geführt wird (für die Versuche 4 bis 7 wurde Argon und Stickstoff in der Brennkammer gemischt) und somit im Lichtbogen vor allem in der Nähe der Kathode erhitzt wird. Dadurch ergeben sich prinzipiell höhere Schwerteilchentemperaturen der Argon- oder Stickstoffplasmakomponenten am Düsenaustritt. Demnach hat das durch die Brennkammer geführte Argon höhere Schwerteilchentemperaturen, als der zwar noch vor der Anode, jedoch erst nach dem Düsenhals zugeführte Sauerstoff. Die thermische Verteilung in einem Plasma wird hauptsächlich über freie Elektronen erreicht, denen im Lichtbogen durch ohmsche

Heizung direkt Energie zugeführt wird und die durch hohe Geschwindigkeiten und kleine Massen die Hauptstoßpartner darstellen. Da für Argon die Ionisationsgrenze höher liegt als für Stickstoff und zudem die Energie durch Stickstoffmoleküle aufgrund der inneren Freiheitsgrade besser aufgenommen werden kann als von Argon, sind in einem Plasma mit Stickstoff mehr freie Elektronen enthalten als in einem Ar/O₂- Plasma. Die Betriebsspannungen der Plasmaquelle sind beim Betrieb mit Argon als Brennkammergas geringer als mit Stickstoff und deshalb wird im Ar/ O₂ Plasma weniger Energie eingekoppelt als im N₂/O₂ Plasma, was dann für höhere Temperaturen von Stickstoff bei gleichem Betriebsstrom führt. Dies wird bei Betrachtung der Versuche Nr. 8-12 deutlich. Stickstoff und Sauerstoff haben annähernd gleiche Temperaturen. Für hohe Massenflüsse (8 g/s) oder Drücke von 5 hPa führt der Energietransport zur Anregung von Sauerstoff sogar zu höheren Sauerstoff- als Stickstofftemperaturen. In den Versuchsbedingungen Nr. 4-7, stellt sich eine gute Durchmischung der Plasmateilchen ein. Auf den Einfluß der Geschwindigkeiten wird im Kapitel 7 eingegangen.

Überraschend ist, daß atomarer Sauerstoff in einer reinen Argonströmung gemessen werden konnte (Nr. 3). Im PWK2 kann der Sauerstoff nur durch das Ventil zur Einstellung des Umgebungsdrucks in den Tank gelangen, im PWK1 hat wahrscheinlich die Leckrate einen wesentlichen Einfluss auf die Sauerstoffkonzentration im Tank. Die Methode der FPI ist eine Sichtlinienintegration über den Querschnitt des Plasmatanks, d. h. molekularer Sauerstoff, der sich am Rand des Strahls befindet, kann in den Plasmastrahl eingewirbelt und dissoziiert werden [60]. Das Signal war z. B. im Vergleich mit Versuch Nr. 2 um den Faktor 6,5 geringer, aber dies bedeutet, daß die Diffusionseffekte und Einwirbelungen bei einem Abstand von $x=330$ mm vom Düsenaustritt im PWK1 eine Rolle spielen können. Allerdings kann man davon ausgehen, daß im PWK2 bei diesen Versuchen kein Sauerstoff vorhanden war und deshalb keine Auswirkungen auf den Umschlagpunkt von passiver zu aktiver Oxidation beobachtet wurde. Sonst würde ein Umschlag im reinen Argonplasma mit geringer Sauerstoffeinwirbelung aus der Umgebung beobachtet werden können.

Abschliessend gilt es zu erwähnen, daß die FPI Messungen nur Aufschluß über den ungestörten Freistrahlezustand geben. Der Anströmzustand vor einer Probe ist durch die Ausbildung einer Grenzschicht wesentlich komplexer.

6.2 Voruntersuchungen mit laserinduzierter Fluoreszenz

Um SiO im Erosionsprozess eines Hitzeschutzmaterials zu identifizieren, wurden Voruntersuchungen an reinem Silizium in einem Argon-Sauerstoffplasma vorgenommen. Diese Verfahrensweise reduzierte die Reaktionsgleichungen, und minimierte so die Anzahl möglicher Erosionsprodukte, was wiederum die Identifizierung von SiO erleichtert. In der Gasphase sind nur Argon, molekularer und atomarer Sauerstoff, gasförmiges Silizium und Siliziumverbindungen mit Sauerstoff enthalten. Die Spektroskopie und Absorptionsbanden von molekularem und atomarem Sauerstoff sind bekannt und haben keinen störenden Einfluß auf die Untersuchungen an SiO. Silizium hat starke Absorptions- und Emissionslinien im

betrachteten Spektralbereich, interferiert aber nicht mit SiO. Das einzige Molekül, welches das Fluoreszenzsignal produzieren kann ist demnach SiO. Um die Identifikation zu verifizieren und näherungsweise eine Rotationstemperatur zu bestimmen wurde für ein bestehendes spektrales Simulationsprogramm ein Modul für eine Spektrensimulation von SiO geschrieben. Das Spektrens simulationsprogramm wurde am High Temperature Gasdynamics Laboratory im Mechanical Engineering Department der Universität von Stanford, California, USA [32] in Fortran geschrieben und im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Es dient als Datenbasis und spektrales Simulationsprogramm für CO, OH, CH, und NO.

Ein simuliertes Absorptionsspektrum und ein gemessenes Anregungsspektrum von SiO $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ sind in Bild 6.4 bzw. Bild 6.5 dargestellt. Das gemessene Spektrum zeigt das spektral und zeitlich integrierte Fluoreszenzsignal über der Anregungswellenlänge des Lasers aufgetragen. Das Signal wurde circa 1 mm vor einer Siliziumprobe aufgenommen, welche in einer Argon/ Sauerstoffplasmaströmung auf eine Oberflächentemperatur von 1315 °C erhitzt wurde. Prinzipiell unterscheidet sich ein gemessenes Anregungsspektrum von einem simulierten Absorptionsspektrum nur durch einen zusätzlichen Faktor, der die Fluoreszenzlöschung berücksichtigt. Dieser Faktor wird mit Fluoreszenzquantenausbeute bezeichnet und kann für unterschiedliche Rotationsquantenzahlen unterschiedliche Werte annehmen (wie z. B. bei OH). Über SiO liegen darüber aber keine Daten vor und es muß daher von einer rotationsquantenzahlunabhängigen Fluoreszenzlöschung ausgegangen werden. Die gute Übereinstimmung des simulierten und des gemessenen Spektrums führt zu einer eindeutigen Identifikation von SiO.

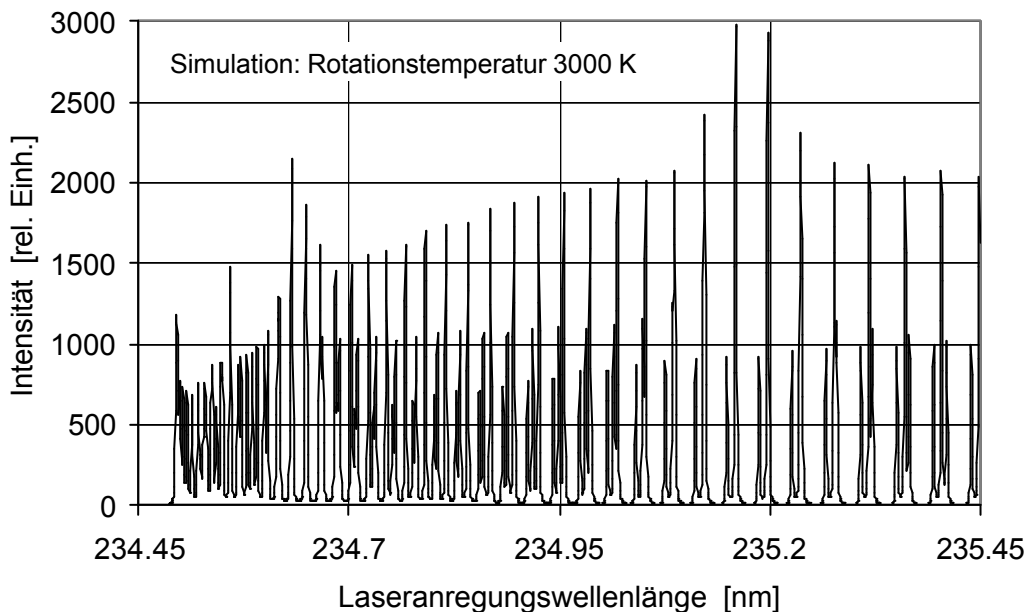


Bild 6.4: Simuliertes Absorptionsspektrum von SiO $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ (0,0).

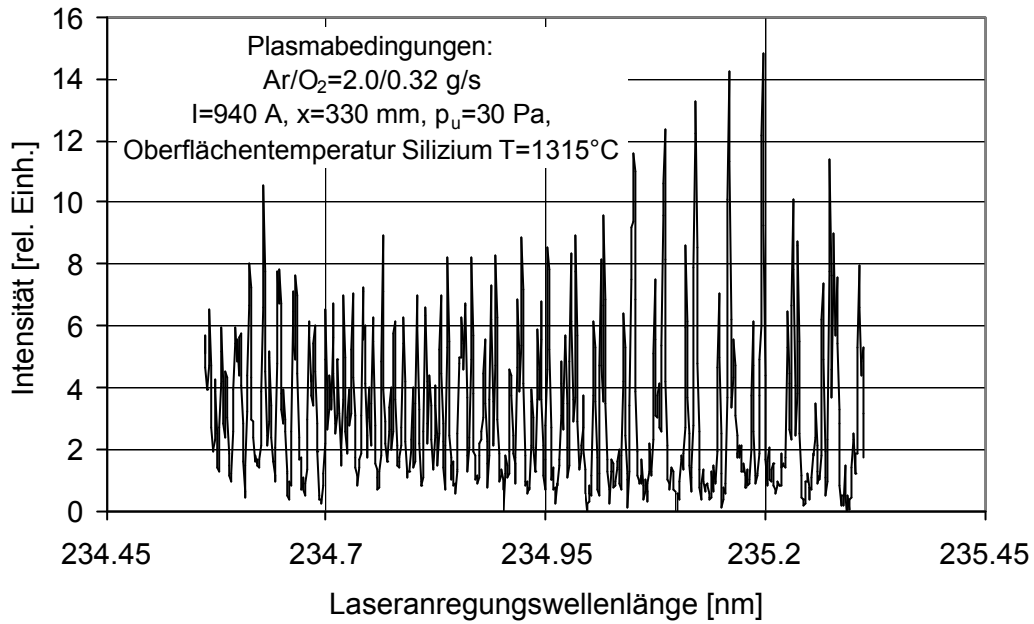


Bild 6.5: Gemessenes Anregungsspektrum von SiO A¹P[®] X¹S⁺ (0,0).

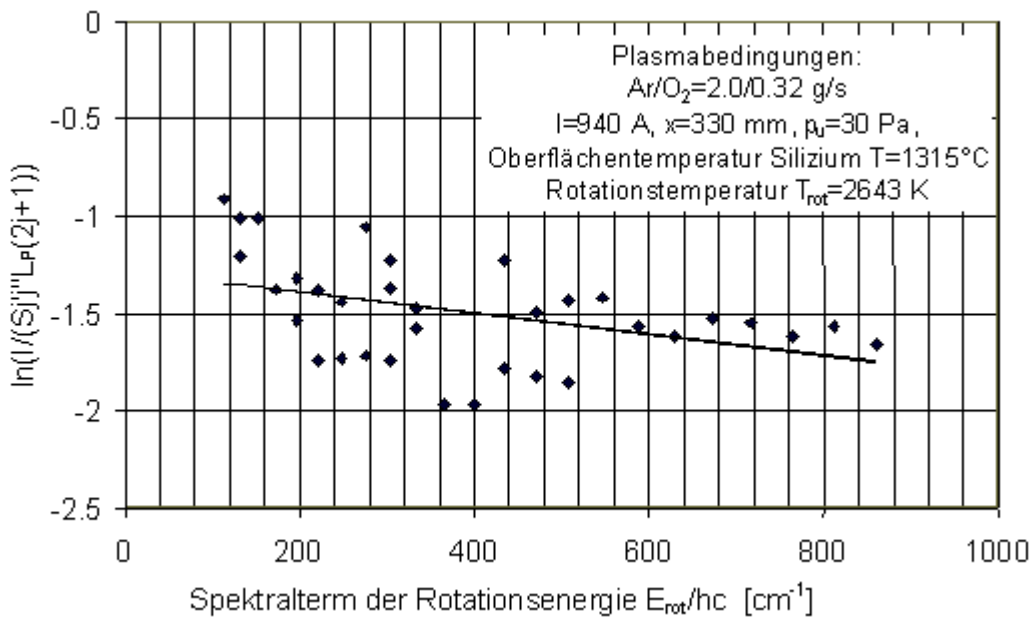


Bild 6.6: Ermittlung einer Boltzmann-Rotationstemperatur.

Die Simulation kann somit auch zu einer Bestimmung geeigneter Absorptionslinien von SiO für qualitative Untersuchungen des Erosionsprozesses herangezogen werden. Simulationsparameter ist unter anderem die Rotationstemperatur, die die Besetzungsverteilung über den Rotationszuständen bestimmt. Die Bestimmung der Rotationstemperatur setzt eine thermische Verteilung der Moleküle über die Energiezustände voraus, die nicht gegeben sein muß. Um aber einen Anhaltspunkt für die Rotationstemperatur von SiO zu gewinnen und eine geeignete Anregungslinie für planare Messungen auswählen zu können, wurde zusätzlich zu der Simulation eine Bestimmung der Boltzmann-Verteilungstemperatur vorgenommen. Bild 6.6

zeigt eine graphische Aufarbeitung von Gl. 4.19. Die Messwerte folgen nur bedingt einer Geraden. Voraussichtlich findet keine vollständige thermische Verteilung statt. Allerdings läßt sich dennoch ein gewisser Temperaturbereich um 2500 bis 3000 K abgrenzen, der eine Grundlage zur Linienauswahl liefern kann. Vorversuche an Si und amorphem SiO_2 sollten einerseits zur Qualifikation von LIF und Identifikation von SiO im Erosionsprozess dienen und andererseits auch das Erosionsverhalten einer Schutzschicht aus SiO_2 charakterisieren. Um ein möglichst hohes Signal zu gewährleisten wurde die $Q_{11}(32)$ -Linie bei 235,0866 nm (Vakuum) angeregt. Die Proben waren in einem Abstand von $x=330$ mm vom Plasmagenerator RD5 platziert und das Beobachtungsvolumen befand sich 1 mm vor den Proben. Die Oberflächentemperaturen der untersuchten Materialien konnte durch Variation des Betriebsstroms des Plasmagenerators verändert werden. In Bild 6.7 kann man erkennen, daß das Silizium bei diesen Temperaturen stark oxidiert und das Fluoreszenzsignal mit steigender Oberflächentemperatur stetig zunahm, bis der Schmelzpunkt erreicht wurde. Eine Glasprobe aus amorphem SiO_2 zeigte schon Erosionserscheinungen bei einer Temperatur von 1200 °C unter Produktion von SiO in der Gasphase. Bei der passiven Oxidation wird allerdings eine SiO_2 -Schutzschicht bei hohen Temperaturen gebildet, die eine Cristoballit-Struktur aufweist und somit temperaturbeständiger ist [24]. Bei Verwendung einer SiC-Probe setzte die SiO-Bildung bei erwartungsgemäß höheren Oberflächentemperaturen ein. Das SiO-Fluoreszenzsignal stieg bei einer Oberflächentemperatur von 1500 °C sprunghaft an, die Temperatur selbst blieb aber auf den Betriebsstrom bezogen proportional, wie in Bild 6.8 zu erkennen ist. Nach dem sprunghaften Anstieg war das Fluoreszenzsignal über einen Temperaturbereich von 200 °C und einen Zeitraum von 25 Minuten nahezu konstant. Überraschend ist das Abklingen des Signals für höhere Temperaturen bis bei 1800 °C kein Signal mehr zu erkennen war.

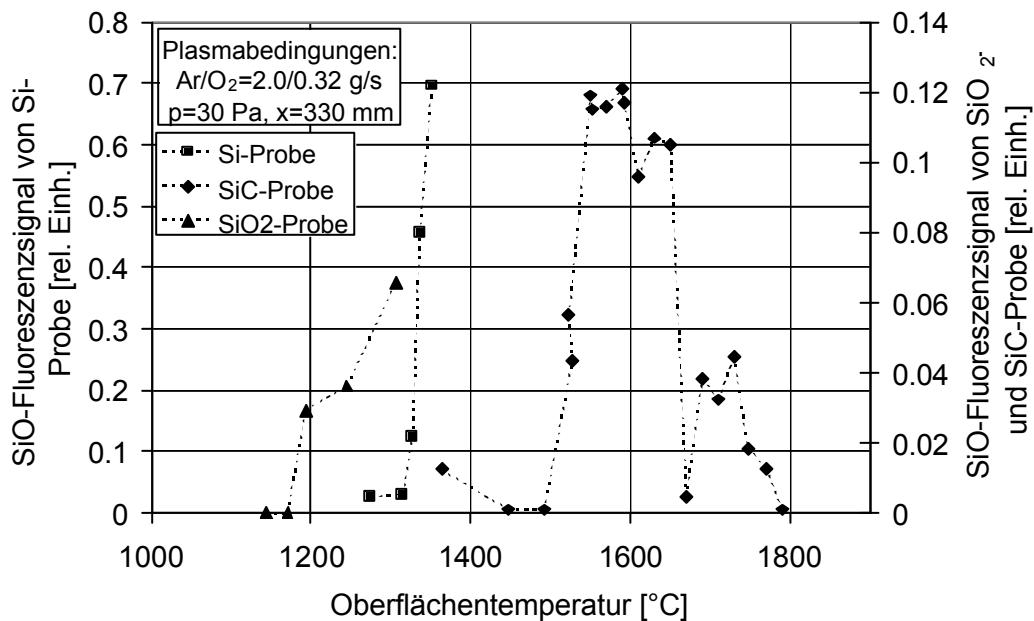


Bild 6.7: Fluoreszenzsignal von SiO im Abstand von 1 mm vor unterschiedlichen Probenmaterialien.

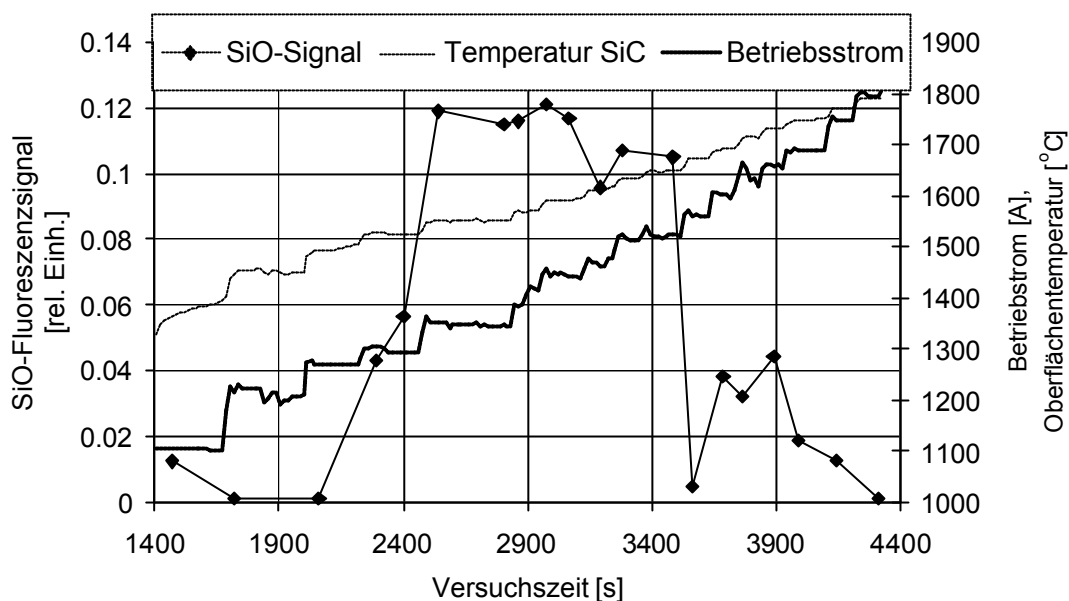


Bild 6.8: Plasmawindkanaldaten im Vergleich mit SiO-Fluoreszenzsignal einer SiC-Probe.

Dieses Phänomen kann unter den gegebenen Umständen nicht befriedigend erklärt werden. In Kapitel 7 wird mit Bezug auf die Ergebnisse der planaren Messungen versucht, eine Erklärung zu finden. Wie erwähnt werden die Oberflächentemperaturen der untersuchten Materialien über den Betriebsstrom des Lichtbogens kontrolliert. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, daß neben der Temperatur auch die Plasmazusammensetzung verändert wird. Es ist nicht möglich, eine Größe zu isolieren, und so Abhängigkeiten von einer anderen Größe zu untersuchen, wie es beispielsweise von Goto [56] praktiziert wird. Die Stärke des Lichtbogens nimmt entscheidenden Einfluß auf die Dissoziations- und Ionisationsrate der Betriebsgase.

Da das Oxidationsverhalten, wie in Kapitel 2 beschrieben, maßgeblich von den Zuständen in der Kontaktschicht zwischen SiC und SiO₂ abhängt und damit die Frage nach Diffusions- und Katalyzitätseigenschaften der Schutzschicht von entscheidender Bedeutung ist, wäre eine Bestimmung der Plasmazusammensetzung vor einer Probe sehr wichtig. Aus diesem Grunde wurden unter Benutzung des LIF Messsystems Versuche zur Bestimmung der atomaren Konzentrationen von Sauerstoff und Stickstoff durchgeführt. Es konnte allerdings weder atomarer Sauerstoff, noch atomarer Stickstoff im RD5 Plasmastrahl, mit Betriebsbedingungen der Plasmaquelle entsprechend den Versuchsbedingungen 1-12, detektiert werden. Nachfolgend beschriebene Sensitivitätsstudie gibt Aufschluss über die Schwierigkeiten und Grenzen der LIF-Methode im Hochtemperaturplasma.

Bild 6.9 zeigt eine Abhängigkeit der relativen atomaren Stickstoffkonzentrationen von dem Betriebsstrom des RD5 in einem N₂/O₂- Plasma. Für steigenden Strom nimmt die Konzentration von N zu. Allerdings nimmt gleichzeitig das Signal zu Rausch Verhältnis stark

ab (Bild 6.10), so daß ab einem bestimmten Betriebsstrom das N-Signal von der Hintergrundstrahlung nicht mehr getrennt werden kann. Diese Hintergrundstrahlung wird durch Eigenemissionen des Plasmas, erzeugt, d. h. der für die Detektion gewählte Übergang des atomaren Stickstoffs liefert zu hohe spontane Emission und kann spektral nicht getrennt werden.

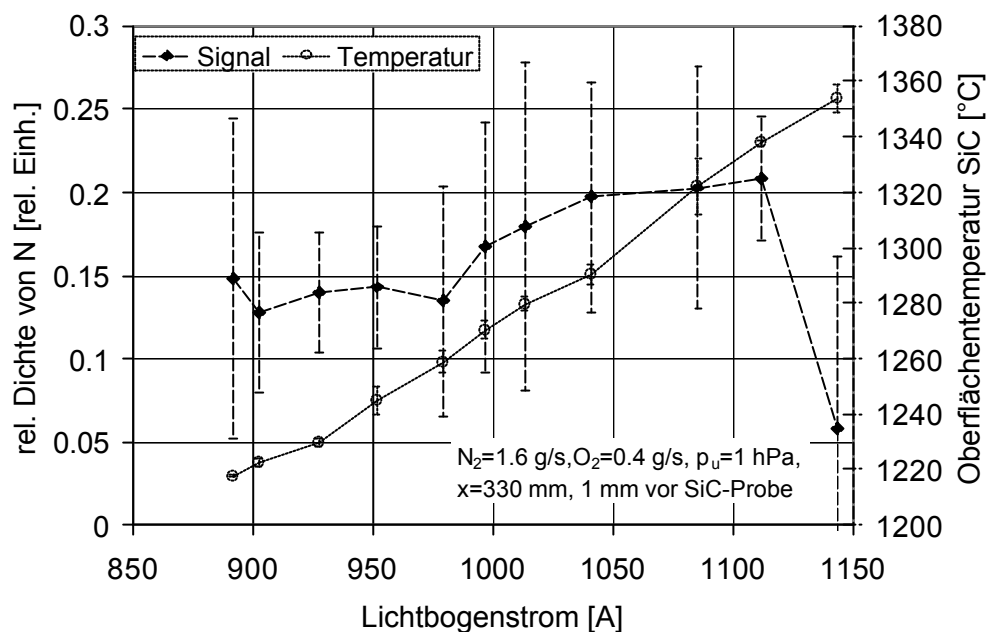


Bild 6.9: Relativer Dichteverlauf von atomarem Stickstoff und SiC-Oberflächentemperatur in Abhängigkeit des Lichtbogenstroms in einem Abstand von $x=330$ mm vom Plasmagenerator RD5.

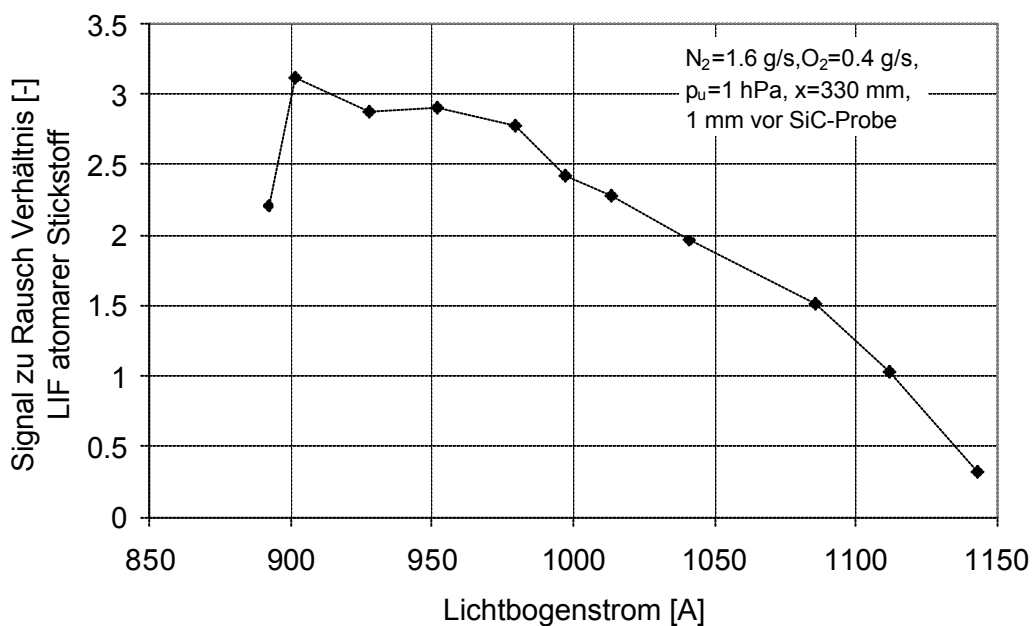


Bild 6.10: Signal zu Rausch Verhältnis in Abhängigkeit des Lichtbogenstroms bei Messungen an atomarem Stickstoff.

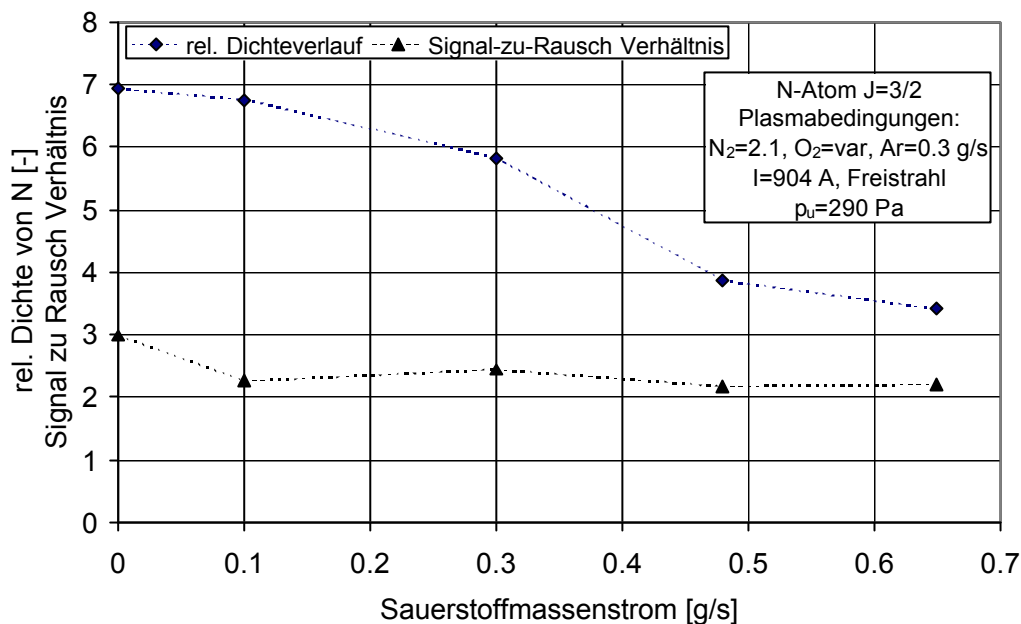


Bild 6.11: Relativer Dichteverlauf vom atomaren Stickstoff in Abhängigkeit des zugemischten Sauerstoffs in einem Abstand von $x=330$ mm vom Plasmagenerator RD5.

Die starke Hintergrundstrahlung bei einem axialen Abstand von $x=330$ mm vom Plasmagenerator kann kaum mehr aus der elektronischen Anregung durch Elektronenstöße herrühren, da die Elektronendichten zu gering sind. Wahrscheinlicher ist eine Anregung durch Absorption der VUV-Strahlung aus dem Plasmagenerator heraus [5]. Zudem nimmt die Konzentration von atomarem Stickstoff bei Zumischung von O_2 ab und senkt die Detektionsgrenze für LIF-Messungen (Bild 6.11). Die Schwierigkeiten im Zusammenhang mit den Untersuchungen an atomarem Stickstoff, treten auch bei LIF- Experimenten an atomarem Sauerstoff auf. Der limitierende Faktor ist das Signal zu Rausch Verhältnis, welches die Bestimmung der atomaren Konzentrationen an den Umschlagpunkten von passiver zu aktiver Oxidation unmöglich machte. Der Einfluß des Dissoziationsgrads bleibt durch diese Beschränkungen der experimentellen Untersuchung unzugänglich.

6.3 Vorbereitung der planaren LIF-Messungen an SiC

Um die Größe des Laserlichtblatts für planare Messungen von SiO zu bestimmen, ist es notwendig die Zone zu ermitteln, in der SiO gemessen werden kann. Für diese Untersuchung wurde wieder die $Q_{11}(32)$ -Linie angeregt und eine Siliziumprobe in x -Achsenrichtung relativ zum Laserstrahl verfahren. Die Siliziumprobe hatte eine Oberflächentemperatur von 1315 °C. Wie in Bild 6.12 zu erkennen ist, erstreckt sich die Zone, in der SiO vorhanden ist, bei minimal erreichbarem Umgebungsdruck im PWK2 von 30 Pa zu 9 mm. Die Probenkörper der Testmaterialien (Si, SiC) haben einen Durchmesser von 26.5 mm und eine Dicke von 4 mm. Sie werden von SiC-Kappen gehalten und im Plasmastrahl über die Wagensteuerung positioniert.

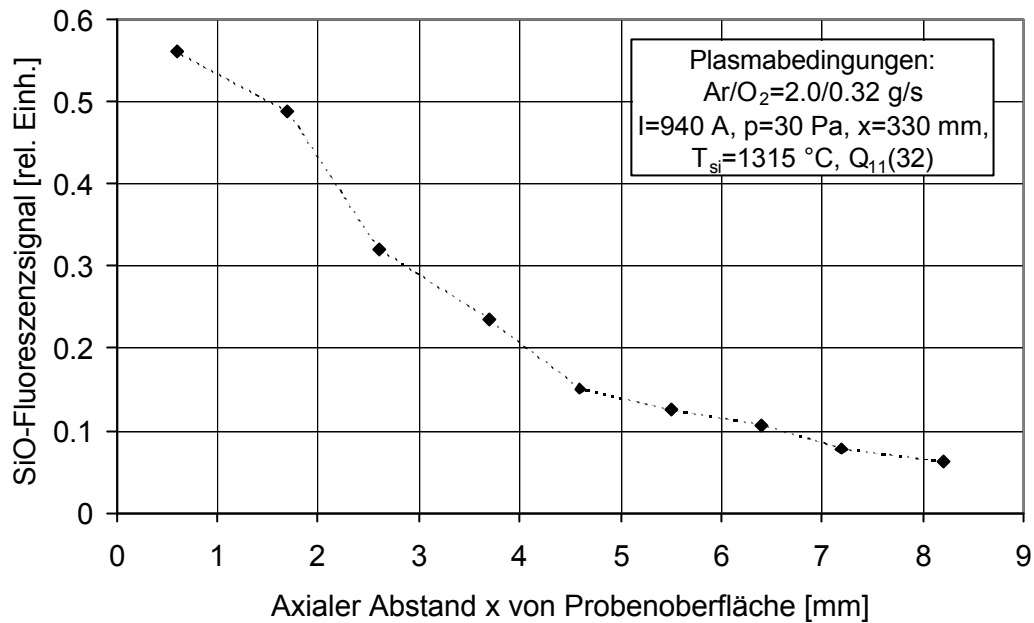


Bild 6.12: Bestimmung des Bereichs in dem SiO vor einer plasmastrahlbeheizten Si-Probe vorhanden ist.

Für laserdiagnostische Anwendungen wurden die SiC-Kappen so umgearbeitet, daß die Oberfläche der SiC-Probe 2 mm aus der Kappe herausschaute. Damit läßt sich eine Streuung des Laserstrahls an der Kappe vermeiden und das zu untersuchende Volumen kann bis an die Probenoberfläche herangeführt werden.

Die Qualifikation der planaren Methode erfolgte analog zu den LIF-Punktmessungen. Eine Si-Probe wurde in einem Ar/O₂ Plasma untersucht. Bild 6.13 zeigt die räumliche Verteilung der SiO-Moleküle in einer Grauskalendarstellung. Die Nummerierungen der Achsen entspricht den Pixelreihen der verwendeten ICCD-Kamera (100 Pixel entsprechen ca. 9 mm).

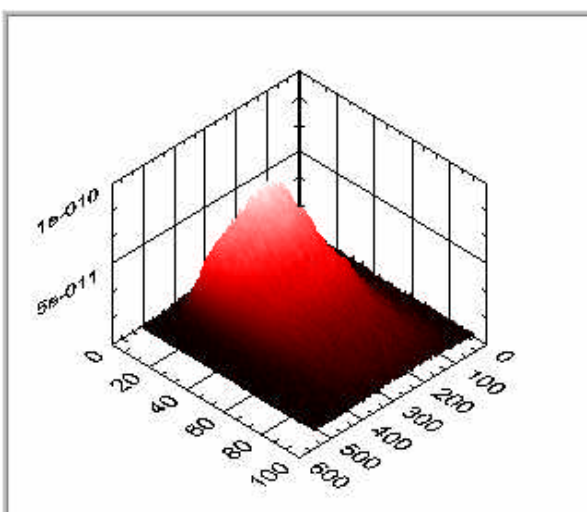


Bild 6.13: SiO-Fluoreszenzsignal vor einer Siliziumprobe in einem Ar/O₂ Plasmastrahl.

Da nach Bild 6.7 der Übergang von passiver zu aktiver Oxidation bei der Untersuchung mittels SiC-Materialien bei höheren Temperaturen liegt, muß die Auswahl der Anregungslinie an die veränderten Bedingungen angepaßt werden. Die aus dem Material entstandenen SiO-Moleküle folgen keiner thermischen Besetzungsverteilung und somit läßt sich keine exakte Verteilungstemperatur bestimmen. Durch die Einstellung der Oberflächentemperatur zum Erreichen

der passiv/aktiv Transition ändert sich zudem die Besetzungsverteilung der SiO-Moleküle über den Rotationszuständen. Eine Zu- oder Abnahme im Fluoreszenzsignal darf aber nicht durch eine Änderung der Besetzungsverteilung im anzuregenden Zustand entstehen. Um bei PLIF Messungen keinen Fehler zu induzieren, muß eine Rotationsquantenzahl angeregt werden, die eine geringe Sensitivität zu Temperaturänderungen aufweist. Für Oberflächentemperaturen von circa 1600 °C, wurde analog zu den Vorversuchen an Si, die Q(50) Linie bei $\lambda=234.5247$ nm für die PLIF Untersuchungen an SiC gewählt. Dieser Übergang ist spektral ausreichend von Nachbarlinien getrennt. Der Q-Zweig besitzt die größten Übergangsstärken und liefert maximales Signal. Eine auftretende Absorption entlang des Laserstrahls spielt für relative Betrachtungen keine Rolle.

6.4 Ergebnisse der planaren laserinduzierten Fluoreszenzmessungen

Eine Besonderheit zeigte sich bei der Untersuchung von reinem Silizium in einem Luftplasma. Es konnte im gesamten untersuchten Bereich kein SiO-Fluoreszenzsignal detektiert werden. Die Si-Probe wurde bis zum Schmelzpunkt erhitzt und verflüssigte sich unter Tropfenbildung an der Oberfläche. Es konnte dennoch kein SiO gemessen werden. Um den Einfluß des Stickstoffs auf die SiO-Bildung zu untersuchen, wurde eine Si-Probe wieder einem Ar/O₂- Plasma ausgesetzt und auf $T_W=1320$ °C erhitzt. Unter diesen Bedingungen tritt eine starke Erosion unter Bildung von SiO auf, wie der Kurvenverlauf des SiO-Fluoreszenzsignals in Bild 6.14 erkennen läßt. Der Stickstoffmassenfluß spiegelt ein typisches Verhalten von Durchflußmessern wieder.

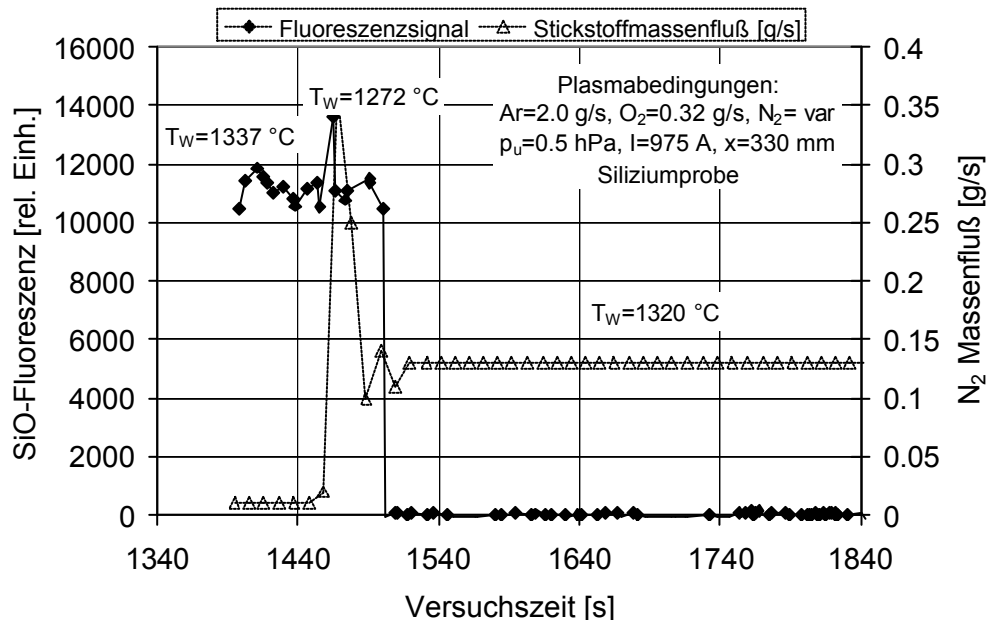


Bild 6.14: Untersuchung des Einflusses von Stickstoff in einer Ar/O₂-Plasmaströmung vor einer Siliziumprobe.

Nach Öffnung des Ventils schwingt das Ventil etwas über, bevor ein konstanter Massendurchfluß erreicht wird. Bei Zugabe von geringen Mengen an Stickstoff verschwand das SiO-Signal vollständig. Der Stickstoff wurde in der Brennkammer zugegeben, der dann durch den Energieaustausch im Lichtbogen teilweise dissoziiert wird. Dieses Phänomen deutet darauf hin, daß der Reaktionsweg zum Abbau von Silizium über andere, nicht SiO produzierende Prozesse abzulaufen scheint. Thermodynamische Vermutungen [26, 24] deuten auf einen Erosionsprozess unter Einbezug von SiN hin. Oxidationsmechanismen unter Einfluß von SiN wurden unter anderem von Narushima et al. [57] untersucht.

Für eine systematische Untersuchung des Erosionsprozesses wurden verschiedene Plasmabedingungen gewählt, die in Tabelle 6.1 aufgelistet sind. Als Betriebsgase des Lichtbogengenerators RD5 kamen ein Gemisch aus Argon und Sauerstoff, ein Gemisch aus Argon, Sauerstoff und Stickstoff und ein Stickstoff/ Sauerstoff Luftgemisch zum Einsatz. Um den Einfluß des Umgebungs-, bzw. des Pitotdrucks zu identifizieren, wurden verschiedene Druckniveaus eingestellt.

Die Bilder 6.16 bis 6.27 a.) zeigen den Betriebsstrom des Plasmagenerators RD5 und das integrierte und korrigierte Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit zur Oberflächentemperatur der SiC-Probe. Aus diesen Daten und der graphischen Aufarbeitung läßt sich leicht der Zusammenhang zwischen der Oberflächentemperatur und der ansetzenden aktiven Oxidation ermitteln. Die Generatorbedingungen sind jeweils für jedes Bild angezeigt. Die Bilder 6.16 bis 6.27 b.) geben einen Einblick in den zeitlichen Ablauf der gemessenen Größen. Das Fluoreszenzsignal, der Betriebsstrom und die Oberflächentemperatur ist über der Versuchszeit aufgetragen. Eventuell auftretende Temperatursprünge können so identifiziert und quantifiziert werden.

Die Entstehung der SiO-Produktion wird beispielhaft in Bild 6.15 dargestellt. Die Daten wurden im Versuch 10 aufgenommen, d.h. in einer Luftströmung mit einem Gesamtmassendurchsatz von 2 g/s und einem Umgebungsdruck von 500 Pa. Eine horizontale Achse gibt den axialen Abstand zur Probenoberfläche an, also in x-Achsenrichtung der Plasmawindkanalgeometrie, mit $x=0$ als Position der SiC-Oberfläche. Die andere horizontale Achse folgt der radialen Ausbreitung über der Probenoberfläche entsprechend der y-Achsenrichtung des Plasmawindkanals, mit $y=0$ als Position der Probenmitte (nicht der Plasmastrahlachse). Die Größenachse ist auf das korrigierte Fluoreszenzsignal skaliert. Die Versuchszeit t und die Oberflächentemperatur T ist in jeder Grafik angezeigt. Die Projektionen der Kurven an den jeweiligen Ebenen helfen die Maximas zu identifizieren. Das Interessante bei diesem Versuch war, daß die SiC-Probe nicht symmetrisch im Plasmastrahl stand und entlang der Oberfläche unterschiedlich mit heissem Plasma beaufschlagt wurde. Dies ist auch durch das größere Rauschen im hinteren Bereich nahe der Probenmitte erkennbar. In diesem Bereich war die Probenoberfläche etwas höher als beispielsweise in der Probenmitte.

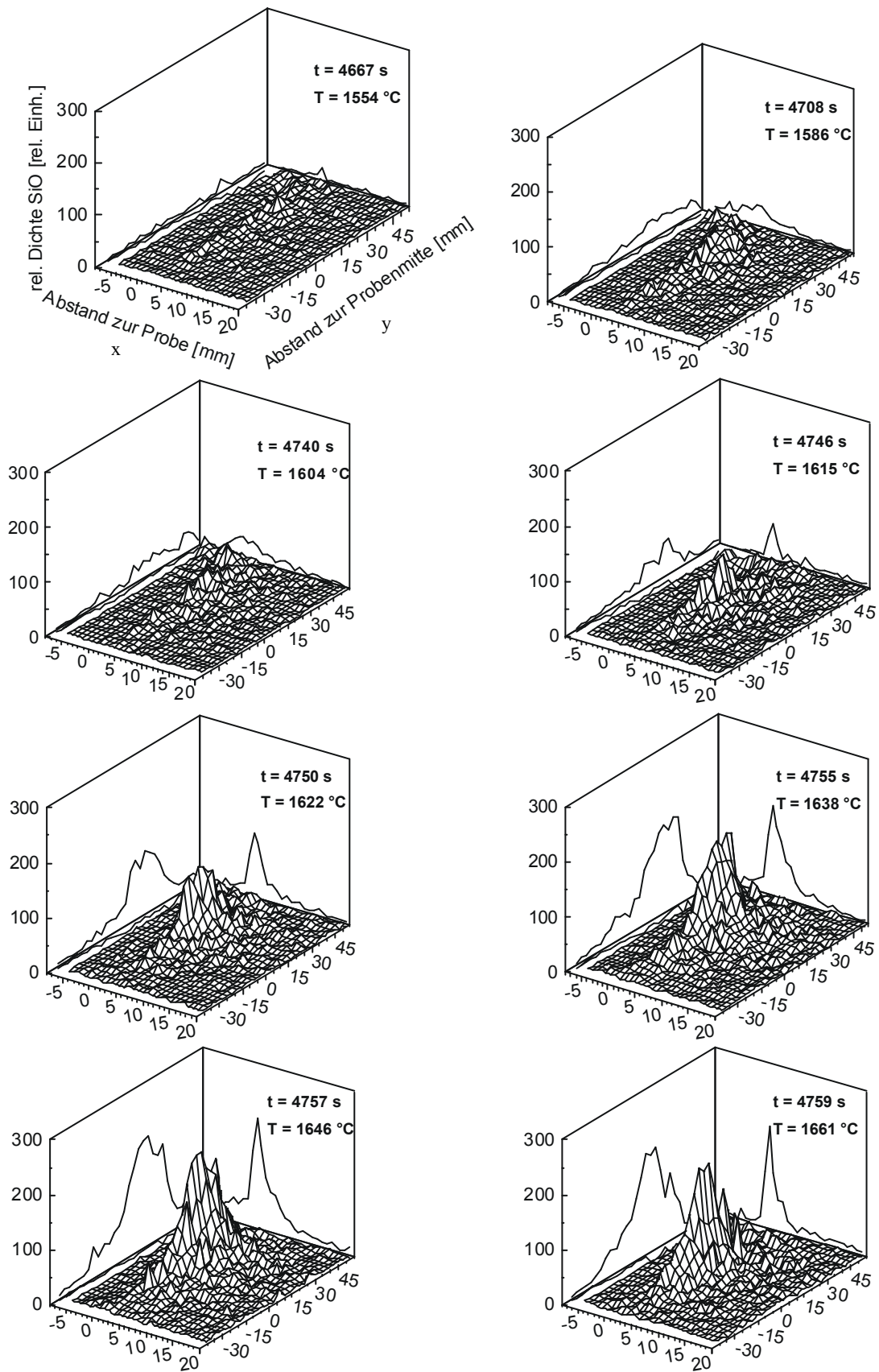


Bild 6.15: Zeitliche Entwicklung der SiO-Produktion im Übergang von passiver zu aktiver Oxidation anhand Bedingung 10.

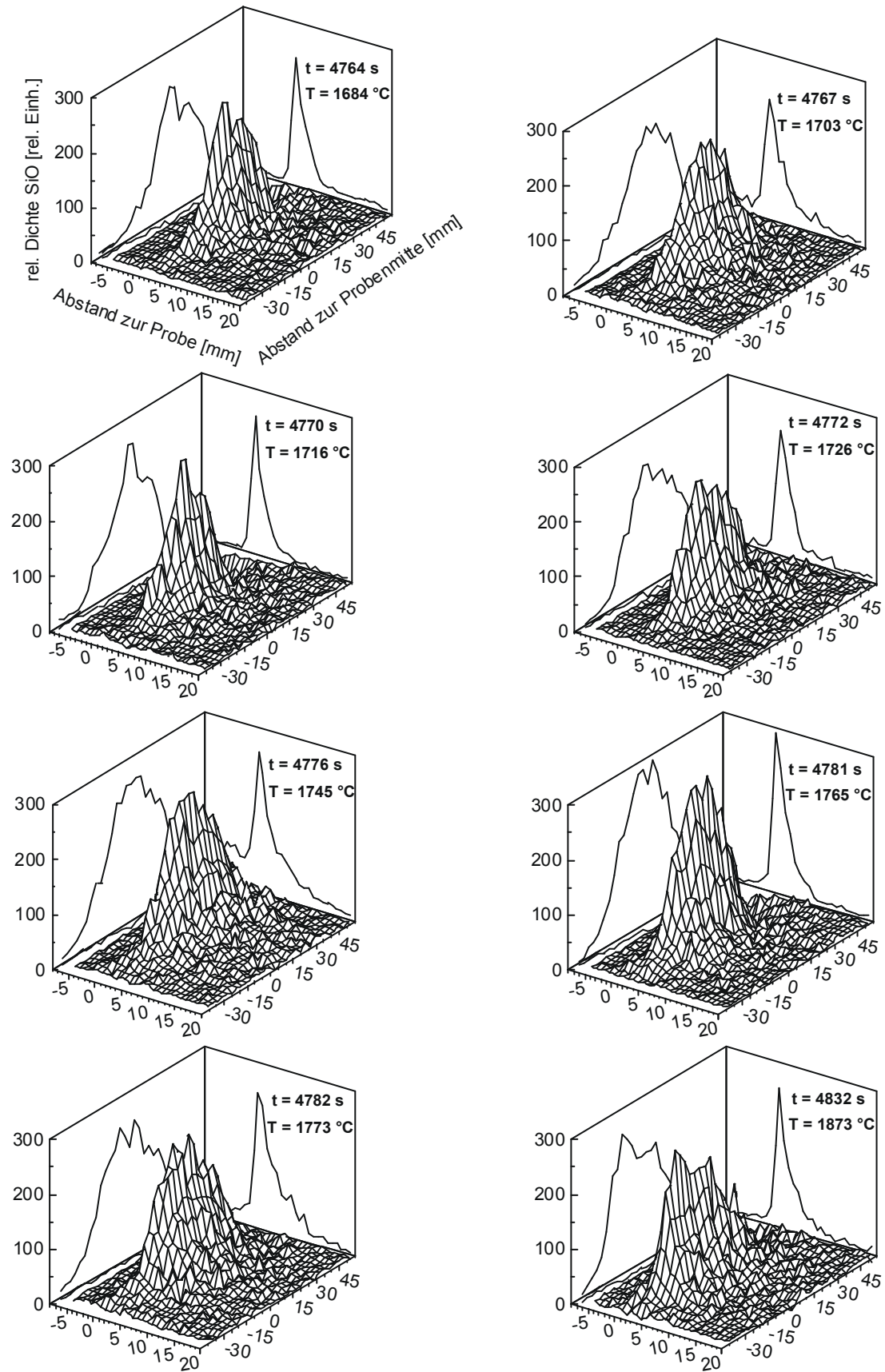


Bild 6.15: Zeitliche Entwicklung der SiO-Produktion im Übergang von passiver zu aktiver Oxidation anhand Bedingung 10 (Fortsetzung).

Es läßt sich erkennen, daß der Überschlag im Bereich um $y=17$ mm bei einer Temperatur von $T=1615$ °C ansetzt und sich von diesem Punkt über die Probe ausbreitet. Dies bedeutet, daß eine Schadstelle im Material oder eine lokale Überhitzung ein Startpunkt für das Einsetzen einer aktiven Oxidation sein kann. Die aktive Oxidation bleibt danach nicht lokal begrenzt, sondern greift auf andere Bereiche des Materials über. Sie breitet sich in circa 40 Sekunden über die gesamte Probenoberfläche aus. In diesem Zeitraum hat das Fluoreszenzsignal einen annähernd gleichbleibenden Signalstand erreicht. Die Temperatur der Probe steigt jedoch deutlich länger um schließlich $\Delta T=260$ °C und findet erst nach circa 110 Sekunden einen Grenzwert von 1880 °C (siehe auch Bild 6.25). Bei Betrachtung der axialen Projektionslinie wird klar, daß die Reaktionen nahe an der Oberfläche ablaufen, da das Signal im axialen Profil stark abklingt.

Die Bedingung 1 ist äquivalent der Versuchsbedingung in Bild 6.8 zur Identifikation von SiO unter Verwendung des Photomultipliers. Der Startpunkt der SiO-Produktion läßt sich in beiden Fällen mit einer Oberflächentemperatur in Verbindung bringen. Das Fluoreszenzsignal nimmt in relativ geringem Maße auf 10000 Einheiten zu ohne einen wesentlichen Einfluß auf die Oberflächentemperatur der SiC- Probe zu haben. Die relative Temperaturerhöhung folgt der relativen schrittweisen Erhöhung des Betriebsstroms. Der Zeitraum des sprunghaften Anstiegs des Signal läßt sich auf circa 43 Sekunden taxieren. Bei einer Erhöhung des Umgebungsdrucks auf 100 Pa steigt allerdings die Oberflächentemperatur um $\Delta T=43$ °C mit Beginn einer SiO-Produktion an (Bild 6.17).

Das Fluoreszenzsignal nimmt ebenfalls um fast eine Größenordnung zu. Der Einfluß des Totaldrucks läßt sich aus dem Vergleich der Bilder 6.16 und 6.17 bestimmen.

Bei gleichem Massendurchsatz verschiebt sich der Umschlagspunkt für steigenden Druck in Richtung steigender Oberflächentemperaturen. Dieser Umstand läßt sich auch durch Vergleich der Bilder von den Versuchsbedingungen 8 und 9, bzw. 11 und 12, nachvollziehen. Als Ausnahme ist der Vergleich der Ergebnisse aus den Versuchen 9 und 10 anzuführen. Bei einem Massenstrom von $N_2/O_2=1.6/0.4$ g/s und einem Druckunterschied von 4.6 hPa, kommt es bei Bedingung 10 bei 1888 K zu einer Transition, wohingegen der Umschlag für Bedingung 9 erst bei einer Oberflächentemperatur von 1943 K erfolgt. Überraschend ist ebenfalls, daß sich der Umschlag bei beiden Bedingungen bei einem Lichtbogenstrom von 1380 A vollzog.

Die hier dargestellten Ergebnisse sind Einzelpulsmessungen, die jeweils mit dem Laserstrahlprofil und einer globalen Laserenergie normiert wurden. Der Übergang von passiver zur aktiver Oxidation muß nicht notwendigerweise einen Temperatursprung induzieren. Besonders bei niedrigem Druck kann sich eine aktive Oxidation ohne Anstieg der Oberflächentemperatur entwickeln, wie in Bild 6.16 zu sehen ist. Grund hierfür ist auch der geringe Wärmeeintrag in das Material.

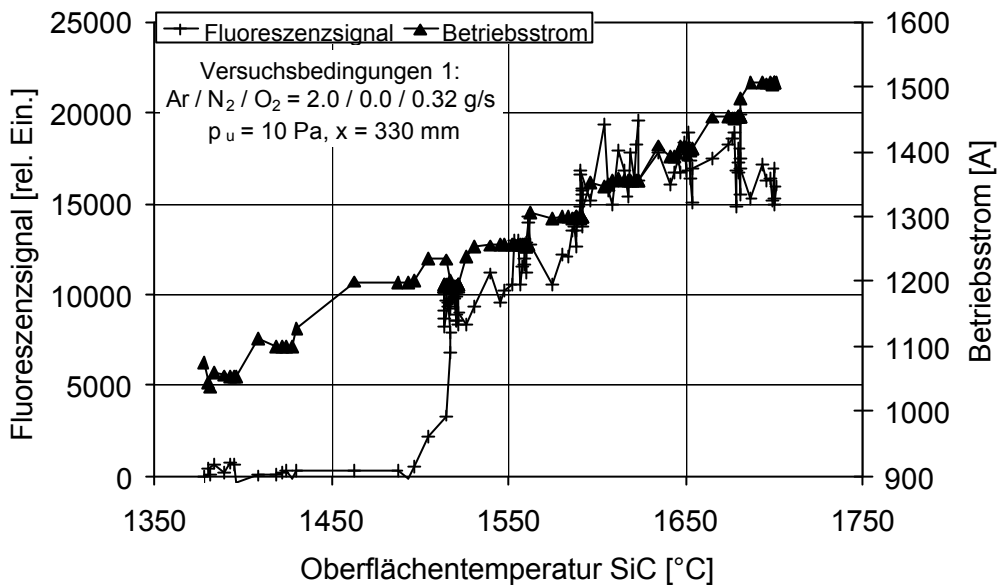


Bild 6.16 a.): SiO-Produktion in einer Ar/ O₂- Strömung in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur für Versuchsbedingung 1.

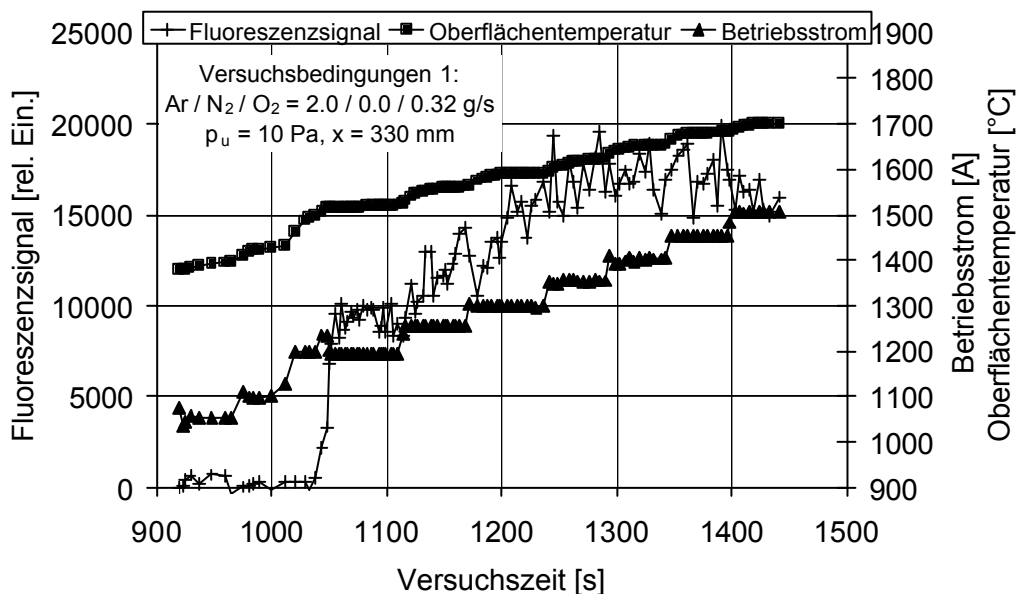


Bild 6.16 b.): SiO-Produktion und Plasmawindkanaldaten in einer Ar/ O₂- Strömung in Abhängigkeit der Versuchszeit für Versuchsbedingung 1.

Zusätzlich zu dem Druckeinfluß auf die Umschlagtemperatur, ist das Fluoreszenzsignal für höhere Drücke um ein Vielfaches stärker. Die Ansatztemperatur für Bedingung 2 liegt bei 1630 °C und es dauert circa 51 Sekunden bis eine stabile Oberflächentemperatur und eine Abschwächung des Signalanstiegs erreicht ist. Der Temperaturverlauf in Bild 6.17 b.) läßt einen leichten Temperatursprung von $\Delta T=43$ K bei konstantem Betriebsstrom erkennen. Damit ergibt sich ein Anstieg von 0.85 °C/s. Der Zeitpunkt des Temperaturanstiegs stimmt mit dem Zeitpunkt der SiO-Produktion in etwa überein, so daß beide Merkmale zur Charakterisierung eines passiv/aktiv Übergangs verwendet werden können.

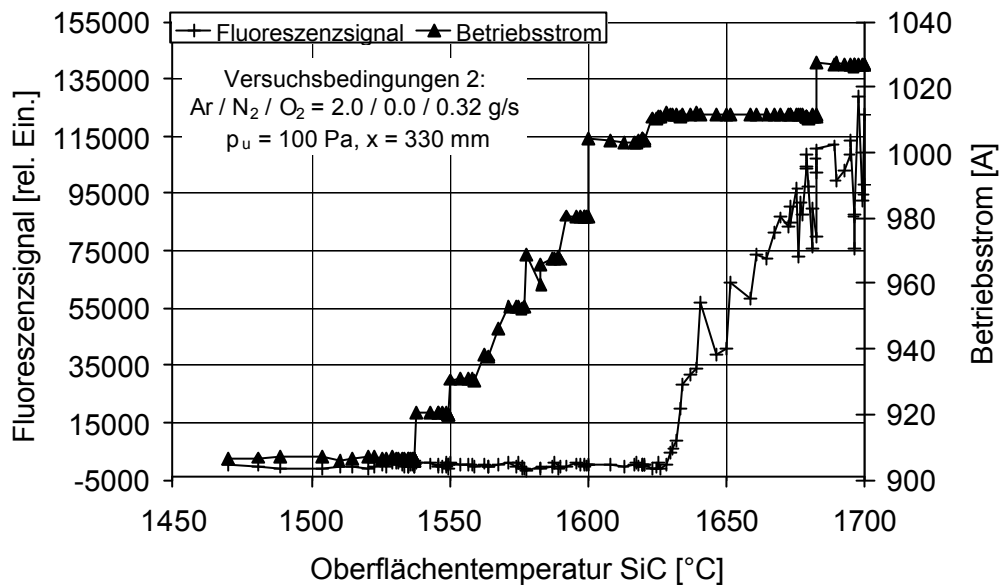


Bild 6.17 a.): SiO-Produktion in einer Ar/ O₂- Strömung in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur für Versuchsbedingung 2.

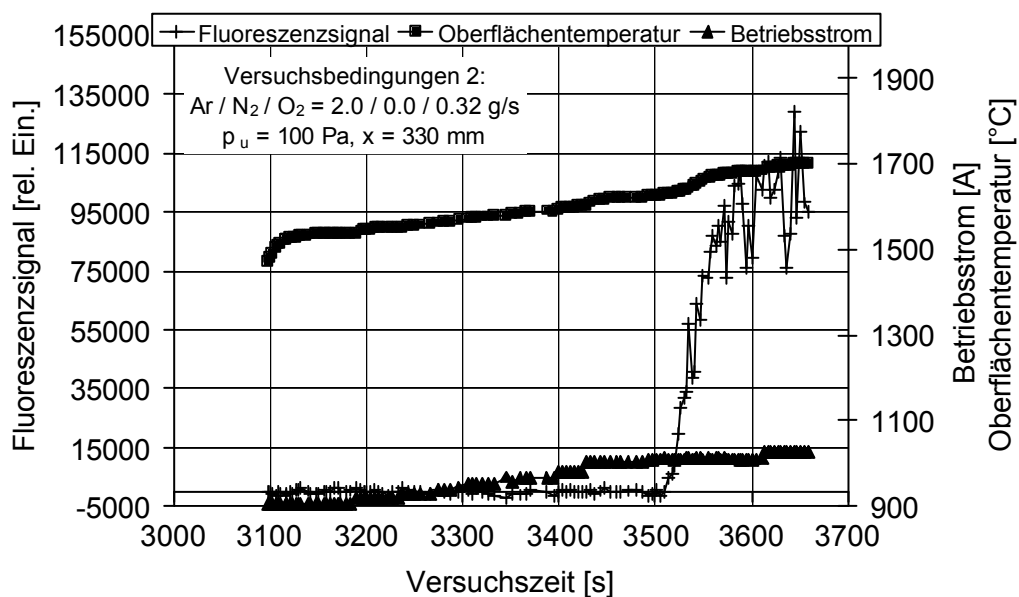


Bild 6.17 b.): SiO-Produktion und Plasmawindkanaldaten in einer Ar/ O₂- Strömung in Abhängigkeit der Versuchszeit für Versuchsbedingung 2.

In einer reinen Argonströmung findet kein Temperatursprung statt (Bild 6.18). Die Probe erwärmt sich gleichmässig. Es ist also sichergestellt, daß die auftretenden Phänomene nicht direkt der Oberflächentemperatur zuzuschreiben sind, sondern als Auswirkungen direkter Wechselwirkungen mit dem Plasma interpretiert werden können.

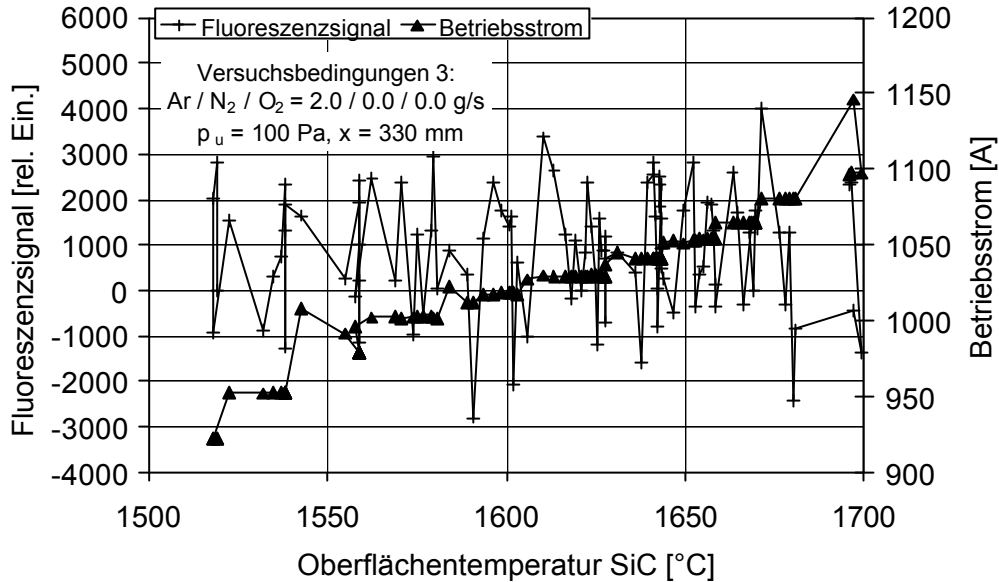


Bild 6.18 a.): SiO-Produktion in einer Argonströmung in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur für Versuchsbedingung 3.

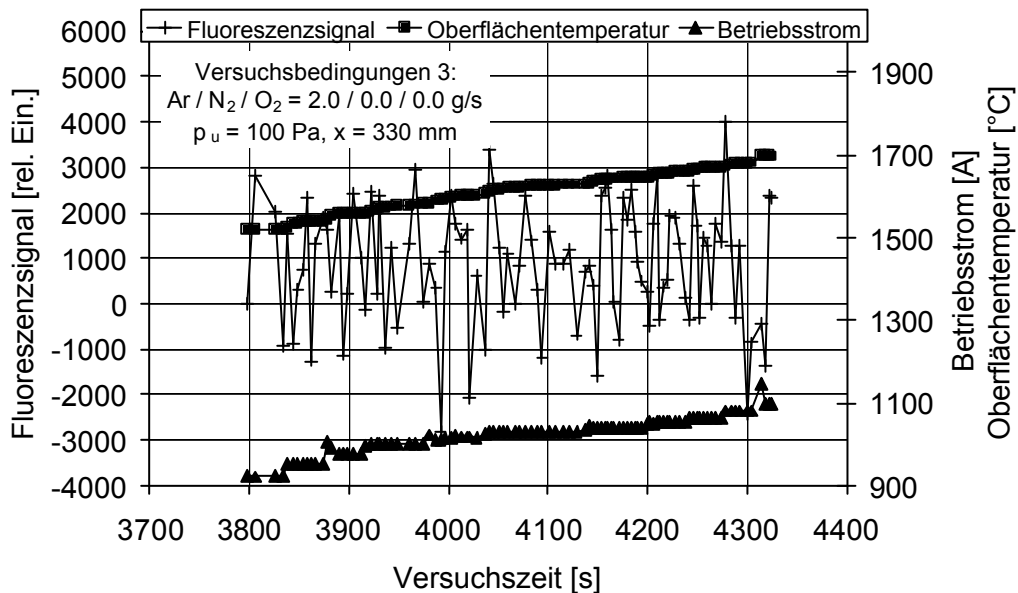


Bild 6.18 b.): SiO-Produktion und Plasmawindkanaldaten in einer Argonströmung in Abhängigkeit der Versuchszeit für Versuchsbedingung 3.

Für die Versuchsbedingung Nr. 4 ergab sich ein passiv/ aktiv Übergang. Im Mittel steigt die Proben­temperatur um $0.5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, d. h. nach 72 Sekunden betrug der Anstieg $\Delta T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Auffällig im Vergleich mit den Versuchen Nr. 1 und Nr. 2 ist, daß sich vor dem sprunghaften Anstieg des Fluoreszenzsignals schon SiO gebildet hat. In den vorangegangenen Versuchen konnte vor dem Umschlag kein SiO detektiert werden. Der Transitions­punkt findet aber bei der gleichen Oberflächentemperatur wie bei Versuch Nr. 2 von 1903 K statt. Der Unterschied zwischen Versuchsbedingung Nr. 2 und Nr. 4 ist die Zumischung von Stickstoff in den Plasmastrahl. Das Phänomen, welches im Zusammenhang mit der SiO -Produktion vor einer

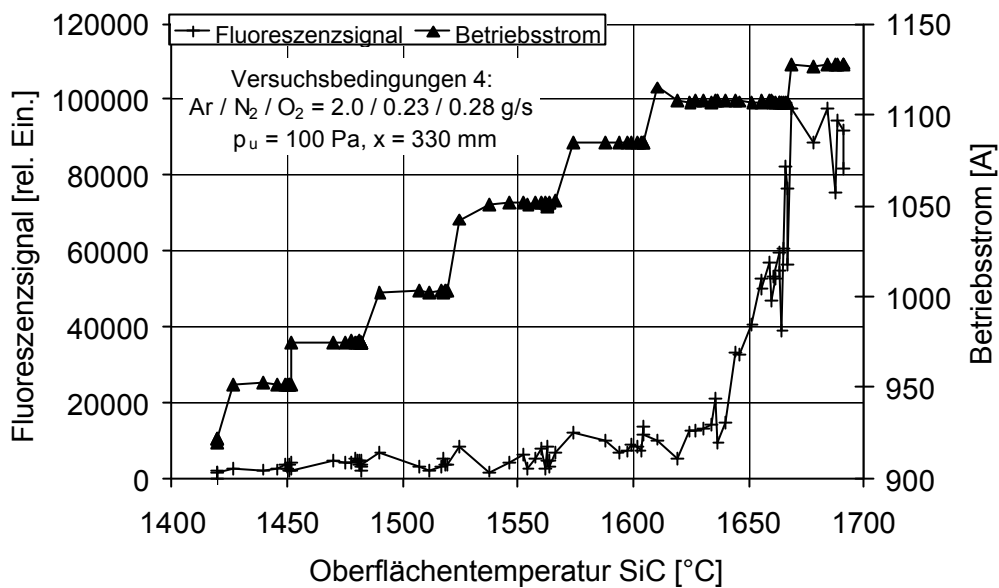


Bild 6.19 a.): SiO -Produktion in einer $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{O}_2$ - Strömung in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur für Versuchsbedingung 4.

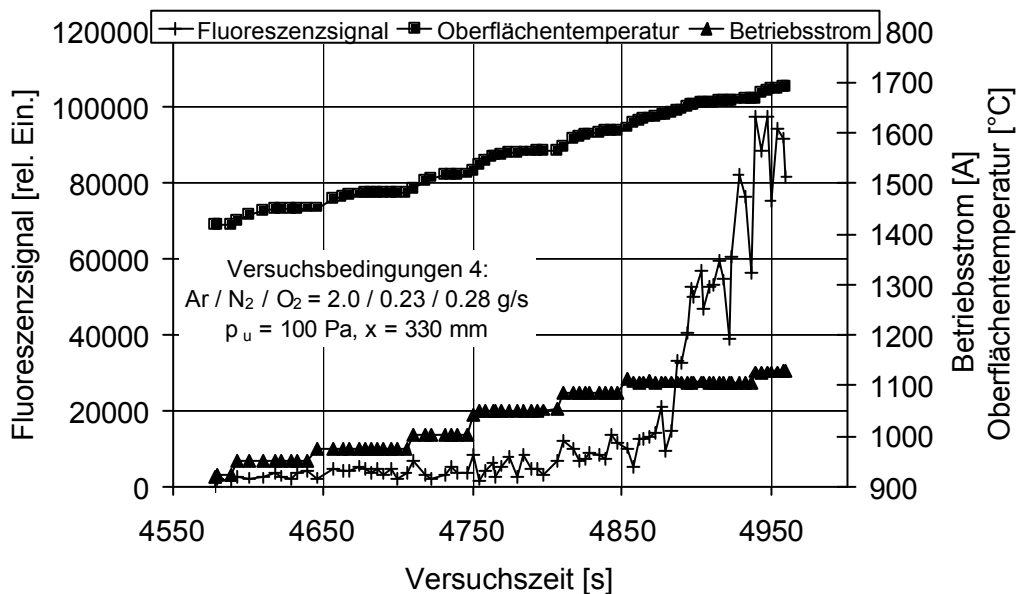


Bild 6.19 b.): SiO -Produktion und Plasmawindkanal­daten in einer $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{O}_2$ - Strömung in Abhängigkeit der Versuchszeit für Versuchsbedingung 4.

Siliziumprobe bei Zumischung von Stickstoff auftrat (Bild 6.14), zeigt sich bei diesen Versuchsbedingungen nicht. Bei höherem Umgebungs- und Totaldruck verhält sich die Oxidation bei gleichem Massendurchfluß wie in Nr. 4 sehr unterschiedlich. Das Fluoreszenzsignal folgt keinem eindeutigen Verlauf, vielmehr tritt eine starke Streuung im Bereich der aktiven Oxidation auf. Schon bei einer Oberflächentemperatur von $T=1540\text{ °C}$ wird im Erosionsprozess SiO produziert. Allerdings gibt es bei diesen Plasmabedingungen offenbar einen Effekt, der die aktive Oxidation, oder besser ausgedrückt, die aktive Oxidation unter Produktion von SiO , zu unterdrücken versucht.

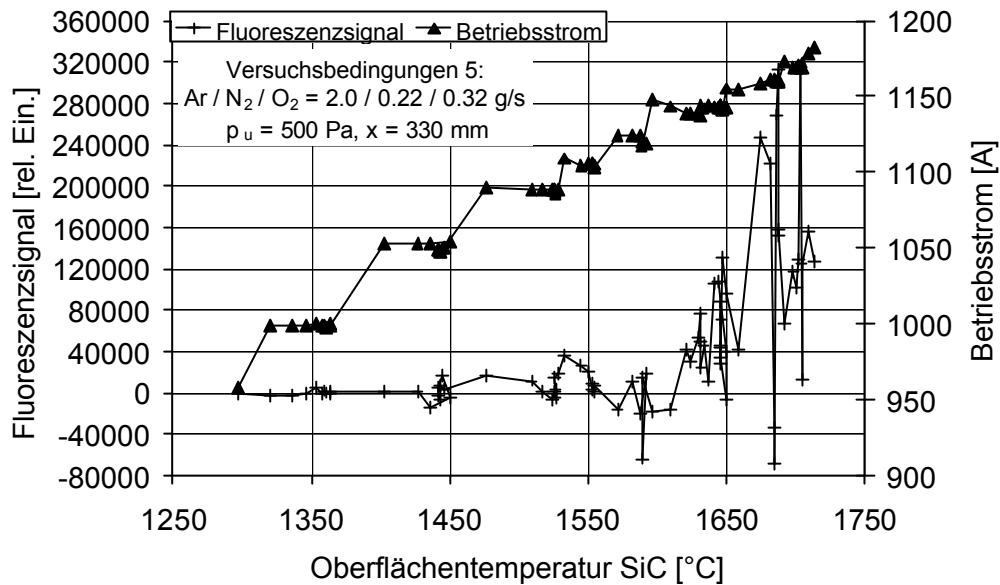


Bild 6.20 a.): SiO -Produktion in einer $\text{Ar} / \text{N}_2 / \text{O}_2$ - Strömung in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur für Versuchsbedingung 5.

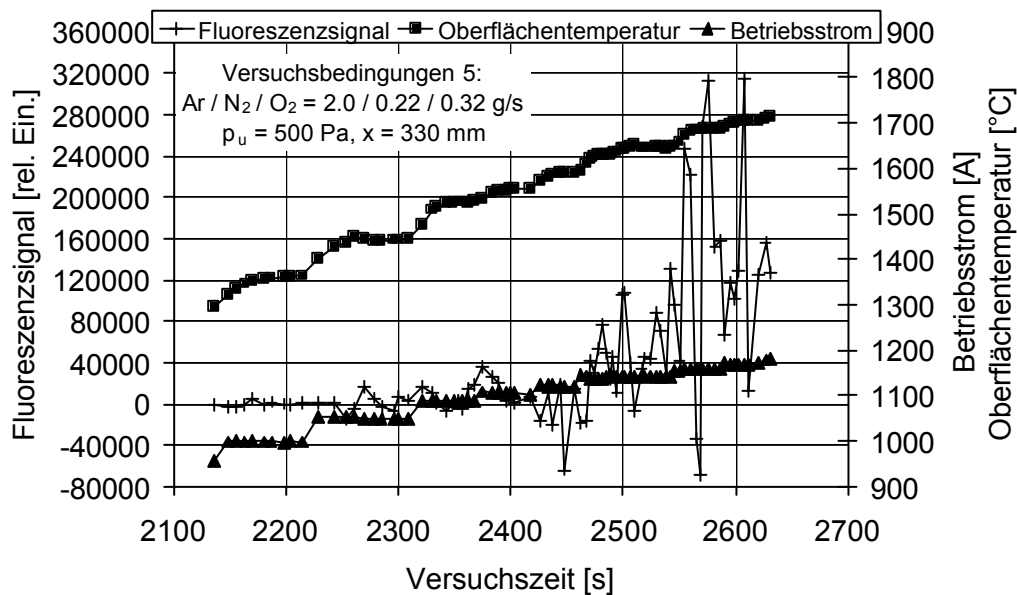


Bild 6.20 b.): SiO -Produktion und Plasmawindkanaldaten in einer $\text{Ar} / \text{N}_2 / \text{O}_2$ - Strömung in Abhängigkeit der Versuchszeit für Versuchsbedingung 5.

In Anbetracht der Versuche in Bild 6.14, könnte dieser Einfluß auf Stickstoff zurückzuführen sein. Der Partialdruck von Stickstoff bei diesen Bedingungen ist gleich dem Partialdruck des Sauerstoffs und zudem annähernd doppelt so groß wie in Versuch Nr. 4. Interessante Effekte zeigten sich während eines Versuchs (Nr. 6) mit gleichen Massenanteilen von Argon, Sauerstoff und Stickstoff bei einem Umgebungsdruck von 100 Pa. Das Fluoreszenzsignal von SiO stieg in kontinuierlicher Weise an, bis es bei einer Oberflächentemperatur $T=1700\text{ °C}$ plötzlich einen Sprung um mehr als das zweifache des Wertes vollzog. Allerdings wirkte wie bei Bedingung Nr. 5 ein Rückstelleffekt, der das Fluoreszenzsignal entsprechend zum vorherigen Verlauf korrigierte.

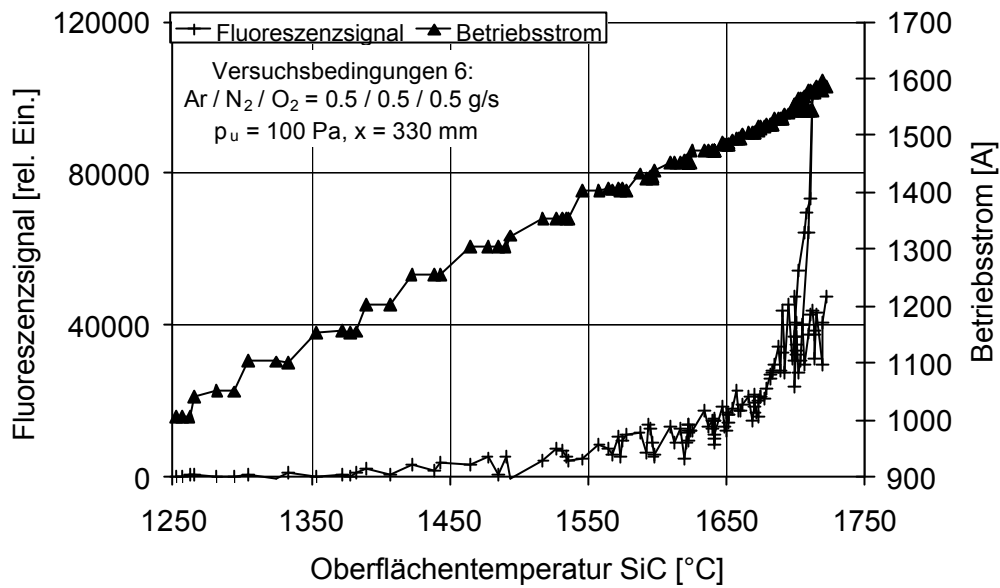


Bild 6.21 a.): SiO-Produktion in einer Ar/ N₂/ O₂- Strömung in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur für Versuchsbedingung 6.

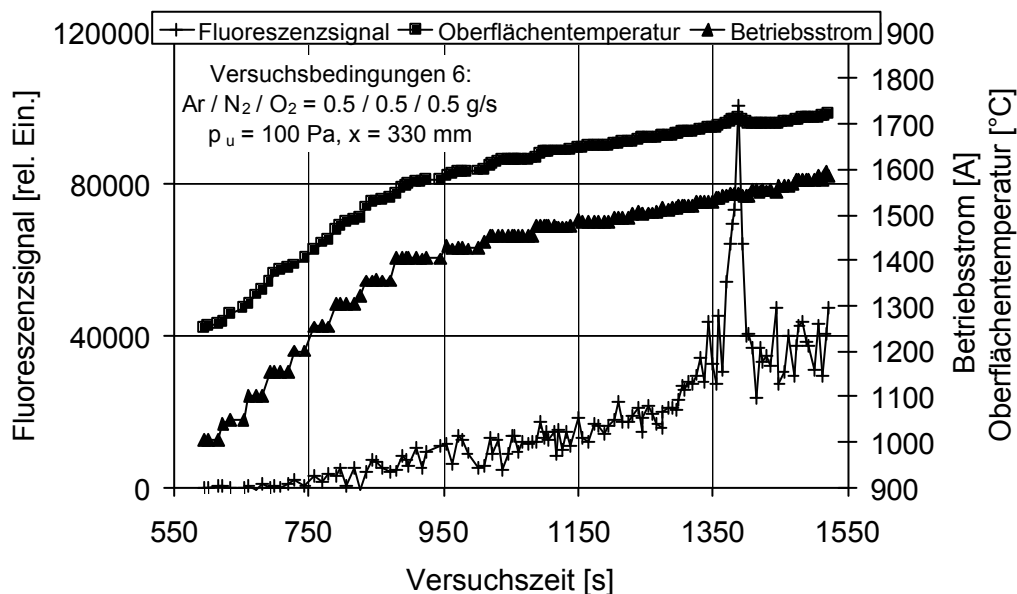


Bild 6.21 b.): SiO-Produktion und Plasmawindkanaldaten in einer Ar/ N₂/ O₂- Strömung in Abhängigkeit der Versuchszeit für Versuchsbedingung 6.

Signifikanterweise beeinflussten diese Effekte auch die Oberflächentemperatur, an der sich das auffällige Verhalten ebenfalls spiegelte. Bei weiterer Stromerhöhung steigt das Fluoreszenzsignal und die Oberflächentemperatur wieder proportional an. Durch die Änderung des Umgebungsdrucks auf 500 Pa (Nr. 7), ergeben sich wieder völlig andere Signalverläufe. Vergleichbar mit der Versuchsbedingung Nr. 5 unterliegt das SiO-Signal starken Fluktuationen, die allerdings in der Intensität unter den Maxima von Nr. 5 liegen. Ein negatives Fluoreszenzsignal bedeutet, daß der zur Korrektur herangezogene Mittelwert der Hintergrundstrahlung größer als das spezifische Fluoreszenzsignal plus Hintergrundstrahlung war.

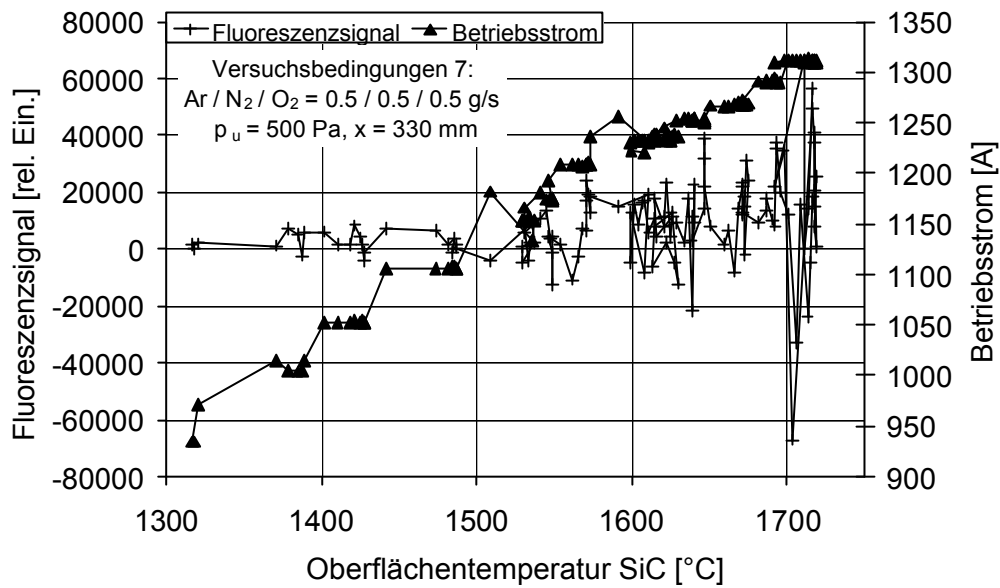


Bild 6.22 a.): SiO-Produktion in einer Ar/ N₂/ O₂- Strömung in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur für Versuchsbedingung 7.

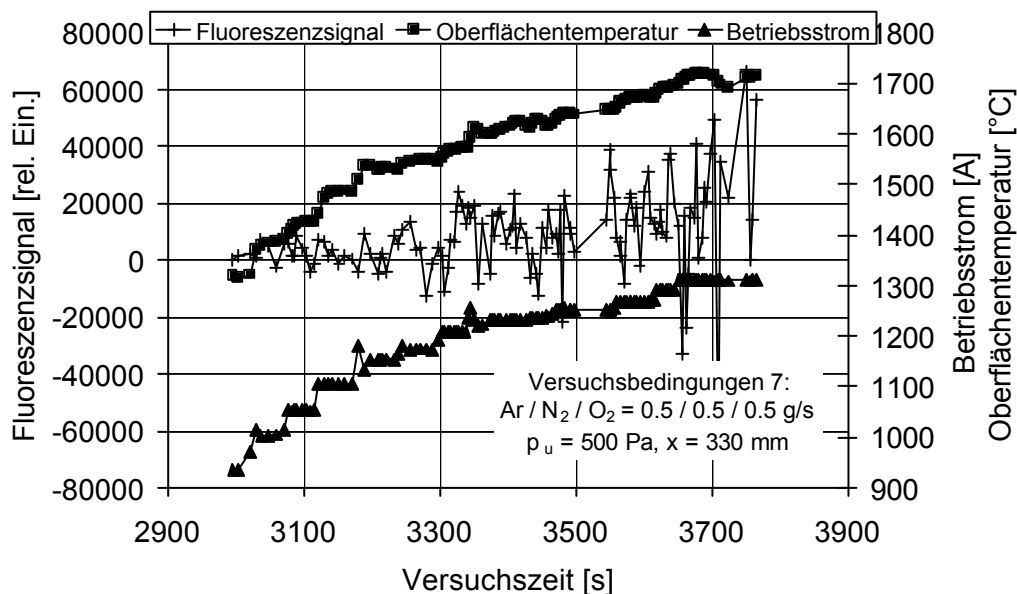


Bild 6.22 b.): SiO-Produktion und Plasmawindkanaldaten in einer Ar/ N₂/ O₂- Strömung in Abhängigkeit der Versuchszeit für Versuchsbedingung 7.

Wie in Bild 6.22 b.) erkennbar, schwankt die SiC- Temperatur bei konstantem Betriebsstrom ebenfalls. Die Fluktuationen im Oxidationsverhalten treten bei Untersuchungen in einem Luftplasma nicht auf (Bild 6.23). Mit minimalem statischen Tankdruck und einem Massenfluß von 2 g/s, wird SiO schon bei ca. 1300 °C gebildet. Mit zunehmender Oberflächentemperatur steigt die Produktion von SiO an und erreicht ab etwa 1600 °C einen relativ konstanten Mittelwert. In Bild 6.23 b.) lassen sich keine Unregelmässigkeiten im Verlauf der Temperatur feststellen. Das SiO-Signal ist im Vergleich zu Bedingung Nr. 1, ebenfalls bei Minimaldruck und annähernd gleichem Partialdruck von Sauerstoff, um das Doppelte höher, obwohl in Bedingung Nr. 1 ein Signal- und Temperatursprung bei $T=1496$ °C auftraten.

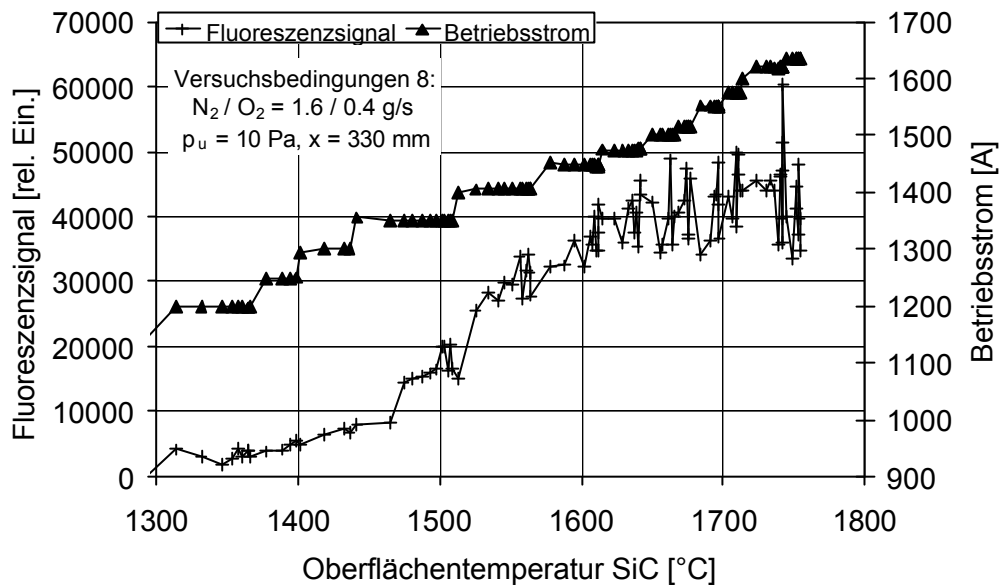


Bild 6.23 a.): SiO-Produktion in einer N_2/O_2 -Strömung in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur für Versuchsbedingung 8.

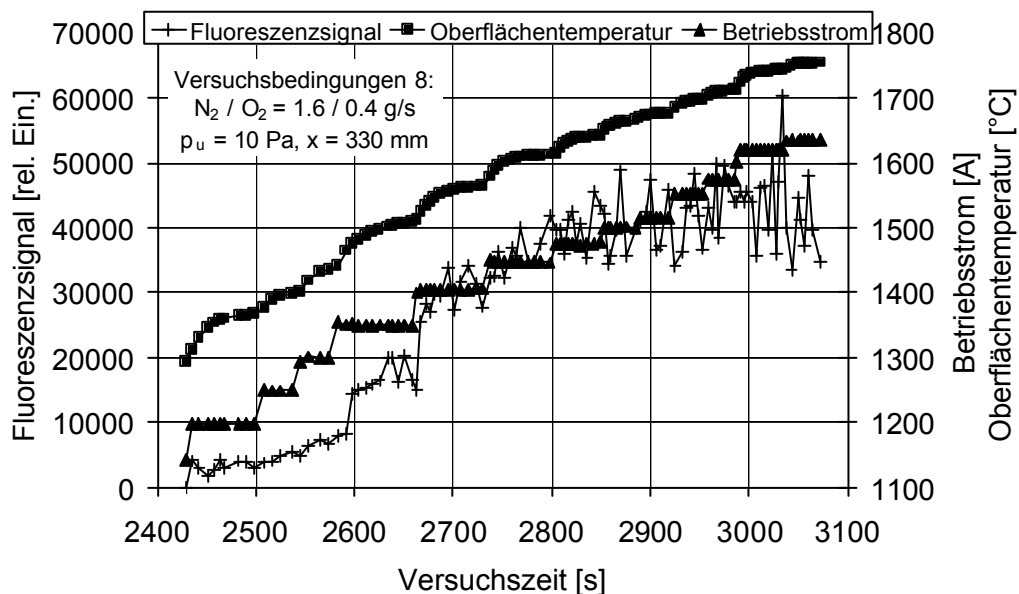


Bild 6.23 b.): SiO-Produktion und Plasmawindkanaldaten in einer N_2/O_2 -Strömung in Abhängigkeit der Versuchszeit für Versuchsbedingung 8.

Werden SiC-Proben einem Luftplasma bei höheren Umgebungsdrücken ausgesetzt, so kommt es unter allen Bedingungen von Nr. 9 bis Nr. 12 zur aktiven Oxidation, mit einem sprunghaften Anstieg in der Oberflächentemperatur und im SiO-Fluoreszenzsignal. Während Versuchsbedingung Nr. 9 kommt es vor dem Signalsprung zu einem leichten Anstieg der SiO-Fluoreszenz. Der Signalsprung selbst entsteht aus einer massiven SiO-Produktion bei einer Umschlagstemperatur von 1640 °C und einem Sprung in der Oberflächentemperatur um 160 °C auf 1800 °C. Dieser Temperaturanstieg erstreckt sich über einen Zeitraum von 32 Sekunden, d. h. mit einem ΔT von 5 °C/s, was im Vergleich mit Versuch Nr.2 und 4 um eine Größenordnung schneller ist.

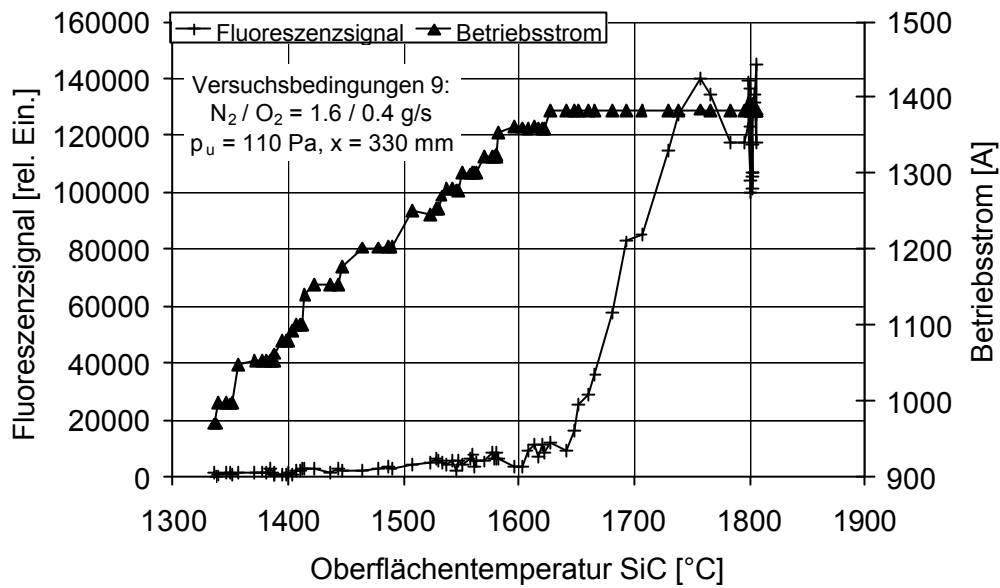


Bild 6.24 a.): SiO-Produktion in einer N_2 / O_2 -Strömung in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur für Versuchsbedingung 9.

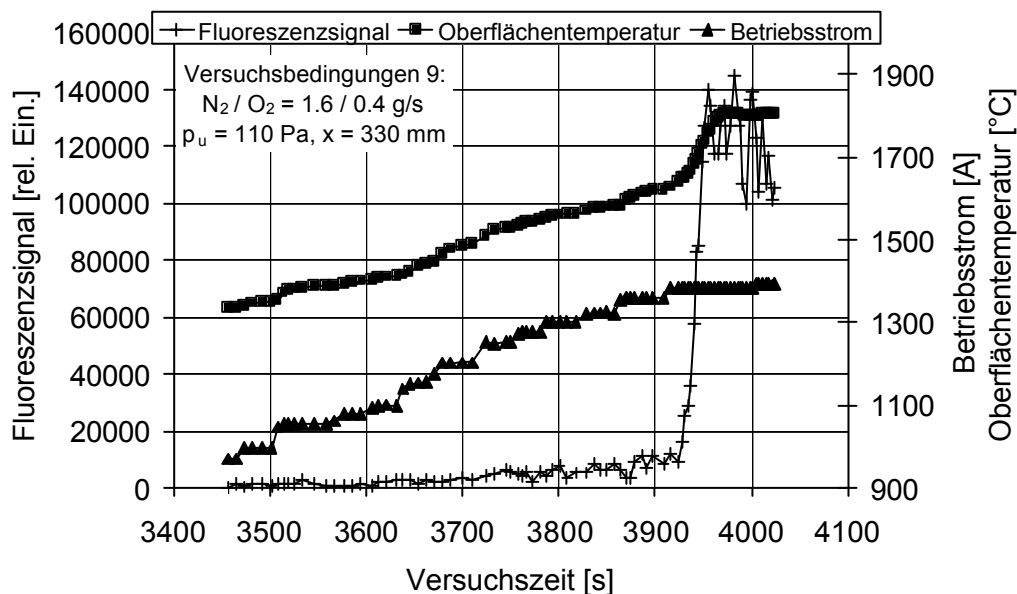


Bild 6.24 b.): SiO-Produktion und Plasmawindkanaldaten in einer N_2 / O_2 -Strömung in Abhängigkeit der Versuchszeit für Versuchsbedingung 9.

Für die Versuchsbedingung Nr. 10 beträgt die Steigung der Temperatur $\Delta T=6.5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ und die Temperatur erreicht nach einem Umschlag bei $T=1615\text{ }^{\circ}\text{C}$ einen annähernd konstanten Wert bei $T=1880\text{ }^{\circ}\text{C}$. Im Vergleich mit Versuchsbedingung Nr. 9 ergeben sich annähernd 5 mal so starke Fluoreszenzsignale bei etwa doppeltem Temperaturanstieg die allerdings für höhere Temperaturen ziemlich stark schwanken. Möglicherweise stehen diese Schwankungen in Relation mit Schwankungen im Betriebsverhalten des Plasmagenerators. Der Lichtbogen oszilliert zwischen verschiedenen diffusen Ansatzpunkten an der Anode, die zu meßbaren Plasmaschwankungen im kHz-Bereich führen [58]. Die PLIF Messungen liefern einen zeitlichen Ausschnitt von 30 ns, sind also durch solche Schwankungen beeinflusst. Allerdings ist die Repetitionsrate des Lasersystems bei weitem zu gering um eine solche kHz Schwankung aufzulösen.

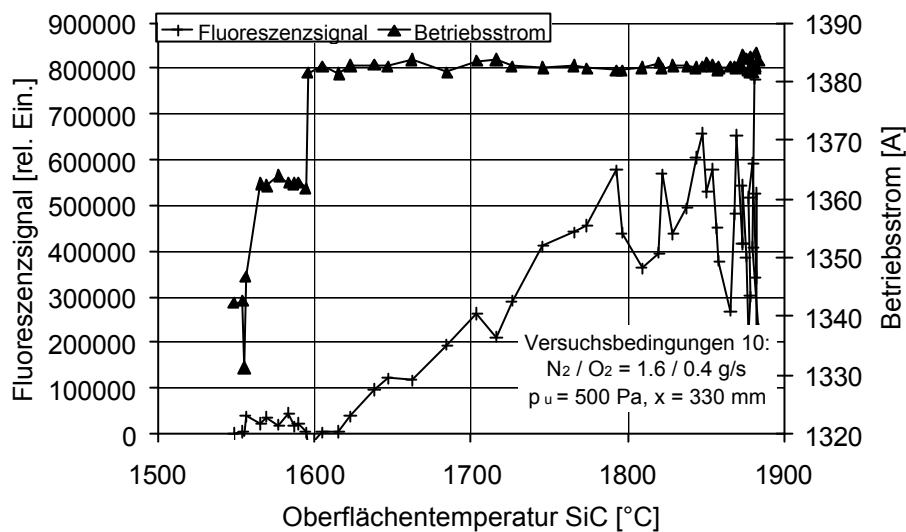


Bild 6.25 a.): SiO-Produktion in einer N_2/O_2 -Strömung in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur für Versuchsbedingung 10.

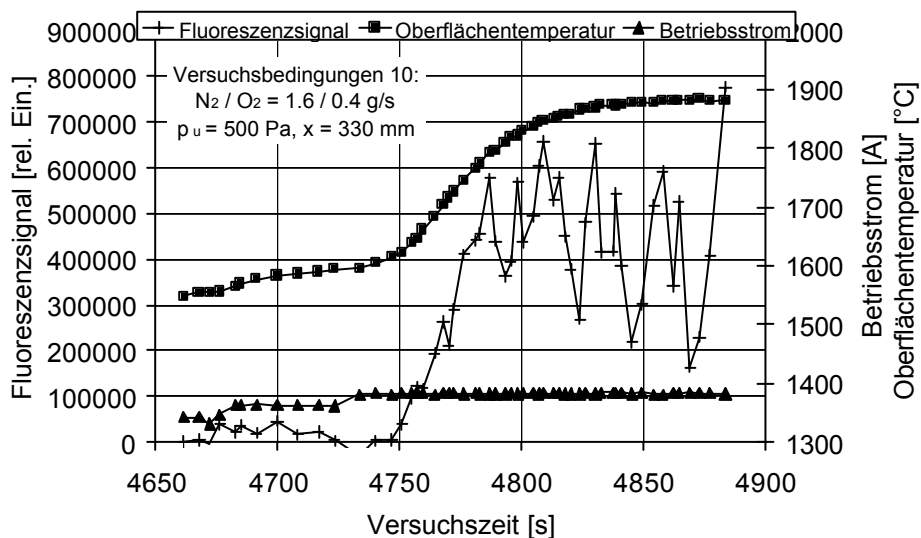


Bild 6.25 b.): SiO-Produktion und Plasmawindkanaldaten in einer N_2/O_2 -Strömung in Abhängigkeit der Versuchszeit für Versuchsbedingung 10.

Möglicherweise war eine Überlagerung der Repetitionsrate des Lasers mit der Frequenz der Plasmaschwankungen für die Schwankungen im Fluoreszenzsignal verantwortlich.

Ein größerer Massenstrom in Versuchsbedingung Nr. 11 resultiert im Vergleich mit Versuch Nr. 9 zu stärkeren Fluoreszenzsignalen. Die Transition setzt bei einer Oberflächentemperatur von 1943 °C ein. Der Temperatursprung ist aber mit $\Delta T=116$ °C etwas geringer, wohingegen die Transitionszeit um das Dreifache länger ist, als im Versuch Nr. 9. Dies resultiert in einer relativen Erwärmung von 1,16 °C/s.

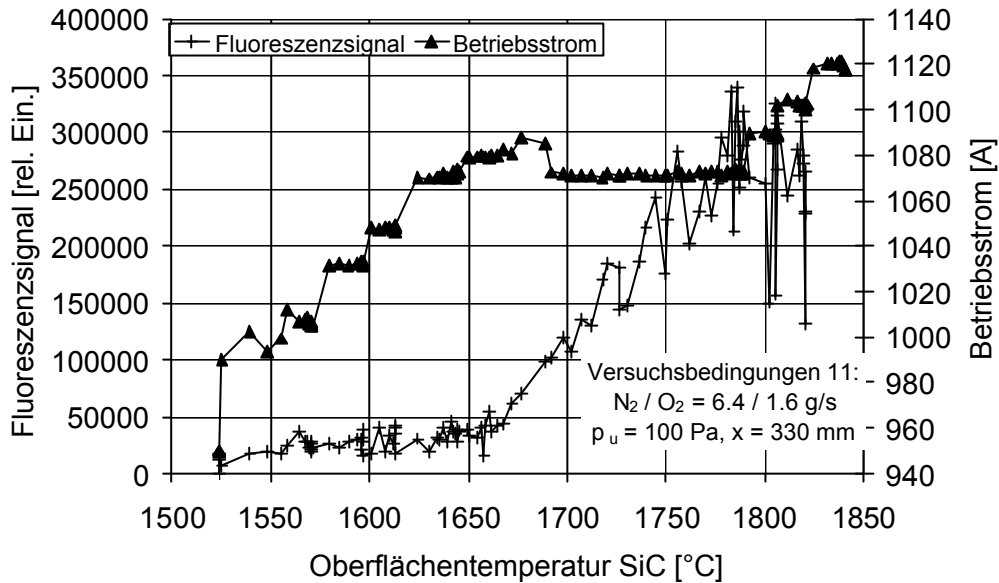


Bild 6.26 a.): SiO-Produktion in einer N_2/O_2 -Strömung in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur für Versuchsbedingung 11.

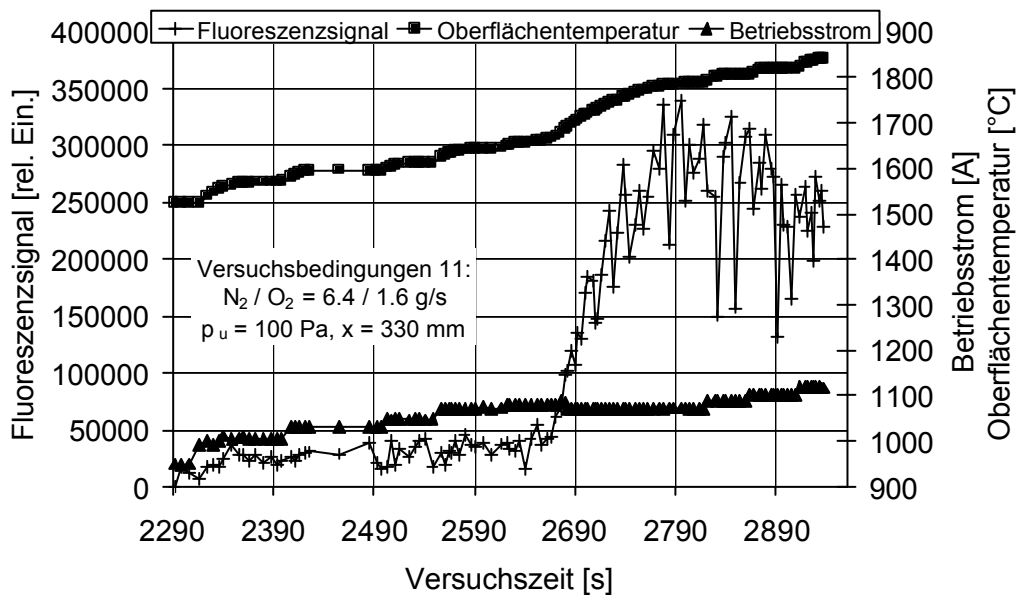


Bild 6.26 b.): SiO-Produktion und Plasmawindkanaldaten in einer N_2/O_2 -Strömung in Abhängigkeit der Versuchszeit für Versuchsbedingung 11.

Für einen Massenstrom von 8 g/s und einen Totaldruck von 771 Pa, setzt der Umschlag erwartungsgemäß bei einer höheren Temperatur von 1983 °C ein. Das Fluoreszenzsignal ist allerdings wesentlich geringer als in vergleichbaren Versuchen von Bedingung 10, obwohl bei beiden Versuchen der Temperatursprung circa $\Delta T=260$ °C beträgt und auch der Totaldruck gleich ist. Die relative Erwärmung errechnet sich zu 12,3 °C/s, d. h. dies ist mit Abstand der steilste Temperaturanstieg unter den hier betrachteten Versuchen. Der Strom wurde nach Einsetzen der aktiven Oxidation nicht mehr weiter erhöht, da die resultierende Oberflächentemperatur schon nahe der Einsatzgrenze des SiC-Materials war.

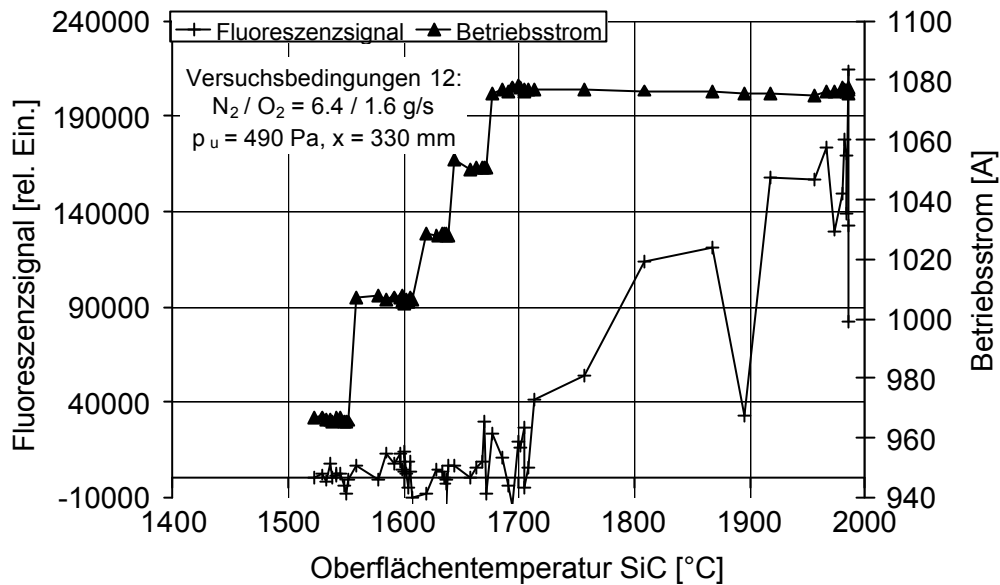


Bild 6.27 a.): SiO-Produktion in einer N_2/O_2 -Strömung in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur für Versuchsbedingung 12.

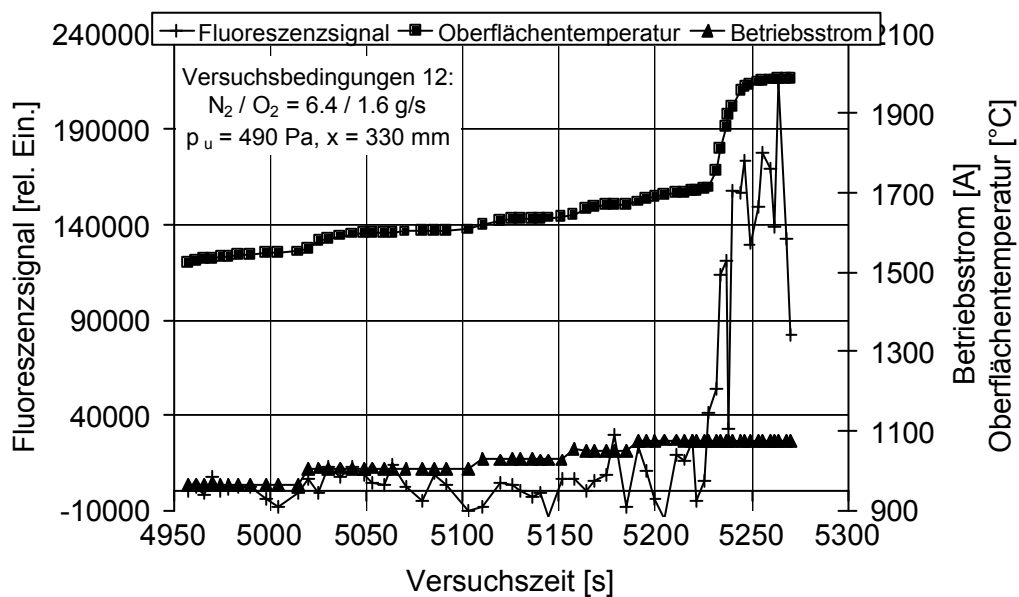


Bild 6.27 b.): SiO-Produktion und Plasmawindkanaldaten in einer N_2/O_2 -Strömung in Abhängigkeit der Versuchszeit für Versuchsbedingung 12.

7. Schlußfolgerungen aus den Messergebnissen

Die umfangreichen Daten aus den laserdiagnostischen Versuchen zeigen die Komplexität der Einflüsse verschiedener Umgebungszustände und deren Auswirkung auf das Oxidationsverhalten. Da sich mehrere unbekannte Prozesse überlagern, bedarf es weiterer Forschung und Datengewinnung, um eine aussagekräftige Regression der Daten in Bezug auf die Erosionseigenschaften von SiC-haltigen Hitzeschutzmaterialien zu erreichen.

7.1 Diskussion der experimentellen Ergebnisse im Ar- und Ar/O₂-Plasma

In einem Argonplasma mit einem Umgebungsdruck von 100 Pa findet keine Oxidation statt. Daraus läßt sich schliessen, daß die Zumischung von Sauerstoff aus der Umgebung in den Argonplasmastrahl bei Untersuchungen an der Position $x=330$ mm, keine nennenswerte Rolle im Oxidationsverhalten spielt. Bild 7.1 zeigt das Fluoreszenzsignal und die Höhe des Temperatursprungs in einem Argonplasma bei Zumischung von Sauerstoff als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks. Sauerstoff ist der Auslöser für die Transition. Hilfer schließt aus den Ergebnissen von Energiebilanzbetrachtungen, daß Rekombinationsreaktionen von atomarem Sauerstoff keine Rolle bei der Entwicklung des Temperatursprungs spielen können, da die beobachtete freigesetzte Wärme bei Einsetzen der aktiven Oxidation aus den Reaktionen des Hitzeschutzmaterials mit Sauerstoff hergeleitet werden kann.

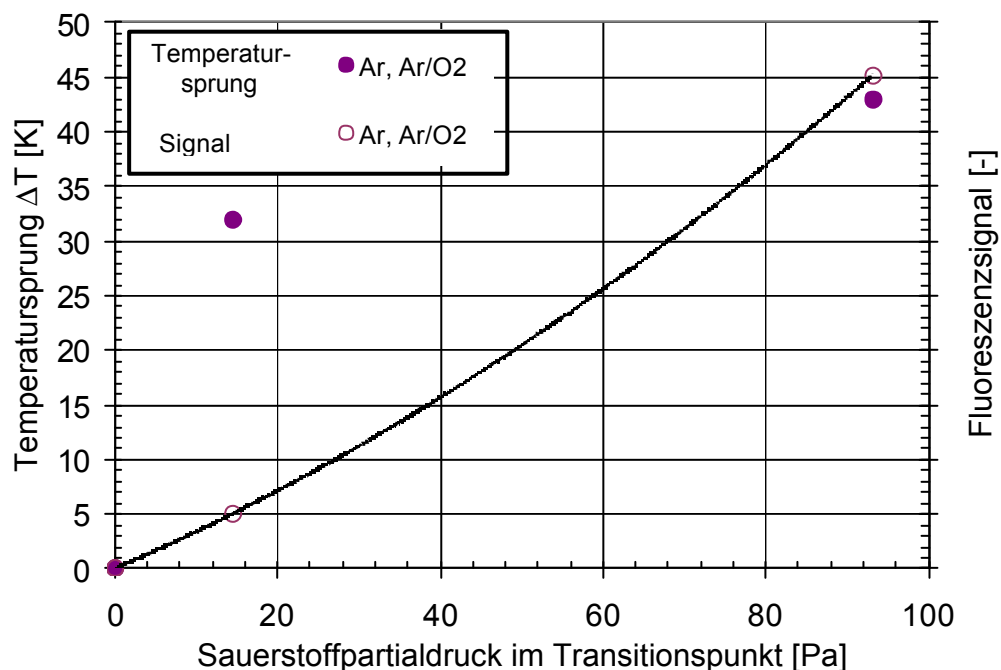


Bild 7.1: Darstellung des Fluoreszenzsignals und des Temperatursprungs als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks im Ar- und Ar/O₂-Plasma.

7.2 Diskussion der experimentellen Ergebnisse im Ar/N₂/O₂-Plasma

Im Vergleich zu Bild 6.15, in dem die zeitliche Entwicklung des Fluoreszenzsignals graphisch aufgetragen wurde und sich ein lokaler Umschlag über die gesamte Probe ausbreitete, liefert Versuch Nr. 6 ein überraschendes Verhalten in Bezug auf die Produktion von SiO und auf die Ausbildung eines Temperatursprungs. Mit einer stetigen Bildung von SiO setzt die aktive Oxidation ohne den charakteristischen Temperatursprung ein bis allerdings das SiO-Signal begleitet von einem plötzlichen Oberflächentemperaturanstieg, stark ansteigt. Allerdings klang das SiO-Fluoreszenzsignal nach ungefähr 30 Sekunden wieder ab und die Oberflächentemperatur ging ebenfalls wieder zurück. Es gibt augenscheinlich einen Einfluss von Stickstoff auf das Oxidationsverhalten bei diesem Versuch. Dieser Einfluss muss in der weiteren Forschung auf diesem Gebiet untersucht werden, damit ein detailliertes Verständnis der beteiligten Reaktionen geschaffen wird.

Ein ähnlicher Effekt wie in Versuch 6 könnte auch während den Vorversuchen mit einer reinen Siliziumprobe in einer ausgeprägteren Form aufgetreten sein. In beiden Versuchen muß der Einfluß von atomarem Stickstoff dazu führen, die aktive Oxidation mit Freisetzung von Siliziummonoxyd zu unterbinden. Im gleichen Licht können die Ergebnisse von Versuch 5 und 7 gesehen werden, die möglicherweise einen Grenzbereich von SiO-Produktion und dem entgegenwirkenden Prozess beschreiben und deshalb ein stark fluktuierendes Signal mit Trend zur SiO-Produktion zeigen. Da bei Versuch 6 der Massendurchsatz gering und der Betriebsstrom mit $I=1500-1600$ A recht hoch war, kann man von vollständig dissoziiertem und teilweise ionisiertem Sauerstoff und teilweise dissoziiertem Stickstoff ausgehen, wohingegen in Versuch 5 die Dissoziationsrate von Stickstoff und Sauerstoff weit geringer eingeschätzt werden kann. Da der Umgebungsdruck in den Versuchen 5 und 7 mit 500 Pa höher war als in Versuch 6 mit 100 Pa, wird über die erhöhte Wahrscheinlichkeit von Stößen, ein besserer Energieaustausch in der Grenzschicht vor dem Hitzeschutzmaterial stattfinden. Dadurch ändert sich der Grad des thermischen Nichtgleichgewichts. Die Ergebnisse von diesen beiden Versuchen unterscheiden sich auch durch die Schwankungen im Fluoreszenzsignal. Dieser Faktor wird möglicherweise durch Stickstoffatome verursacht, die durch die Grenzschicht und durch die Schutzschicht der Probe diffundieren und chemische Reaktionen in der Kontaktschicht zwischen Schutzschicht und Hitzeschutzmaterial unter Freisetzung von SiN induzieren. Bei Vergleich der Bilder aus den Versuchen in einem Ar/N₂/O₂-Plasma, Bild 7.1 und aus den Versuchen in Ar/O₂ oder in Luft zeigt sich, dass die Trends bezüglich dem Transitionspunkt in Abhängigkeit von dem Sauerstoffpartialdruck möglicherweise unterschiedliche Charakteristiken aufweisen. Während sich für Luft und Ar/O₂ der Transitionspunkt für steigende Sauerstoffpartialdrücke in Richtung steigender Oberflächentemperaturen verschiebt, scheint sich für das Oxidationsverhalten in einem Ar/N₂/O₂-Plasma ein anderer Trend zu zeigen wie in Bild 7.2 gezeigt wird. Es ist zu erwähnen, dass der Stickstoffanteil für die Versuchsbedingungen #6 und 7 gegenüber Bedingungen 4 und 5 deutlich erhöht wurde, und somit der Einfluss des Stickstoffs diesen Trend verursachen könnte.

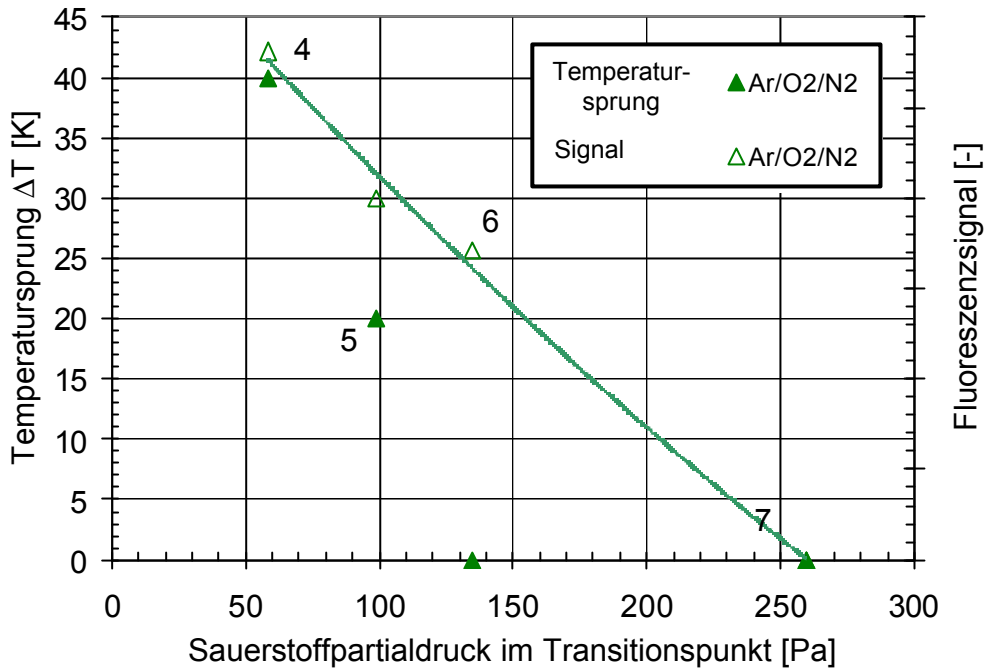
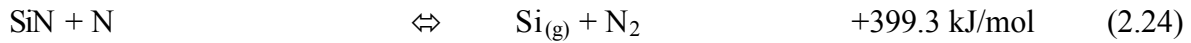
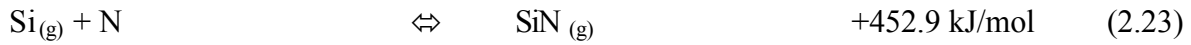


Bild 7.2: Darstellung des Fluoreszenzsignals und des Temperatursprungs als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks im Ar/N₂/O₂-Plasma.

7.3 Diskussion der experimentellen Ergebnisse im N₂/O₂-Plasma

Die freigesetzte Wärme vor der Probe, d.h. die zusätzliche Energiezufuhr durch chemische Reaktionsenthalpie, in einem Luftplasma ist wesentlich größer als beim entsprechenden Fall in Argon. Der Sprung in der Oberflächentemperatur und das Fluoreszenzsignal nimmt für steigenden Sauerstoffpartialdruck zu. Vor dem Umschlag von passiver zu aktiver Oxidation bildete sich in allen Fällen eine Schutzschicht aus SiO₂ aus. Für die Zersetzung der SiO₂-Schutzschicht ist nach Hilfer vor allem das Vorhandensein von atomarem Sauerstoff in der Nichtgleichgewichtsumgebung kritisch. Die Signalverläufe in den Bildern 6.23 bis 6.27 zeigen, daß das SiO-Signal für Umgebungsdrücke von 100 Pa und weniger, langsam aber stetig ansteigt bevor es zum Umschlag in die aktive Oxidation kommt. Hald sieht allerdings einen wesentlichen Einfluss von atomarem Stickstoff in Bezug auf den Abbau von SiO₂-Schichten und zum Temperatursprung. In dem in Bild 6.14 beschriebenen Versuch, bei dem eine reine Siliziumprobe im Ar/O₂-Plasma mit LIF untersucht wurde, zeigte sich, daß SiO im Probenfrontbereich entsteht. Wurde bei konstanter und stabiler Oberflächentemperatur Stickstoff in nur geringen Mengen zugeführt, verschwand das SiO-Signal und die Oberflächentemperatur verringerte sich um ~17 ° (bei der in Ar/O₂ ausreichend SiO detektiert werden konnte). Die von Hald für den Temperatursprung an SiC hauptsächlich verantwortlich gemachten Prozesse sind die in Gleichungen 2.23 und 2.24 beschriebenen Reaktionen. Da die Reaktionen exotherm verlaufen, müßte dabei aber ein wesentlicher

Energiebetrag frei werden und sich die Oberflächentemperatur erhöhen, was für Versuche an Si nicht beobachtet werden konnte. Daraus folgt, dass die Reaktionszone nicht an der Oberfläche liegen kann wenn nachfolgende Reaktionen an dem Abbau beteiligt sind.



Bei Vergleich von Versuch 1 mit Versuch 8 zeigt sich (siehe Tabelle 7.1), daß der Transitionspunkt bei den Experimenten in Ar/O₂ und N₂/O₂ ungefähr bei der gleichen Oberflächentemperatur für ähnliche Sauerstoffpartialdrücke liegt.

Versuchsbedingung Nr. 6 und Nr. 10 haben die niedrigsten Schwerteilchengeschwindigkeiten (O-1987 m/s, N-2321 m/s, bzw. O-1046 m/s, N-1429 m/s), bei denen ein eindeutiger Umschlag stattgefunden hat. Die Transitionspunkte finden nach Bild 7.5 bei etwas höheren Sauerstoffpartialdrücken statt, als bei den anderen Bedingungen. Die Teilchengeschwindigkeiten sind für die Bedingungen Nr. 9 am größten (O-2991 m/s, N-4706 m/s) und der Übergang für die gemessene Probestemperatur von 1670 °C liegt bei einem kleineren Sauerstoffpartialdruck als der Übergang unter den Bedingungen Nr. 11 (O-2790 m/s, N-3064 m/s) mit der gleichen Probestemperatur.

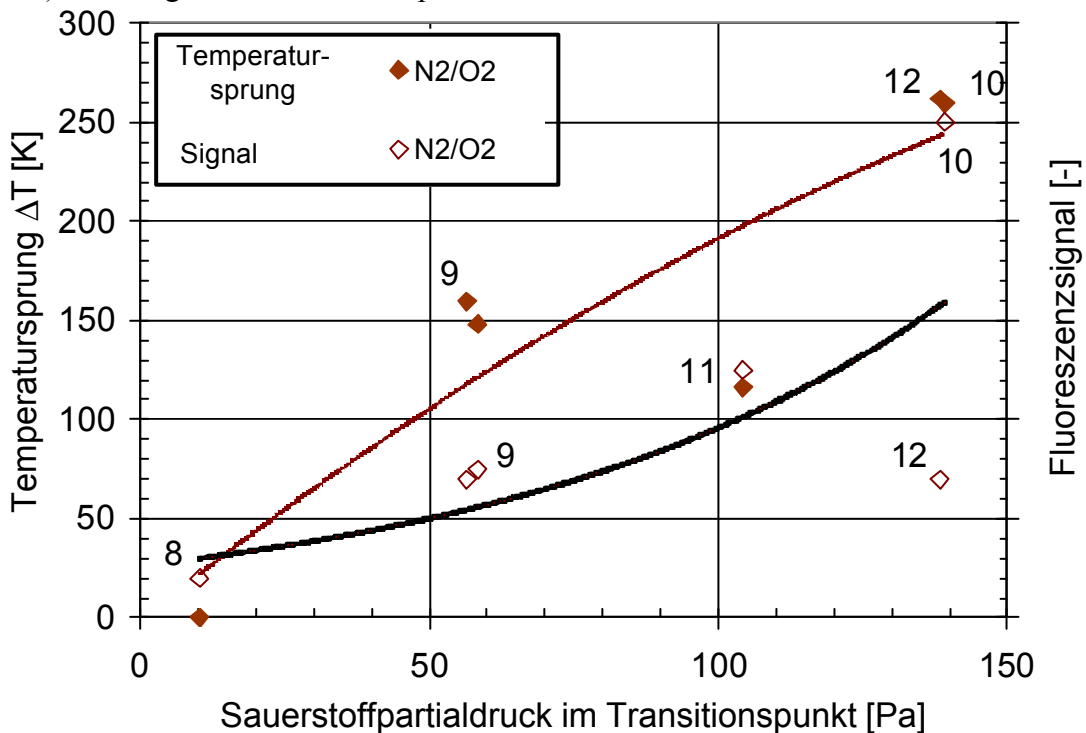


Bild 7.3: Darstellung des Fluoreszenzsignals und des Temperatursprungs als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks im N₂/O₂-Plasma.

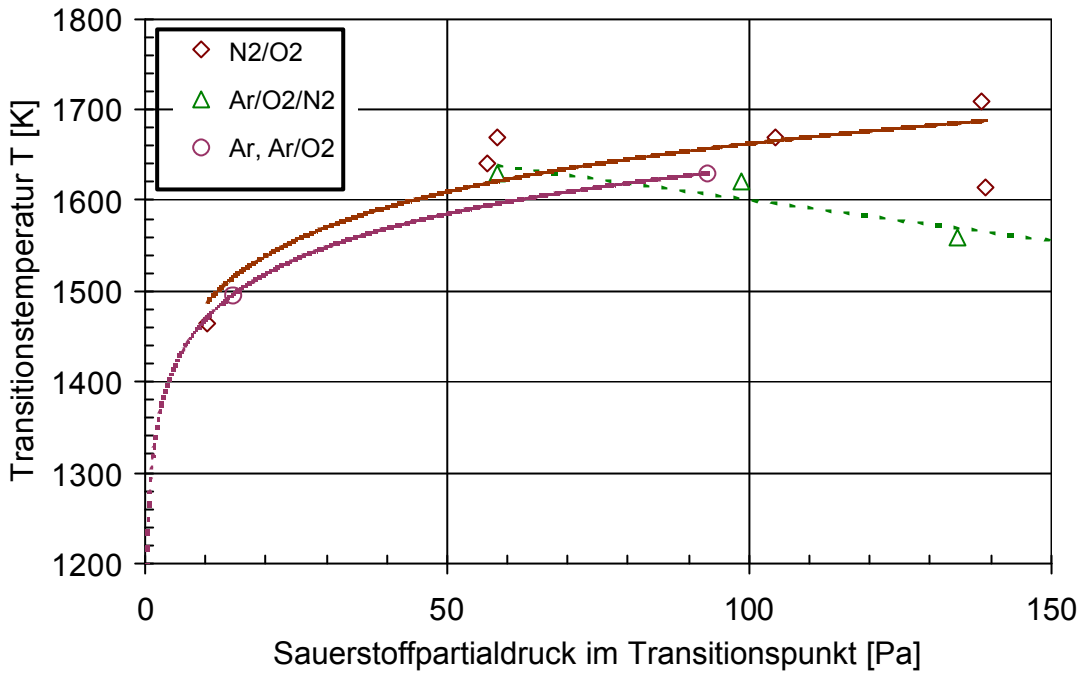


Bild 7.4: Vergleich der Transitionstemperatur als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks in verschiedenen Hochenthalpieplasmen.

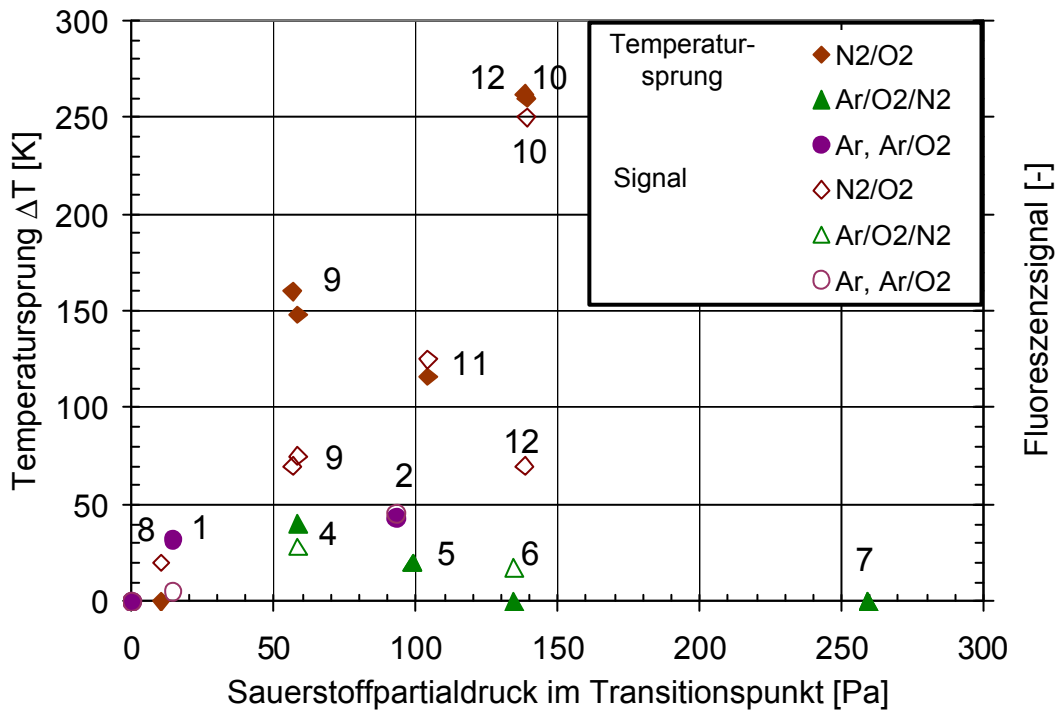


Bild 7.5: Zusammenfassende Darstellung des Fluoreszenzsignals und des Temperatur-sprungs als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks in verschiedenen Hochenthalpieplasmen.

Bild 7.4 und 7.5 fassen die gemessenen Daten in jeweils einer Grafik für die verschiedenen Betriebsparameter und Umgebungsbedingungen zusammen.

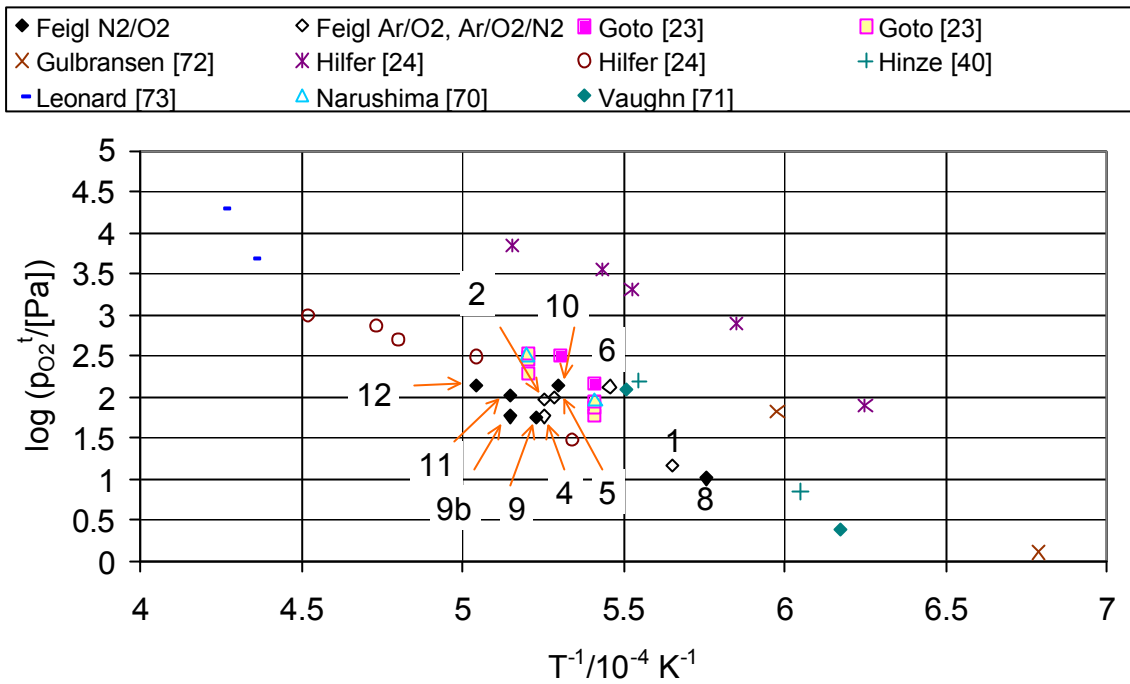


Bild 7.6: Vergleich der am IRS gemessenen Umschlagspunkten mit Literaturdaten.

Der Einfluß der Plasmateilchengeschwindigkeit zeigt sich an der Lage der Transitionsunkte. Für steigende Plasmageschwindigkeit verschiebt sich der Übergang hin zu kleineren Sauerstoffpartialdrücken [23].

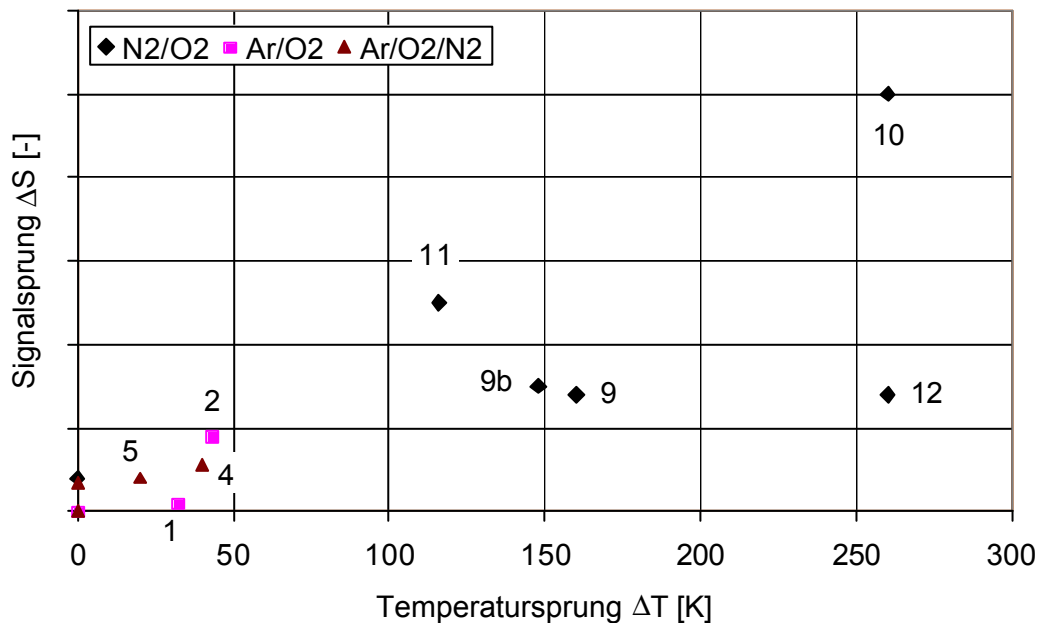


Bild 7.7: Temperatursprung und Fluoreszenzsignal als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks im Überschlagnpunkt.

V. Nr.	Gasdurchsatz [g/s]			Strom [A]	Druck [hPa]		Um- schlag	T _{flame} [K]	ΔT [K]	AS [normiert auf SFB II, V. 9]	At [s]	P _{ox} [hPa]	ΔT/At [K/s]	AS/At [F/s]	ΔS/ΔT [F/K]	[kW/ m ³]	T _N [K]	v _N [m/s]	T _O [K]	v _O [m/s]
	Ar	N ₂	O ₂		P _a	P _t														
1	2.0	0.0	0.32	1200	0.30	0.87	X	1769	32	0.07	43	1.16	0.74	234	314	472	-	-	14800	3012
2	2.0	0.0	0.32	1010	1	5.6	X	1903	43	0.65	51	1.97	0.84	1772	2101	555	-	-	10100	2438
3	2.0	0.0	0.0	1010	1	4.69		-	-	-	-	-	-	-	-	529	-	-	9980	2023
4	2.0	0.23	0.28	1100	1	4.48	X	1903	40	0.40	72	1.77	0.56	781	1406	580	16800	2456	17200	1309
5	2.0	0.22	0.32	1140	5	7.58	X	1893	20	0.29	70	1.99	0.29	571	2000	751	16800	2314	17400	1102
6	0.5	0.5	0.5	1500	1	3.49	XXX	1833	0	0.24	600	2.13	0.00	57		588	20700	2321	20100	1987
7	0.5	0.5	0.5	1200	5	7.64		-	-	-	-	2.41	-	-		885	18600	2543	18100	2540
8	0.0	1.6	0.4	1350	0.30	0.57	X	1737	0	0.29	300	1.01	0.00	133		394	20000	3232	18000	2446
9	0.0	1.6	0.4	1380	1	3.15	X	1913	160	1.00	32	1.75	5.00	4375	875	719	19300	4706	17500	2991
10	0.0	1.6	0.4	1380	5	7.75	X	1888	260	3.57	40	2.14	6.50	12500	1923	903	12900	1429	18000	2046
11	0.0	6.4	1.6	1080	1	5.81	X	1943	116	1.79	100	2.02	1.16	2500	2155	754	15900	3064	17400	2790
12	0.0	6.4	1.6	1080	5	7.71	X	1983	260	1.00	21	2.14	12.4	6667	538	833	14200	2872	17300	2409

7.4 Schlußfolgerungen und Empfehlungen

Die grundlegenden Trends des Übergangs von passiver zu aktiver Oxidation wurden durch diese Arbeit erstmals an einem Erosionsprodukt erforscht. Sie lassen sich durch folgende Kriterien zusammenfassen:

1. Das während des Übergangs von passiver zu aktiver Oxidation entstehende Molekül SiO kann mit der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz detektiert und qualitativ untersucht werden.
2. SiO wird an der Oberfläche des siliziumhaltigen Materials gebildet und nimmt mit zunehmenden Abstand von der Oberfläche ab.
3. Atomarer Stickstoff spielt eine wesentliche Rolle bei der Oxidation von strahlungsgekühlten siliziumhaltigen Hitzeschutzmaterialien.
4. Bei konstantem Massendurchsatz verschiebt sich der Umschlagspunkt der Transition für steigenden Druck in Richtung steigender Oberflächentemperaturen.
5. Höhere Anströmgeschwindigkeiten führen zu einer Transition bei niedrigerem Sauerstoffpartialdruck.
6. Eine Schadstelle im Material oder eine lokale Überhitzung kann ein Startpunkt für das Einsetzen einer aktiven Oxidation sein. Die aktive Oxidation greift auf andere Bereiche des Materials über.

Es lassen sich zwei verschiedene Arten von Umschlag von passiver zu aktiver Oxidation definieren. Der Umschlag von passiver zu aktiver Oxidation in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks und der Umschlag von passiver zu aktiver Oxidation, bei der die Oberflächentemperatur so hoch ist, damit die SiO₂- Schutzschicht schmilzt und Bläschen gebildet werden. Bei Abtragung der Schutzschicht durch die Strömungsteilchen und Verbrauch des gebundenen Sauerstoffs durch das Material wird die Oberfläche des Materials freigelegt und ist dann dem Oxydator in der freien Anströmung ausgesetzt. Dieser Übergang stellt die Einsatzgrenze dar und ist gekennzeichnet durch ein plötzliches Ansteigen der Oberflächentemperatur der Probe. Durch Erforschung der Transition unter Bläschenbildung läßt sich eine obere Einsatzgrenze des Materials in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen festlegen.

Im Hinblick auf zukünftige Forschungsvorhaben lassen sich aus dieser Arbeit mehrere Themenschwerpunkte definieren. Der wohl interessanteste Forschungsschwerpunkt liegt auf einer weiteren systematischen Untersuchung der passiv/ aktiv Übergänge. Andere Erosionsprodukte oder Reaktionsradikale (wie z. B. SiN) können mit Hilfe der LIF-Methode im Umschlagspunkt in situ untersucht werden. Zudem würde es sich empfehlen, eine genaue Untersuchung des Erosionsprozesses im Hinblick auf die Dicke der Schutzschicht und im Hinblick auf Wärmefluß auf SiC durchzuführen.

Literaturverzeichnis

1. Auweter-Kurtz M.: "Lichtbogenantriebe für Weltraumaufgaben", Verlag B.G. Teubner, Stuttgart 1992
2. Habiger H.A.: "Elektrostatische Sonden und Fabry-Perot-Interferometrie zur Untersuchung von lichtbogenbeheizten Plasmen für Triebwerksanwendungen und Wiedereintrittssimulation", Dissertation, Institut für Raumfahrtsysteme, Universität Stuttgart, 1994.
3. Laure, S.: „Experimentelle Simulation der Staupunktsströmung eines mit hoher Geschwindigkeit wiedereintretenden Raumflugkörpers und deren Charakterisierung mittels mechanischer Sonden“, Dissertation, Universität Stuttgart, 1998.
4. Feigl, M.: „Entwurf, Aufbau und Inbetriebnahme eines Lichtwellenleitersystems für ein Fabry-Perot Interferometer“, Studienarbeit IRS-95-S15, Institut für Raumfahrtsysteme, Universität Stuttgart, 1995.:
5. Winter, M, Auweter-Kurtz M.: „Boundary Layer Investigation in Front of a Blunt Body in a Subsonic Air Plasma Flow by Emission Spectroscopic Means“, AIAA-98-2460, 7th Thermophysics and Heat Transfer Conf., Albuquerque, Juni 1998.
6. Arepalli, S.: "Demonstration of the feasibility of laser induced fluorescence for arc jet flow diagnostics", NASA Johnson Space Center CR-185595, 1989.
7. Ruyten W.M., Burtner D., Keefer D.: "Laser-induced fluorescence measurements on the plume from a 1kW arcjet operated on simulated Ammonia", 23rd International Electric Propulsion Conference, Seattle, WA, IEPC-93-127, 1993.
8. Beck W.H., Dankert C., Eitelberg G., Gundlach G.: "Preliminary laser-induced fluorescence measurements in several facilities in preparation for application to studies in the high enthalpy shock tunnel Göttingen (HEG)", 30th Aerospace Science Meeting&Exhibit, Reno, NV, January 6-9, 1992. In: American Institute of Aeronautics and Astronautics AIAA 92-0143, pp. 1-10, 1992.
9. Kohse-Hoeinghaus K.: „Laser Techniques for the Quantitative Detection of Reactive Intermediates in Combustion Systems“, Prog. Energy Combust. Sci. 20, 203-279,1994.
10. Koch U., Gülhan A., Esser B.: "Determination of NO-rotational- and vibrational temperature profiles in a high enthalpy flow field with nonequilibrium", First Joint French-German Symposium on Simulation of Atmospheric Entries by Means of Ground Test Facilities, Stuttgart, Germany, November 17-19, 1999.
11. Gundlach G.: "Untersuchung der Rotationsenergie-Wechselwirkung von NO an technischen Oberflächen in verdünnter Hyperschallströmung mit laserinduzierter Fluoreszenz", Forschungsbericht 95-38, Institut für Strömungsmechanik, DLR Göttingen, 1995.
12. Bischel W. K., Perry B. E., Crosley D.R.: "Two photon laser-induced fluorescence in oxygen and nitrogen atoms“, Chemical Physics Letters, Vol.82, No. 1, pp. 85-88, 1981.

13. Bamford D.J., O'Keefe A., Babikian D.S., Stewart D.A., Strawa A.W.: "Characterization of Arcjet Flows Using Laser-Induced Fluorescence", *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol.9, No.1, January-March 1995.
14. Fletcher D. G.: "Arcjet flow properties determined from laser-induced fluorescence of atomic nitrogen", 36th Aerospace Sciences Meeting&Exhibit, January 12-15, Reno, NV, AIAA-98-0205, 1998.
15. Fletcher D.G., Bamford D.J.: „Arcjet flow characterization using laser-induced fluorescence of atomic species“, 7th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference, June 15-18, Albuquerque, NM, AIAA-98-2458, 1998.
16. Walkup R.E., Raider S.I., *Appl. Phys. Lett.* 53, pp 888, 1988.
17. Van de Weijer P., Zwerver B.H.: „Laser-induced fluorescence of OH and SiO molecules during thermal chemical vapour deposition of SiO₂ from silane-oxygen mixtures“, *Chemical Physical Letters*, Vol. 163, No. 1, pp. 48-54, November 1989.
18. Heynes A.J.: "Laser-induced fluorescence of silicon monoxide in a glow discharge and an atmospheric pressure flame", *Chemical Physics Letters*, Vol. 181, No. 2, 3, pp. 237-244, 1993.
19. Goodwin G., Capwell D., Paul P.H.: "Planar Laser-Induced Fluorescence Diagnostics of Pulsed Laser Ablation of Silicon," *Materials Research Society Annual Conference*, San Francisco, CA, April 1995.
20. Drira I., Spielfiedel A., Edwards S., Feautrier N.: "Theoretical Study of the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ and $E^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ Bands of SiO", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 60, No. 1, pp. 1-8, 1998.
21. Field R.W., Lagerqvist A., Renhorn I.: "A perturbation study of the low lying SiO electronic states", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 66, No. 2, pp. 868-869, January 1977.
22. Langhoff S.R., Arnold J.O.: "Theoretical study of the $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$, $C^1\Sigma^-$, and $E^1\Sigma^+$ states of the SiO molecule", *J. Chem. Phys.* 70 (02), pp. 852-863, 1979.
23. T. Goto, H. Homma, T. Hirai: „High temperature oxidation of CVD silicon carbide – passive/active oxidation and bubble formation -“, *Electrochemical Society Proceedings Volume 98-9*, pp. 395-408.
24. Hilfer G.: "Experimentelle und theoretische Beiträge zur Plasma-Wand-Wechselwirkung keramischer Hitzeschutzmaterialien unter Wiedereintrittsbedingungen", *Dissertation*, Institut für Raumfahrtsysteme, Universität Stuttgart, 1998.
25. Haken, Wolf: „Atom- und Quantenphysik“, Springer Verlag, 1980.
26. Wagner C.: „“, *J. Appl. Physics*, Vol. 29, 1958, S. 1295-1297.
27. Seitzman J.M.: „Quantitative Applications Of Fluorescence Imaging In Combustion“, HTGL Report No. T-275, Stanford University, June 1991.
28. Opila E.J., Jacobsen N.S.: „SiO(g) Formation from SiC in Mixed Oxidizing-Reducing Gases“, *Oxidation of Metals*, Vol. 44, Nos. 5/6, 1995, S. 527-544.

29. Grau T., Messerschmid E.: „Numerical Investigation of a Partially Ionized Air Flow in a Plasma Wind Tunnel“, AIAA 98-2955, 7th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference, Albuquerque, NM, USA, Juni 1998.
30. Balat M., Peze P., Lebrun M., Olalde G.: „Application of microwave plasma to the oxidation of ceramic material under conditions of atmospheric re-entry“, Surface and Coatings Technology, Vol. 60, 587-591, 1993.
31. White W.B., Johnson W.M., Dantzig G.B.: Chem. Phys. 28 [5], 751, 1958.
32. Frohn A.: „Einführung in die Technische Thermodynamik“, 2. Auflage, Aula Verlag Wiesbaden, ISBN 3-89104.
33. JANAF Thermochemical Tables, 2nd edition, National Bureau of Standards, Washington, DC, 1971
34. Brdicka R.: „Grundlagen der physikalischen Chemie“, 15. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, BNr. 5706007 1982.
35. Autorenkollektiv: „Verfahrenstechnik, Reaktionstechnik I“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, BNr. 5408886, 1974.
36. Besmann T. M.: „Solgasmix-PV, a computer program to calculate equilibrium relationships in complex chemical systems“, ORNL/TM-5775, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee 37830, 1977. Erhalten von NEA Data Bank, Package ID. NESC 9944/01, Frankreich.
37. Bronstein I.N., Semendjajew K.A., Musiol G., Muehlig H.: „Taschenbuch der Mathematik“, ISBN: 3817120052, 1998.
38. Heuer A.H., Lou V.L.: „Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon Carbide and their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation“, J. Am. Ceram. Soc., 73 [10] 2785-3128, 1990.
39. Schneider B., Guette A., Naslain R.: „A theoretical and experimental approach to the active-passive transition in the oxidation of silicon carbide“, J. of Materials Science, Vol. 33, 1998, S. 535-547.
40. Hinze J.W., Graham, H. C.: „The active oxidation of Si and SiC in the viscous gas-flow regime“, J. Electrochem. Soc., 123 (7), pp. 1066-1073, 1976.
41. Hald H.: „Faserkeramiken für heiße Strukturen von Wiedereintrittsfahrzeugen - Simulation, Test und Vergleich mit experimentellen Flugdaten, Institut für Bauweisen- und Konstruktionsforschung, DLR-FB, 2001-17, 2001.
42. Laux T., Herdrich G., Auweter-Kurtz M.: „Material and Heat Flux Tests with Sintered Silicon Carbide in Oxygen and Nitrogen Plasmas“, Proceedings of the First Joint French-German Symposium on Simulation of Atmospheric Entries by Means of Ground Test Facilities, Paper 3.3, Stuttgart, Germany, Nov. 17-19, 1999.
43. Herzberg G., Huber K.P.: “Molecular Spectra and Molecular Structure, 4. Constants of Diatomic Molecules”, Princeton Van Nostrand 1945.
44. Atkins P.W.: „Physical Chemistry”, Oxford University Press, Third Edition, 1986.

45. Demtröder W.: „Laserspektroskopie“, Springer-Verlag, 3.Auflage, ISBN 3-540-56404-7, 1993.
46. Eckbreth, A.C.: „Laser Diagnostics For Combustion Temperature And Species“, 2nd ed., Gordon and Breach Publishers, 1996.
47. Hilborn C. R.: „Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that“, Am. J. Phys., Vol. 50, No. 11, pp. 982-986, 1982.
48. Goldsmith J.E.M.: „Photochemical effects in two-photon-excited fluorescence detection of atomic oxygen in flames“, Applied Optics, Vol. 26, No. 17, pp. 3566-3572, 1987.
49. Wysong I. J., Jeffries J. B., Crosley D. R.: „Laser-induced fluorescence of O(3p3P), O₂, and NO near 226 nm: photolytic interferences and simultaneous excitation in flames“, Optics Letters, Vol. 14, No. 15, pp. 767-769, 1989.
50. Bamford D.J., Hickman A.P., Dyer M.J. Bischel W.K.: "Comparative photon statistics of several ultraviolet laser systems determined by transient two-photon absorption", J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 5, No. 7, pp. 1369-1378, 1988.
51. Oostendorp D. L., Levinsky H. B., Van der Meij C. E., Jacobs R. A. A. M., Borghols W. T. A.: " Avoidance of the photochemical production of oxygen atoms in one-dimensional, two-photon laser-induced fluorescence imaging", Applied Optics, Vol. 32, No. 24, pp. 4636-4639, 1993.
52. Rensberger, K.J., Jeffries, J.B., Copeland, R.A., Kohse-Höinghaus, K., Wise, M.L. Crosley, D.R.: „Laser-induced fluorescence determination of temperatures in low pressure flames“, Applied Optics, Vol.28, No. 17, 1989.
53. Liszt H.S., Smith W.H., JQSRT 12, 947, 1972.
54. Park C.S., Crosley D.R., Eckstrom D.J., Heere K.R.: "Measurement of the A¹Π- X¹Σ⁺ electronic transition moment of SiO using a shock tube", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Vol. 49, No. 4, pp. 349-360, 1993.
55. Auweter-Kurtz M., Kurtz H. L., Laure S.: „Plasma Generators for Re-Entry Simulation“, Journal of Propulsion and Power, Vol. 12, No. 6, p. 1053-1061, 1996.
56. Auweter-Kurtz M.: „Manuskript zur Vorlesung, Messverfahren für strömende Plasmen“, Universität Stuttgart, 1994.
57. Basting D.: „Excimer Laser Technology“, ISBN 3-00-006395-1.
58. Lambda Physik: „Installationshinweise und Grundlagen der Laserphysik und Lasertechnik“, Lambda Physik GmbH, Hans-Böckler-Straße 12, 37079 Göttingen.
59. Zeh D.: „Einsatz eines Excimerlasers zur laserinduzierten Fluoreszenz- und Raman-Spektroskopie an Flammen“, Diplomarbeit, Institut für Thermodynamik der Luft- und Raumfahrt, Universität Stuttgart, September 1997.
60. Brackmann U.: “Lambdachrome Laser Dyes”, 2.Ausgabe, Lambda Physik, Göttingen 1986.

61. Auweter-Kurtz M. et al: „Diagnostik mit Sonden, laserinduzierter Fluoreszenz und Interferometrie“, Arbeits- und Ergebnisbericht 1998-2001 des SFB 259, Teilprojekt A3, Universität Stuttgart, 2001.
62. Hamamatsu Photonics K.K.: „Photomultiplier Tube“, Hamamatsu Photonics K.K., 1994.
63. Bissell C. C., Chapman D.: „Digital Signal Transmission“, Cambridge University Press, 1992
64. Dabalá P.: „Massenspektrometrische Untersuchungen zum Erosionsverhalten von Hitzeschutzmaterialien für Wiedereintrittskörper“, Dissertation, Institut für Raumfahrtssysteme, Universität Stuttgart 1998.
65. Narushima T., Goto T., Hirai T., Iguchi Y.: „High-Temperature Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride“, Materials Transactions, JIM, Vol. 38, No. 10, Oct. 1997.
66. Narushima, T., Goto, T., Yokoyama, Y., Hagiwara, J., Iguchi, Y., Hirai, T.: „High-Temperature Active Oxidation and Active-to-Passive Transition of Chemically Vapor-Deposit Silicon Nitride in N₂-O₂ and Ar-O₂ Atmospheres“, J. Am. Ceram. Soc., 77 [9] 2369-75, 1994.
67. Hirsch K., Roth B., Altmann I., Barth K.L., Jentschke H., Lunk A., Schumacher U.: „Plasma-induced silica-like protection layer formation on C/C - SiC heat-shield materials for re-entry vehicles“, High Temperatures - High Pressures, Vol. 31, issue number 4, 455 – 465, 1999.
68. Moore C.E.: „Atomic Energy Levels“, Vol.1, NSRDS-NBS 35, US Govt. Printing Office, Washington, 1971
69. Narushima, T., Goto, T., Yokoyama, Y., Iguchi, Y., Hirai, T.: „High-Temperature Active Oxidation of Chemically Vapor-Deposit Silicon Carbide in CO-CO₂ Atmosphere“, J. Am. Ceram. Soc., 76 [10] 2521-24, 1993.
70. Narushima T., Goto T., Hirai T.: „Active to Passive Transition in the Oxidation of CVD-SiC“, Proceedings of the International Meeting on Advanced Materials, Vol. 4, Symp. G, 205-300, 1989.
71. Vaughn W. L., Maahs H. G., Hirai T.: „Active to Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride in Air, Am. Ceram. Soc. 72 [6], 1540-43, 1990.
72. Gulbransen E. A., Jansson S.A.: „The High-Temperature Oxidation, Reduction, and Volatilization Reactions of Silicon and Silicon Carbide“, Oxid. Met. 4 [3], 181-201, 1972.
73. Leonard G.: „Experimentelle Untersuchungen zum Hochtemperaturverhalten nicht-oxidkeramischer Sinterwerkstoffe bei gleichzeitiger strömungsdynamischer und chemischer Belastung“, Dissertation RWTH Aachen, 1992.
74. Schiroky G.H.: Ad. Ceram. Mat., 2, 137, 1987.
75. Nagamori M., Boivin J.-A., Claveau A.: „Gibbs free energies of formation of amorphous Si₂O₂, SiO and Si₂O“, Journal of Non-Crystalline Solids 189 (1995), S. 270-276.

76. Lou V.L.K., Mitchell T.E., Heuer A.H.: „Review- Graphical Displays of the Thermodynamics of High-Temperature Gas-Solid Reactions and Their Application to Oxidation of Metals and Evaporation of Oxides“, J. Am. Ceram. Soc., 68 [2] 49-58, 1985.
77. XSch,Jac: muss ich noch suchen im Umzugschaos.
78. Opila E.J., Jacobson N.S.: „SiO(g) Formation from SiC in Mixed Oxidizing-Reducing Gases“, Oxidation of Metals, Vol. 44, Nos. 5/6, 1995.

Anhang 1: Materialeigenschaften siliziumhaltiger Materialien

Quelle der Angaben:

Gerhard Hilfer, „Experimentelle und theoretische Beiträge zur Plasma-Wand-Wechselwirkung keramischer Hitzeschildmaterialien unter Wiedereintrittsbedingungen“, Doktorarbeit an der Universität Stuttgart, 1998

Bei dem am IRS für die Materialuntersuchungen verwendeten Siliziumkarbid handelt es sich um ein durch Sinterung hergestelltes α -SiC (SSiC), dessen Hersteller die französische Firma Ceramiques&Composites ist. Die offene Porosität dieses Materials wird mit 0 % angegeben, die Dichte mit $> 3,1 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ bei einer theoretischen Dichte von $3,21 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. Der SiC-Gehalt des Materials wird mit 98,5 Gewichts-% angegeben. An Verunreinigungen werden Si und SiO₂ mit jeweils $< 2000 \text{ ppm}$, Fe mit $< 1000 \text{ ppm}$ und Na, K, Ca, Mg zusammen mit $< 1000 \text{ ppm}$ genannt.

Werkstoffeigenschaften von Siliciumcarbid (SiC)				
Thermische Eigenschaften	Mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient	20/500 °C	4	10^{-6}K^{-1}
		20/1000 °C	4,6	
		20/1400 °C	4,9	
	Spezifische Wärmeleitfähigkeit	20 °C	170	W/mK
		500 °C	65	
		1000 °C	35	
	Spezifische Wärmekapazität	100 °C	900	J/kgK
		500 °C	1230	
		1000 °C	1285	
Mechanische Eigenschaften	Vickers-Härte (50g-Last)		2400	kg/mm ²
	Zugfestigkeit (3-Punkt-Biegung)	20 °C	450	MPa
		1000 °C	430	
		1200 °C	430	
	Druckfestigkeit	20 °C	2100	MPa
	Young-Modul	20 °C	420	GPa
	Elastizitäts-Modul	20 °C	180	GPa
Poisson-Modul	20 °C	0,16	-	
Elektrische Eigenschaften	Spezifischer elektrischer Widerstand		550	Ωm

Die Herstellerangaben zum mittleren linearen Expansionskoeffizienten, zur Wärmeleitfähigkeit und zur spezifischen Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur sind der Tabelle zu entnehmen. Dort finden sich auch Daten zu mechanischen und zu elektrischen Eigenschaften des Materials. Die maximale Einsatztemperatur des Materials in Luft wird vom Hersteller mit 1450 °C angegeben, in Inertgas mit 1800 °C.

Für SiC gibt es seitens des Herstellers keine Untersuchungen zum Emissionsgrad. Für die Untersuchungen wird ein Emissionsgrad von $\epsilon = 0,8$ angenommen. Dieser Zahlenwert entspricht etwa dem, der in der **Literatur** für verschiedene SiC-Materialien angegeben wird.

⇒ **Literatur:** Postlethwait M.A., Sikka K.K., Modest M.F., „High Temperature, Normal Spectral Emittance of Silicon Carbide Based Materials“, 28th Thermophysics Conference, AIAA 93-2759, July 6-9 1993

Siliziumdioxid (SiO₂) [Quarzglas HOQ 310]

Bei dem verwendeten SiO₂ handelt es sich um Quarzglas der Firma Heraeus mit der Bezeichnung HOQ 310 Seine Dichte beträgt $2,203 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. Das Glas besitzt nach Herstellerangaben eine dauernde Gebrauchstemperatur von 1150 °C und kurzzeitig 1300 °C. Die Erweichungstemperatur wird mit 1730 °C angegeben, die obere Entspannungstemperatur mit 1180 °C, die untere Entspannungstemperatur mit 1075 °C.

Werkstoffeigenschaften von Quarzglas (HOQ 310)				
Verunreinigungen	Aluminium (Al)		20	ppm
	Calcium (Ca)		1	
	Chrom (Cr)		0,1	
	Kupfer (Cu)		0,1	
	Eisen (Fe)		0,8	
	Kalium (K)		0,8	
	Lithium (Li)		1	
	Magnesium (Mg)		0,1	
	Natrium (Na)		1	
	Titan (Ti)		1	
Thermische Eigenschaften	Mittlere linearer Ausdehnungskoeffizient	0...100 °C	0,51	10^{-6} K^{-1}
		0...300 °C	0,59	
		0...900 °C	0,48	
	Spezifische Wärmeleitfähigkeit	20 °C	1,38	W/mK
		400 °C	1,84	
		950 °C	2,68	
	Spezifische Wärmekapazität	0...100 °C	772	J/kgK
		0...500 °C	964	
		0...900 °C	1052	
Mechanische Eigenschaften	Mohs-Härte		5,5 - 6,5	-
	Zugfestigkeit		50	MPa
	Druckfestigkeit		1150	MPa
	Torsionsfestigkeit		30	MPa
	Elastizitäts-Modul	20 °C	72,5	GPa
		1000 °C	79,5	GPa
	Poisson-Modul		0,17	-
Elektrische Eigenschaften	Spezifischer elektrischer Widerstand	20 °C	10^{16}	Ωm
		400 °C	10^8	
		1200 °C	1300	

Als weitere wichtige Eigenschaft von Quarzglas ist die für die Handhabung dieser Proben äußerst problematische Entglasung zu nennen. Dabei geht das Glas in die kristalline Hochcristobalit-Modifikation über. Da im Glas selbst kaum Verunreinigungen als Kristallisationskeime vorhanden sind, wandert die Entglasung meist von der evtl.

verunreinigten Oberfläche des Glases nach innen. Die bei 1280 °C auftretenden Entglasungsgeschwindigkeiten bewegen sich je nach Verunreinigungsgrad der Atmosphäre zwischen 0,01 - $\mu\text{m/h}$. Bei 1100 °C sinkt die Geschwindigkeit auf etwa 1/1000 ab. Bei 1000 °C findet die Entglasung nur noch bei starker Infektion au. Die Entglasung wurde deshalb für die durchgeführten Tests ein Problem, weil die oberflächlich gebildete Cristobalitschicht bei 275 °C (lt. Hersteller) abspringt und damit die korrekte Bestimmung des Massenverlusts erschwert.

Die Temperaturmessung erfolgte, da der Transmissionsgrad von HOQ 310 im Wellenlängenbereich des Pyrometers etwa 93 % beträgt, mit Hilfe eines auf die Probenrückseite aufgesprühten Graphitpulvers ($\epsilon = 0,85$). Auf diese Weise wird die Temperatur der Rückwärtigen Probenfläche gemessen. Da bei der Testreihe mit SiO_2 jedoch immer die gleichen Plasmavedingungen auf alle beteiligten Materialien angewendet wurden, war die Bestimmung der Oberflächentemperatur zum Vergleich des Oxidationsverhalten nicht essentiell notwendig. Einige weitere werkstoffspezifische Angaben finden sich in Tabelle 3.3, alle hier genannten Daten wurden **Literatur** entnommen.

=> **Literatur:** Heraeus Firmenschrift „Quarzglas für die Optik/ Daten und Eigenschaften“, POL-O/105, Hanau, 1993

Silizium (Si)

Zu dem verwendeten Silizium, das über die Firma SinTec bezogen wurde, liegen nur sehr wenige Herstellerangaben vor. Die Dichte des Materials liegt demnach bei $2,33 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, die Wärmeleitfähigkeit bei 20 °C wird mit 125,6 W/mK angegeben. Das Material hat nach Herstellerangaben eine maximale Einsatztemperatur von 1200 °C und einen Schmelzpunkt von 1450 °C. Der Emissionsgrad des Materials im verwendeten Wellenlängenbereich des Pyrometers Maurer TMR 85 wurde empirisch zu etwa $\epsilon = 0,8$ bestimmt.

Anhang 2: Die spektroskopischen Eigenschaften von atomarem Stickstoff und atomarem Sauerstoff

Die spektroskopischen Eigenschaften von atomarem Sauerstoff

Der Grundzustand des neutralen Sauerstoffatoms im OI-System wird beschrieben durch die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^4 \ ^3P_2$. Durch die Absorption von zwei UV-Photonen lässt sich das Sauerstoffatom in den ersten angeregten elektronischen Zustand der gleichen Symmetrie und der gleichen Multiplizität anregen. Die Tripletstruktur spaltet den Grundzustand in drei verschiedene Levels auf, $\ ^3P_2$, $\ ^3P_1$, und $\ ^3P_0$ mit den unten angezeigten Energien. Die drei Komponenten des angeregten Zustandes liegen enger beisammen als das sie mit einem Laser der Bandbreite 0.3 cm^{-1} aufgelöst werden können. Das Atom emittiert dann im nahen Infrarot in einen Zustand mit unterschiedlicher Symmetrie. Dieser Übergang ist sehr sensitiv und daher gut geeignet um Spezies in niedriger Konzentration in einem Plasma zu untersuchen. Das Ionisationspotential liegt bei 13.614 eV und wird beschrieben durch den Zustand $1s^2 2s^2 2p^3 \ ^4S^0_{3/2}$. [68].

Die Übergangsprozesse bei der gewählten 2-Photonen Anregung werden anschaulich in Bild Anhang 2.1 illustriert. Bei Absorption eines dritten Photons wird das Sauerstoffatom ionisiert.

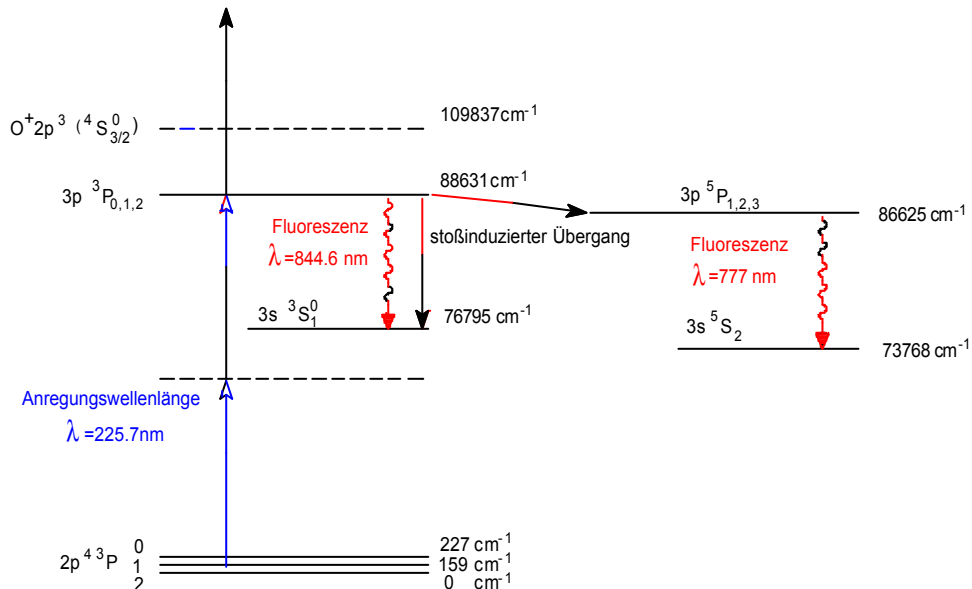


Bild Anhang 2.1: Beteiligte Energieniveaus und Strahlungsprozesse bei Anregung von atomarem Sauerstoff mit 2-Photonen-Absorption.

Das angeregte Niveau wird neben den gezeigten Strahlungsprozessen auch durch Stoßprozesse entvölkert. Dabei kann das Sauerstoffatom strahlungslos in den $3s\ ^3S^0_1$ Zustand oder in das $3p\ ^5P_{1,2,3}$ Niveau übergehen. Diese stoßinduzierte Bevölkering des $3p\ ^5P_{1,2,3}$ Niveaus kann durch Detektion der Fluoreszenzlinie bei 777 nm geprüft werden. Bei Abwesenheit von Stoßprozessen und Absorption eines dritten Photons tritt die Fluoreszenz bei 844.6 nm mit der Wahrscheinlichkeit 1 auf.

Die spektroskopischen Eigenschaften von atomarem Stickstoff

Das Anregungsschema für atomaren Stickstoff ist dem des atomaren Sauerstoffs sehr ähnlich. Der Grundzustand des neutralen Stickstoffatoms im NI-System ist gegeben durch die Elektronenkonfiguration $1s^2\ 2s^2\ 2p^3\ ^4S^0$. Allerdings ist dieser Zustand 4-fach entartet, d.h. die sich durch die Multiplizität ergebenden vier Zustände lassen sich energetisch nicht auflösen. Der angeregte Zustand zeigt aber die Aufspaltung in vier getrennte Energiebereiche, die durch ihre Quantenzahl $J=7/2, 5/2, 3/2, 1/2$ gekennzeichnet sind. Die Fluoreszenz emittiert ebenfalls im nahen Infrarot bei 869 nm. Das Ionisationspotential liegt höher als das des Sauerstoffs bei 14.534 eV ($117214\ \text{cm}^{-1}$).

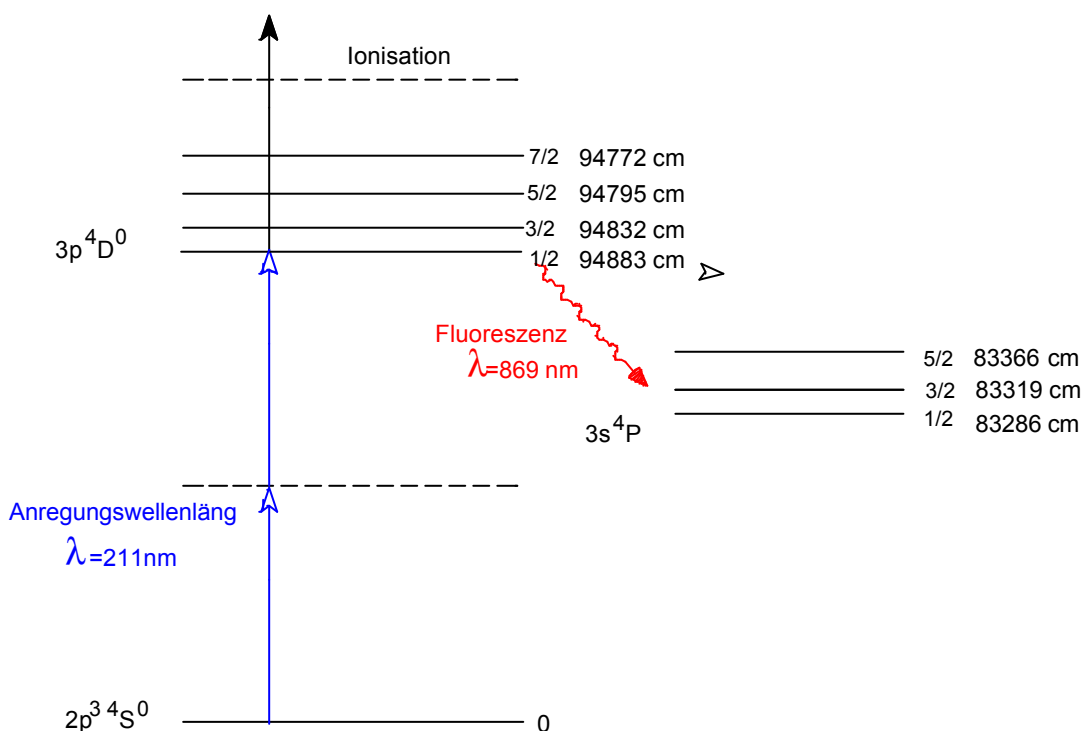


Bild Anhang 2.2: Energieniveau Modell von atomarem Stickstoff

Anhang 3: Umrechnung und Zusammenhänge der Übergangskoeffizienten

A_{21}	$\frac{A_{21}}{1}$	B_{12}^w					
B_{12}^w	$\frac{g_2}{g_1} \frac{p^2 c^3}{\hbar w_{21}^3}$	1	B_{12}^n				
B_{12}^n	$\frac{g_2}{g_1} \frac{c^3}{8p \hbar m^3}$	$\frac{1}{2p}$	1	s_0			
s_0	$\frac{1}{4} \frac{g_2}{g_1} I_{21}^2$	$\frac{\hbar w_{21}}{c}$	$\frac{\hbar w_{21}}{c}$	1	f_{12}		
f_{12}	$\frac{g_2}{g_1} \frac{2p e_0 m c^3}{w_{21}^2 e^2}$	$\frac{2 e_0 m \hbar w_{21}}{p e^2}$	$\frac{4 e_0 m \hbar w_{21}}{e^2}$	$\frac{2 e_0 m c}{p e^2}$	1	m_{21}^2	
m_{21}^2	$\frac{3 e_0 \hbar c^3}{2 w_{21}^3}$	$\frac{3 g_1 e_0 \hbar^2}{g_2 p}$	$6 \frac{g_1}{g_2} e_0 \hbar^2$	$3 \frac{g_1 e_0 \hbar c}{g_2 p w_{21}}$	$\frac{3 g_1 \hbar e^2}{2 g_2 w_{21} m}$	1	S_{21}
S_{21}	$g_2 \frac{3 e_0 \hbar c^3}{2 w_{21}^3}$	$\frac{3 g_1 e_0 \hbar^2}{p}$	$6 g_1 e_0 \hbar^2$	$\frac{3 g_1 e_0 \hbar c}{p w_{21}}$	$\frac{3 g_1 \hbar e^2}{2 w_{21} m}$	g_2	1

A_{21} Einstein Koeffizient der spontanen Emission vom energiereichem Zustand 2 zu energieärmeren Zustand 1.

B_{ij}^w Einstein Koeffizient der Absorption ($1 \rightarrow 2$) und induzierter Emission ($2 \rightarrow 1$) in Abhängigkeit der Kreisfrequenz w_{21}

B_{12}^f Einstein Koeffizient der Absorption ($1 \rightarrow 2$) und induzierter Emission ($2 \rightarrow 1$) in Abhängigkeit der Frequenz f_{12}

s_0 Integraler Stoßparameter ($s_0 = \int_{-\infty}^{\infty} s_a(w) dw$)

f_{12} Oszillatorenstärke

m_{21}^2 Quadrat des Übergangsdipolmoments

S_{21} Linienstärke eines Übergangs

g_1 Entartungsfaktor Niveau 1

g_2 Entartungsfaktor Niveau 2

e_0 Elektrische Feldkonstante

v Resonanzfrequenz des Übergangs

w_{21} Resonante Kreisfrequenz des Übergangs

\hbar Planck'sches Wirkungsplanktum dividiert mit $2p$

c Lichtgeschwindigkeit

m Masse des Elektrons

Anhang 4: Spektrallinien von Siliziummonoxyd

Sortiert nach Wellenlänge: $\text{SiO A}^1\text{P} \leftarrow \text{X}^1\text{S}^+, (0,0)$

Spektral linie	Qua- nten- zahl J	Berechnete Wellenlänge (nm)	Hönl- London Faktor $S_j''j'$	Rel. Intensität T=2000.0 K	Rel. Intensität T=2500.0 K	Rel. Intensität T=3000.0 K
R11	6	234.4941	0.61538	3.85E+03	2.13E+03	1.30E+03
R11	5	234.4946	0.63636	3.39E+03	1.88E+03	1.15E+03
R11	7	234.4947	0.6	4.30E+03	2.39E+03	1.46E+03
R11	4	234.4962	0.66667	2.92E+03	1.62E+03	9.85E+02
R11	8	234.4963	0.58824	4.74E+03	2.63E+03	1.61E+03
R11	3	234.4988	0.71429	2.45E+03	1.35E+03	8.23E+02
R11	9	234.499	0.57895	5.17E+03	2.88E+03	1.76E+03
R11	2	234.5025	0.8	1.96E+03	1.08E+03	6.60E+02
R11	10	234.5028	0.57143	5.58E+03	3.11E+03	1.91E+03
R11	1	234.5073	1	1.47E+03	8.14E+02	4.96E+02
R11	11	234.5076	0.56522	5.97E+03	3.34E+03	2.05E+03
R11	0	234.5131	2	9.84E+02	5.43E+02	3.31E+02
R11	12	234.5135	0.56	6.35E+03	3.56E+03	2.19E+03
R11	13	234.5205	0.55556	6.71E+03	3.78E+03	2.33E+03
Q11	1	234.5211	1	1.47E+03	8.14E+02	4.96E+02
Q11	2	234.5232	1	2.45E+03	1.35E+03	8.25E+02
Q11	3	234.5264	1	3.42E+03	1.89E+03	1.15E+03
R11	14	234.5286	0.55172	7.06E+03	3.98E+03	2.46E+03
Q11	4	234.5307	1	4.38E+03	2.42E+03	1.48E+03
Q11	5	234.536	1	5.33E+03	2.95E+03	1.80E+03
P11	2	234.537	0.2	4.91E+02	2.71E+02	1.65E+02
R11	15	234.5377	0.54839	7.38E+03	4.18E+03	2.59E+03
Q11	6	234.5424	1	6.26E+03	3.47E+03	2.12E+03
P11	3	234.5471	0.28571	9.78E+02	5.40E+02	3.29E+02
R11	16	234.5479	0.54545	7.69E+03	4.36E+03	2.71E+03
Q11	7	234.5499	1	7.17E+03	3.98E+03	2.43E+03
P11	4	234.5583	0.33333	1.46E+03	8.08E+02	4.92E+02
Q11	8	234.5584	1	8.06E+03	4.48E+03	2.74E+03
R11	17	234.5592	0.54286	7.97E+03	4.54E+03	2.82E+03
Q11	9	234.568	1	8.92E+03	4.97E+03	3.04E+03
P11	5	234.5705	0.36364	1.94E+03	1.07E+03	6.54E+02
R11	18	234.5716	0.54054	8.24E+03	4.71E+03	2.94E+03
Q11	10	234.5787	1	9.76E+03	5.45E+03	3.34E+03
P11	6	234.5838	0.38462	2.41E+03	1.33E+03	8.15E+02
R11	19	234.585	0.53846	8.48E+03	4.87E+03	3.04E+03
Q11	11	234.5904	1	1.06E+04	5.91E+03	3.63E+03
P11	7	234.5982	0.4	2.87E+03	1.59E+03	9.73E+02
R11	20	234.5995	0.53659	8.70E+03	5.01E+03	3.14E+03
Q11	12	234.6032	1	1.13E+04	6.36E+03	3.91E+03
P11	8	234.6136	0.41176	3.32E+03	1.84E+03	1.13E+03
R11	21	234.6152	0.53488	8.90E+03	5.15E+03	3.24E+03

Q11	13	234.6171	1	1.21E+04	6.80E+03	4.19E+03
P11	9	234.6301	0.42105	3.76E+03	2.09E+03	1.28E+03
R11	22	234.6319	0.53333	9.08E+03	5.28E+03	3.33E+03
Q11	14	234.632	1	1.28E+04	7.21E+03	4.46E+03
P11	10	234.6477	0.42857	4.18E+03	2.33E+03	1.43E+03
Q11	15	234.6481	1	1.35E+04	7.62E+03	4.71E+03
R11	23	234.6497	0.53191	9.23E+03	5.39E+03	3.41E+03
Q11	16	234.6652	1	1.41E+04	8.00E+03	4.96E+03
P11	11	234.6663	0.43478	4.59E+03	2.57E+03	1.58E+03
R11	24	234.6685	0.53061	9.36E+03	5.50E+03	3.49E+03
Q11	17	234.6834	1	1.47E+04	8.37E+03	5.20E+03
P11	12	234.6861	0.44	4.99E+03	2.80E+03	1.72E+03
R11	25	234.6885	0.52941	9.47E+03	5.59E+03	3.56E+03
Q11	18	234.7026	1	1.52E+04	8.71E+03	5.43E+03
P11	13	234.7068	0.44444	5.37E+03	3.02E+03	1.86E+03
R11	26	234.7096	0.5283	9.56E+03	5.68E+03	3.63E+03
Q11	19	234.7229	1	1.57E+04	9.04E+03	5.65E+03
P11	14	234.7287	0.44828	5.73E+03	3.23E+03	2.00E+03
R11	27	234.7317	0.52727	9.63E+03	5.75E+03	3.69E+03
Q11	20	234.7444	1	1.62E+04	9.35E+03	5.86E+03
P11	15	234.7516	0.45161	6.08E+03	3.44E+03	2.13E+03
R11	28	234.755	0.52632	9.68E+03	5.81E+03	3.74E+03
Q11	21	234.7669	1	1.66E+04	9.63E+03	6.06E+03
P11	16	234.7757	0.45455	6.41E+03	3.64E+03	2.26E+03
R11	29	234.7794	0.52542	9.70E+03	5.86E+03	3.79E+03
Q11	22	234.7905	1	1.70E+04	9.90E+03	6.24E+03
P11	17	234.8008	0.45714	6.71E+03	3.82E+03	2.38E+03
R11	30	234.8048	0.52459	9.71E+03	5.90E+03	3.83E+03
Q11	23	234.8151	1	1.74E+04	1.01E+04	6.41E+03
P11	18	234.8269	0.45946	7.00E+03	4.00E+03	2.50E+03
R11	31	234.8314	0.52381	9.69E+03	5.93E+03	3.87E+03
Q11	24	234.8409	1	1.76E+04	1.04E+04	6.58E+03
P11	19	234.8542	0.46154	7.27E+03	4.17E+03	2.61E+03
R11	32	234.8591	0.52308	9.66E+03	5.95E+03	3.90E+03
Q11	25	234.8678	1	1.79E+04	1.06E+04	6.73E+03
P11	20	234.8825	0.46341	7.51E+03	4.33E+03	2.71E+03
R11	33	234.8879	0.52239	9.61E+03	5.96E+03	3.92E+03
Q11	26	234.8957	1	1.81E+04	1.07E+04	6.87E+03
P11	21	234.9119	0.46512	7.74E+03	4.48E+03	2.82E+03
R11	34	234.9178	0.52174	9.54E+03	5.96E+03	3.94E+03
Q11	27	234.9248	1	1.83E+04	1.09E+04	6.99E+03
P11	22	234.9424	0.46667	7.94E+03	4.62E+03	2.91E+03
R11	35	234.9488	0.52113	9.46E+03	5.95E+03	3.95E+03
Q11	28	234.9549	1	1.84E+04	1.10E+04	7.11E+03
P11	23	234.974	0.46809	8.12E+03	4.75E+03	3.00E+03
R11	36	234.981	0.52055	9.36E+03	5.93E+03	3.96E+03
Q11	29	234.9862	1	1.85E+04	1.12E+04	7.21E+03
P11	24	235.0067	0.46939	8.28E+03	4.86E+03	3.09E+03
R11	37	235.0143	0.52	9.24E+03	5.90E+03	3.96E+03

Q11	30	235.0185	1	1.85E+04	1.12E+04	7.30E+03
P11	25	235.0405	0.47059	8.42E+03	4.97E+03	3.17E+03
R11	38	235.0487	0.51948	9.11E+03	5.86E+03	3.96E+03
Q11	31	235.052	1	1.85E+04	1.13E+04	7.38E+03
P11	26	235.0753	0.4717	8.54E+03	5.07E+03	3.24E+03
R11	39	235.0842	0.51899	8.97E+03	5.82E+03	3.95E+03
Q11	32	235.0866	1	1.85E+04	1.14E+04	7.45E+03
P11	27	235.1113	0.47273	8.63E+03	5.15E+03	3.31E+03
R11	40	235.1209	0.51852	8.81E+03	5.77E+03	3.93E+03
Q11	33	235.1223	1	1.84E+04	1.14E+04	7.51E+03
P11	28	235.1484	0.47368	8.71E+03	5.23E+03	3.37E+03
R11	41	235.1587	0.51807	8.65E+03	5.71E+03	3.91E+03
Q11	34	235.1591	1	1.83E+04	1.14E+04	7.55E+03
P11	29	235.1865	0.47458	8.76E+03	5.29E+03	3.42E+03
Q11	35	235.197	1	1.81E+04	1.14E+04	7.58E+03
R11	42	235.1976	0.51765	8.47E+03	5.64E+03	3.89E+03
P11	30	235.2258	0.47541	8.80E+03	5.35E+03	3.47E+03
Q11	36	235.236	1	1.80E+04	1.14E+04	7.60E+03
R11	43	235.2377	0.51724	8.29E+03	5.56E+03	3.86E+03
P11	31	235.2662	0.47619	8.81E+03	5.39E+03	3.52E+03
Q11	37	235.2762	1	1.78E+04	1.13E+04	7.62E+03
R11	44	235.279	0.51685	8.09E+03	5.48E+03	3.83E+03
P11	32	235.3077	0.47692	8.81E+03	5.42E+03	3.55E+03
Q11	38	235.3175	1	1.75E+04	1.13E+04	7.62E+03
R11	45	235.3214	0.51648	7.89E+03	5.40E+03	3.79E+03
P11	33	235.3503	0.47761	8.79E+03	5.45E+03	3.58E+03
Q11	39	235.3599	1	1.73E+04	1.12E+04	7.61E+03
R11	46	235.365	0.51613	7.69E+03	5.31E+03	3.75E+03
P11	34	235.394	0.47826	8.75E+03	5.46E+03	3.61E+03
Q11	40	235.4034	1	1.70E+04	1.11E+04	7.59E+03
R11	47	235.4097	0.51579	7.47E+03	5.21E+03	3.71E+03
P11	35	235.4388	0.47887	8.69E+03	5.47E+03	3.63E+03
Q11	41	235.4481	1	1.67E+04	1.10E+04	7.56E+03
R11	48	235.4556	0.51546	7.26E+03	5.11E+03	3.66E+03
P11	36	235.4848	0.47945	8.62E+03	5.46E+03	3.65E+03
Q11	42	235.494	1	1.64E+04	1.09E+04	7.52E+03
R11	49	235.5027	0.51515	7.03E+03	5.01E+03	3.61E+03
P11	37	235.5318	0.48	8.53E+03	5.45E+03	3.66E+03
Q11	43	235.541	1	1.60E+04	1.08E+04	7.47E+03
R11	50	235.5509	0.51485	6.81E+03	4.90E+03	3.56E+03
P11	38	235.5801	0.48052	8.43E+03	5.42E+03	3.66E+03
Q11	44	235.5891	1	1.57E+04	1.06E+04	7.41E+03
R11	51	235.6004	0.51456	6.59E+03	4.78E+03	3.50E+03
P11	39	235.6294	0.48101	8.31E+03	5.39E+03	3.66E+03
Q11	45	235.6384	1	1.53E+04	1.05E+04	7.35E+03
R11	52	235.651	0.51429	6.36E+03	4.67E+03	3.44E+03
P11	40	235.6799	0.48148	8.18E+03	5.35E+03	3.65E+03
Q11	46	235.6888	1	1.49E+04	1.03E+04	7.27E+03
R11	53	235.7028	0.51402	6.13E+03	4.55E+03	3.38E+03

P11	41	235.7315	0.48193	8.04E+03	5.31E+03	3.64E+03
Q11	47	235.7404	1	1.45E+04	1.01E+04	7.19E+03
R11	54	235.7558	0.51376	5.90E+03	4.43E+03	3.31E+03
P11	42	235.7843	0.48235	7.89E+03	5.25E+03	3.63E+03
Q11	48	235.7932	1	1.41E+04	9.91E+03	7.10E+03
R11	55	235.81	0.51351	5.68E+03	4.31E+03	3.25E+03
P11	43	235.8382	0.48276	7.73E+03	5.19E+03	3.61E+03
Q11	49	235.8472	1	1.37E+04	9.72E+03	7.01E+03
R11	56	235.8654	0.51327	5.45E+03	4.19E+03	3.18E+03
P11	44	235.8932	0.48315	7.57E+03	5.13E+03	3.58E+03
Q11	50	235.9023	1	1.32E+04	9.51E+03	6.91E+03
R11	57	235.922	0.51304	5.23E+03	4.06E+03	3.11E+03
P11	45	235.9494	0.48352	7.39E+03	5.05E+03	3.55E+03
Q11	51	235.9586	1	1.28E+04	9.30E+03	6.80E+03
R11	58	235.9798	0.51282	5.01E+03	3.94E+03	3.04E+03
P11	46	236.0068	0.48387	7.21E+03	4.98E+03	3.52E+03
Q11	52	236.0161	1	1.24E+04	9.08E+03	6.69E+03
R11	59	236.0389	0.51261	4.79E+03	3.82E+03	2.97E+03
P11	47	236.0653	0.48421	7.02E+03	4.89E+03	3.48E+03
Q11	53	236.0748	1	1.19E+04	8.86E+03	6.57E+03
R11	60	236.0992	0.5124	4.58E+03	3.69E+03	2.89E+03
P11	48	236.125	0.48454	6.82E+03	4.80E+03	3.44E+03
Q11	54	236.1347	1	1.15E+04	8.63E+03	6.45E+03
R11	61	236.1607	0.5122	4.37E+03	3.57E+03	2.82E+03
P11	49	236.1859	0.48485	6.62E+03	4.71E+03	3.40E+03
Q11	55	236.1957	1	1.11E+04	8.39E+03	6.32E+03
R11	62	236.2234	0.512	4.16E+03	3.44E+03	2.74E+03
P11	50	236.248	0.48515	6.42E+03	4.61E+03	3.35E+03
Q11	56	236.258	1	1.06E+04	8.16E+03	6.20E+03
R11	63	236.2874	0.51181	3.96E+03	3.32E+03	2.67E+03
P11	51	236.3112	0.48544	6.21E+03	4.51E+03	3.30E+03
Q11	57	236.3215	1	1.02E+04	7.92E+03	6.06E+03
R11	64	236.3527	0.51163	3.77E+03	3.20E+03	2.59E+03
P11	52	236.3756	0.48571	6.01E+03	4.41E+03	3.25E+03
Q11	58	236.3862	1	9.77E+03	7.68E+03	5.93E+03
R11	65	236.4191	0.51145	3.58E+03	3.08E+03	2.52E+03
P11	53	236.4413	0.48598	5.80E+03	4.30E+03	3.19E+03
Q11	59	236.4522	1	9.35E+03	7.44E+03	5.79E+03
R11	66	236.4869	0.51128	3.39E+03	2.96E+03	2.44E+03
P11	54	236.5081	0.48624	5.59E+03	4.19E+03	3.14E+03
Q11	60	236.5193	1	8.93E+03	7.20E+03	5.65E+03
R11	67	236.556	0.51111	3.21E+03	2.84E+03	2.37E+03
P11	55	236.5761	0.48649	5.38E+03	4.08E+03	3.08E+03
Q11	61	236.5877	1	8.53E+03	6.96E+03	5.50E+03
R11	68	236.6263	0.51095	3.04E+03	2.72E+03	2.29E+03
P11	56	236.6453	0.48673	5.17E+03	3.97E+03	3.02E+03
Q11	62	236.6573	1	8.13E+03	6.72E+03	5.36E+03
R11	69	236.6979	0.51079	2.87E+03	2.61E+03	2.22E+03
P11	57	236.7157	0.48696	4.96E+03	3.86E+03	2.95E+03

Q11	63	236.7282	1	7.74E+03	6.48E+03	5.22E+03
R11	70	236.7708	0.51064	2.71E+03	2.50E+03	2.14E+03
P11	58	236.7874	0.48718	4.76E+03	3.74E+03	2.89E+03
Q11	64	236.8004	1	7.36E+03	6.25E+03	5.07E+03
R11	71	236.8449	0.51049	2.55E+03	2.39E+03	2.07E+03
P11	59	236.8602	0.48739	4.56E+03	3.63E+03	2.82E+03
Q11	65	236.8737	1	6.99E+03	6.01E+03	4.92E+03
R11	72	236.9204	0.51034	2.40E+03	2.28E+03	2.00E+03
P11	60	236.9343	0.4876	4.36E+03	3.51E+03	2.75E+03
Q11	66	236.9484	1	6.63E+03	5.78E+03	4.78E+03
R11	73	236.9972	0.5102	2.26E+03	2.18E+03	1.93E+03
P11	61	237.0096	0.4878	4.16E+03	3.40E+03	2.69E+03
Q11	67	237.0243	1	6.28E+03	5.55E+03	4.63E+03
R11	74	237.0753	0.51007	2.12E+03	2.08E+03	1.86E+03
P11	62	237.0862	0.488	3.97E+03	3.28E+03	2.62E+03
Q11	68	237.1015	1	5.94E+03	5.33E+03	4.49E+03
R11	75	237.1547	0.50993	1.99E+03	1.98E+03	1.79E+03
P11	63	237.164	0.48819	3.78E+03	3.17E+03	2.55E+03
Q11	69	237.18	1	5.62E+03	5.11E+03	4.34E+03
R11	76	237.2355	0.5098	1.87E+03	1.88E+03	1.72E+03
P11	64	237.2431	0.48837	3.59E+03	3.05E+03	2.48E+03
Q11	70	237.2597	1	5.30E+03	4.89E+03	4.20E+03
R11	77	237.3176	0.50968	1.75E+03	1.79E+03	1.65E+03
P11	65	237.3234	0.48855	3.42E+03	2.94E+03	2.41E+03
Q11	71	237.3408	1	5.00E+03	4.68E+03	4.06E+03
R11	78	237.401	0.50955	1.63E+03	1.70E+03	1.58E+03
P11	66	237.405	0.48872	3.24E+03	2.83E+03	2.34E+03
Q11	72	237.4231	1	4.71E+03	4.47E+03	3.91E+03
R11	79	237.4858	0.50943	1.52E+03	1.62E+03	1.52E+03
P11	67	237.4879	0.48889	3.07E+03	2.72E+03	2.26E+03
Q11	73	237.5068	1	4.43E+03	4.27E+03	3.77E+03
P11	68	237.572	0.48905	2.91E+03	2.61E+03	2.19E+03
R11	80	237.572	0.50932	1.42E+03	1.53E+03	1.46E+03
Q11	74	237.5918	1	4.16E+03	4.07E+03	3.64E+03
P11	69	237.6574	0.48921	2.75E+03	2.50E+03	2.12E+03
R11	81	237.6595	0.5092	1.32E+03	1.45E+03	1.40E+03
Q11	75	237.6781	1	3.90E+03	3.88E+03	3.50E+03
P11	70	237.7441	0.48936	2.60E+03	2.39E+03	2.05E+03
R11	82	237.7484	0.50909	1.23E+03	1.37E+03	1.34E+03
Q11	76	237.7657	1	3.66E+03	3.70E+03	3.37E+03
P11	71	237.8321	0.48951	2.45E+03	2.29E+03	1.99E+03
R11	83	237.8387	0.50898	1.15E+03	1.30E+03	1.28E+03
Q11	77	237.8547	1	3.43E+03	3.52E+03	3.24E+03
P11	72	237.9214	0.48966	2.31E+03	2.19E+03	1.92E+03
R11	84	237.9304	0.50888	1.06E+03	1.23E+03	1.22E+03
Q11	78	237.9451	1	3.20E+03	3.34E+03	3.11E+03
P11	73	238.0121	0.4898	2.17E+03	2.09E+03	1.85E+03
R11	85	238.0235	0.50877	9.87E+02	1.16E+03	1.16E+03
Q11	79	238.0367	1	2.99E+03	3.17E+03	2.98E+03

P11	74	238.104	0.48993	2.04E+03	2.00E+03	1.78E+03
R11	86	238.118	0.50867	9.14E+02	1.09E+03	1.11E+03
Q11	80	238.1298	1	2.79E+03	3.01E+03	2.86E+03
P11	75	238.1973	0.49007	1.91E+03	1.90E+03	1.72E+03
R11	87	238.2139	0.50857	8.46E+02	1.03E+03	1.06E+03
Q11	81	238.2242	1	2.60E+03	2.85E+03	2.74E+03
P11	76	238.2918	0.4902	1.79E+03	1.81E+03	1.65E+03
R11	88	238.3113	0.50847	7.82E+02	9.68E+02	1.01E+03
Q11	82	238.32	1	2.42E+03	2.70E+03	2.62E+03
P11	77	238.3878	0.49032	1.68E+03	1.72E+03	1.59E+03
R11	89	238.4101	0.50838	7.22E+02	9.10E+02	9.60E+02
Q11	83	238.4172	1	2.25E+03	2.55E+03	2.51E+03
P11	78	238.4851	0.49045	1.57E+03	1.64E+03	1.52E+03
R11	90	238.5103	0.50829	6.66E+02	8.55E+02	9.13E+02
Q11	84	238.5158	1	2.09E+03	2.41E+03	2.40E+03
P11	79	238.5837	0.49057	1.47E+03	1.56E+03	1.46E+03
R11	91	238.612	0.5082	6.14E+02	8.02E+02	8.68E+02
Q11	85	238.6157	1	1.94E+03	2.27E+03	2.29E+03
P11	80	238.6837	0.49068	1.37E+03	1.48E+03	1.40E+03
R11	92	238.7152	0.50811	5.65E+02	7.52E+02	8.24E+02
Q11	86	238.7171	1	1.80E+03	2.15E+03	2.18E+03
P11	81	238.7851	0.4908	1.28E+03	1.40E+03	1.34E+03
R11	93	238.8198	0.50802	5.20E+02	7.05E+02	7.82E+02
Q11	87	238.82	1	1.66E+03	2.02E+03	2.08E+03
P11	82	238.8878	0.49091	1.19E+03	1.32E+03	1.29E+03
Q11	88	238.9242	1	1.54E+03	1.90E+03	1.98E+03
R11	94	238.9259	0.50794	4.77E+02	6.60E+02	7.41E+02
P11	83	238.992	0.49102	1.11E+03	1.25E+03	1.23E+03
Q11	89	239.0299	1	1.42E+03	1.79E+03	1.89E+03
R11	95	239.0335	0.50785	4.38E+02	6.17E+02	7.02E+02
P11	84	239.0975	0.49112	1.03E+03	1.18E+03	1.18E+03
Q11	90	239.137	1	1.31E+03	1.68E+03	1.80E+03
R11	96	239.1427	0.50777	4.01E+02	5.77E+02	6.65E+02
P11	85	239.2045	0.49123	9.53E+02	1.12E+03	1.12E+03
Q11	91	239.2456	1	1.21E+03	1.58E+03	1.71E+03
R11	97	239.2533	0.50769	3.67E+02	5.39E+02	6.29E+02
P11	86	239.3128	0.49133	8.83E+02	1.05E+03	1.07E+03
Q11	92	239.3557	1	1.11E+03	1.48E+03	1.62E+03
R11	98	239.3655	0.50761	3.36E+02	5.02E+02	5.95E+02
P11	87	239.4226	0.49143	8.18E+02	9.93E+02	1.02E+03
Q11	93	239.4672	1	1.02E+03	1.39E+03	1.54E+03
R11	99	239.4791	0.50754	3.07E+02	4.68E+02	5.62E+02
P11	88	239.5338	0.49153	7.56E+02	9.35E+02	9.75E+02
Q11	94	239.5802	1	9.39E+02	1.30E+03	1.46E+03
P11	89	239.6465	0.49162	6.99E+02	8.80E+02	9.29E+02
Q11	95	239.6947	1	8.62E+02	1.22E+03	1.38E+03
P11	90	239.7606	0.49171	6.45E+02	8.27E+02	8.84E+02
Q11	96	239.8107	1	7.90E+02	1.14E+03	1.31E+03
P11	91	239.8762	0.4918	5.94E+02	7.76E+02	8.40E+02

Q11	97	239.9283	1	7.23E+02	1.06E+03	1.24E+03
P11	92	239.9932	0.49189	5.47E+02	7.28E+02	7.98E+02
Q11	98	240.0474	1	6.62E+02	9.90E+02	1.17E+03
P11	93	240.1117	0.49198	5.03E+02	6.83E+02	7.57E+02
Q11	99	240.168	1	6.05E+02	9.23E+02	1.11E+03
P11	94	240.2317	0.49206	4.62E+02	6.39E+02	7.18E+02
Q11	100	240.2901	1	5.52E+02	8.59E+02	1.05E+03
P11	95	240.3532	0.49215	4.24E+02	5.98E+02	6.81E+02
P11	96	240.4762	0.49223	3.89E+02	5.59E+02	6.45E+02
P11	97	240.6008	0.49231	3.56E+02	5.22E+02	6.10E+02
P11	98	240.7268	0.49239	3.26E+02	4.87E+02	5.77E+02
P11	99	240.8544	0.49246	2.98E+02	4.54E+02	5.45E+02
P11	100	240.9836	0.49254	2.72E+02	4.23E+02	5.15E+02