

Emissionsspektroskopische Untersuchungen der Wechselwirkung eines Freistrahlasplasmas mit Hitzeschutzmaterialien

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

Vorgelegt von
Ronnie Stirn
aus Ludwigsburg

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. Uwe Schumacher
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Bolse

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Dezember 2005

Institut für Plasmaforschung der Universität Stuttgart
2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Das Experiment	17
2.1	Der Plasmawindkanal	18
2.1.1	Die Plasmaquelle	21
2.1.2	Der Probenhalter	22
2.1.3	Kohlenstoffkeramik- Faserverbundstoffe C/C-SiC als Probe	22
2.2	Standarddiagnostiksysteme	25
2.3	Emissions- und Absorptionsmessungen	26
2.4	Diagnostik zur Bestimmung der Oberflächentemperatur	28
2.5	Diagnostik zur Bestimmung von Linienformen	29
3	Grundlagen	31
3.1	Angeregten Niveaus in Plasmen	32
3.1.1	Vollständiges Thermodynamisches Gleichgewicht	33
3.1.2	Lokales thermodynamisches Gleichgewicht	35
3.1.3	Partielles lokales thermodynamisches Gleichgewicht	36
3.1.4	Koronamodell	36
3.1.5	Stoßstrahlungsmodell	37
3.2	Die optische Strahlung von Plasmen	40
3.2.1	Linienstrahlung in Plasmen	41
3.2.2	Strahlungstransport in Plasmen	43
3.3	Plasma-Wand-Wechselwirkung	45
3.3.1	Oxidation	45
3.3.2	Thermische Desorption	49

4	Spektroskopische Bestimmung von Dichten	51
4.1	Dichte aus Absolutintensitäten	51
4.2	Dichte aus Emission und Transmission	53
4.3	Selbstabsorption bei homogener Verteilung	54
4.4	Selbstabsorption bei beliebiger Verteilung	57
4.4.1	Beschreibung der Arbeitsweise des im Rahmen dieser Arbeit erstellten Matlab Programmes zur Simulation von atomaren Spektren	60
5	Ergebnisse und Interpretation	63
5.1	Bestimmung von Silizium-Dichten (251 nm)	65
5.2	Bestimmung von Silizium-Dichten (221 nm)	77
5.3	Bestimmung von Titan-Dichten (365 nm)	80
5.4	Aktivierungsenergie des Siliziums	84
6	Zusammenfassung	97
	Literaturverzeichnis	101
	Index	106

Abbildungsverzeichnis

2.1	Der Plasmawindkanal II (PWK II) des Instituts für Raumfahrtssysteme (IRS) mit den für diese Arbeit relevanten Diagnostiksystemen	19
2.2	Skizze des Triebwerks RD5 [Her03], welches anhand einer elektrischen Bogenentladung in einem luftähnlichen Gasgemisch ein Plasma erzeugt, wie es bei einem Wiedereintritt in die Erdatmosphäre entsteht	21
2.3	Teilweise mit Titandioxid beschichtete C/C-SiC Probe vor und nach dem Belastungstest im Plasmawindkanal	24
2.4	Schematischer Aufbau der Diagnostik für die Emissions- bzw. (Selbst-)Absorptionsspektroskopie	26
2.5	Ortsaufgelöst gemessenes Spektrum des Silizium-Multipletts bei 251 nm mit der Wellenlänge auf der Abszisse und dem Ort auf der Ordinate	27
3.1	Zur Bezeichnung der Koordinaten: Die z-Richtung ist die ortsaufgelöst gemessene Koordinate, während y die Koordinate des durchstrahlten Weges ist	44
3.2	Die Oxidationsbereiche des Siliziums: Unter passiver Oxidation versteht man die Oxidation des Siliziums zu SiO_2 , unter aktiver Oxidation diejenige zu SiO	47
3.3	Nachweis der erhöhten Siliziumkonzentration am Schmelzpunkt des Siliziums, welcher dem Niedertemperaturschwellwert entspricht. Bei entsilizierten Proben tritt diese Erhöhung nicht auf	48
4.1	Skizze der Geometrie des Abbildungssystems	52

4.2	Das Intensitätsverhältnis zwischen der Linie bei 251,6 nm und den anderen Linien des Multipletts, normiert auf das Verhältnis der rel. Linienstärken. Vgl. [Kle98]	56
4.3	Die resultierende Dichteverteilung bei Annahme einer homogenen Verteilung der Grundzustandsdichten	57
5.1	Das Silizium-Multiplett bei 251 nm	66
5.2	Das vorgegebene Dichteprofil mit zentralen Dichten zwischen $0,95 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und $7,00 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und Fußpunktsbreiten zwischen 6 und 8 cm	67
5.3	Simulation und Messung im optisch dünnen Fall bei einer Oberflächentemperatur von 1430 K. $n_g = 0.95 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und $L = 7.76 \text{ cm}$	70
5.4	Simulation und Messung im optisch dicken Fall bei einer Oberflächentemperatur von 1600 K. $n_g = 6.00 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und $L = 7.36 \text{ cm}$	70
5.5	Simulation und Messung des Verhältnisses $I_{251,6} : I_{251,9}$ bei einer Oberflächentemperatur von 1430 K. $n_g = 0.95 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und $L = 7.76 \text{ cm}$	71
5.6	Simulation und Messung des Verhältnisses $I_{251,6} : I_{251,9}$ bei einer Oberflächentemperatur von 1600 K. $n_g = 2.00 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und $L = 6.97 \text{ cm}$	71
5.7	Simulation und Messung des Verhältnisses $I_{251,6} : I_{251,9}$ bei einer Oberflächentemperatur von 1680 K. $n_g = 2.80 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und $L = 6.77 \text{ cm}$	72
5.8	Simulation und Messung des Verhältnisses $I_{251,6} : I_{251,9}$ bei einer Oberflächentemperatur von 1770 K. $n_g = 4.50 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und $L = 6.97 \text{ cm}$	72
5.9	Simulation und Messung des Verhältnisses $I_{251,6} : I_{251,9}$ bei einer Oberflächentemperatur von 1890 K. $n_g = 6.00 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und $L = 7.36 \text{ cm}$	73
5.10	Simulation und Messung des Verhältnisses $I_{251,6} : I_{251,9}$ bei einer Oberflächentemperatur von 2010 K. $n_g = 7.00 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und $L = 8.76 \text{ cm}$	73

5.11 Die Siliziumdichten im Zentrum der Verteilung als Funktion der Oberflächentemperatur zwischen den beiden Schwellwerten	74
5.12 Die durchstrahlte Länge als Funktion der Oberflächentemperatur	75
5.13 Siliziumtriplett bei 221 nm	77
5.14 Simulation und Messung des Siliziumtripletts bei 221 nm.	79
5.15 Titanmultiplett bei 365 nm	80
5.16 Berechnetes und gemessenes Spektrum des Elements Titan im Wellenlängenbereich von 363 -369 nm	82
5.17 Die gemessene und simulierte Titanlinie bei 365,35 nm unter Berücksichtigung der Begrenzung der Auflösung durch die Bild- punkte auf dem Kamerachip	83
5.18 Si-Dichte als Funktion der Oberflächentemperatur vor der un- beschichteten Probe 2002 05 u	86
5.19 Logarithmus der Si-Dichte als Funktion der inversen Oberflä- chentemperatur vor der unbeschichteten Probe 2002 05 u	86
5.20 Si-Dichte als Funktion der Oberflächentemperatur vor der un- beschichteten Probe 2002 16 u	87
5.21 Logarithmus der Si-Dichte als Funktion der inversen Oberflä- chentemperatur vor der unbeschichteten Probe 2002 16 u	87
5.22 Si-Dichte als Funktion der Oberflächentemperatur vor der un- beschichteten Probe 2002 es 02 u	88
5.23 Logarithmus der Si-Dichte als Funktion der inversen Oberflä- chentemperatur vor der unbeschichteten Probe 2002 es 02 u . .	88
5.24 Si-Dichte als Funktion der Oberflächentemperatur vor unbe- schichteten Proben	90
5.25 Logarithmus der Si-Dichte als Funktion der inversen Oberflä- chentemperatur vor unbeschichteten Proben	90
5.26 Si-Dichte als Funktion der Oberflächentemperatur vor der mit <i>Al</i> und <i>TiO₂</i> beschichteten Probe	91
5.27 Logarithmus der Si-Dichte als Funktion der inversen Oberflä- chentemp. vor der mit <i>Al</i> und <i>TiO₂</i> beschichteten Probe	91
5.28 Si-Dichte als Funktion der Oberflächentemperatur vor der mit <i>Cu</i> und <i>TiO₂</i> beschichteten Probe	92
5.29 Logarithmus der Si-Dichte als Funktion der inversen Oberflä- chentemp. vor der mit <i>Cu</i> und <i>TiO₂</i> beschichteten Probe	92

5.30	Si-Dichte als Funktion der Oberflächentemperatur vor der mit Ti und TiO_2 beschichteten Probe	93
5.31	Logarithmus der Si-Dichte als Funktion der inv. Temperatur vor der mit Ti und TiO_2 beschichteten Probe	93
5.32	Si-Dichte als Funktion der Oberflächentemperatur vor beschichteten Proben	95
5.33	Logarithmus der Si-Dichte als Funktion der inversen Oberflächentemperatur vor beschichteten Proben	95

Zusammenfassung

Der Transport von Menschen und Material in den Weltraum stellt eine große technologische Herausforderung dar, die in den letzten Jahrzehnten durch den zunehmenden Bedarf an Satelliten und jüngst durch den Bau und die permanente Besetzung und Versorgung der Internationalen Raumstation ISS stark an Bedeutung gewonnen hat. Einer der kritischsten Momente während einer Weltraummission ist der Wiedereintritt des Fahrzeugs in die Erdatmosphäre. Dabei tritt die höchste Belastung in einer Höhe von ca. 80 km bei einer Geschwindigkeit von ca. 27.000 km/h auf. Die Temperaturen an den am stärksten belasteten Stellen des Fahrzeugs, wie z.B. den Flügelvorderkanten oder dem Bug, können zweitausend Grad Celsius erreichen. Deshalb ist es notwendig neuartige Materialien mit sehr guten mechanischen und thermischen Eigenschaften zu entwickeln. Die erfolgreiche Entwicklung solcher Materialien hängt stark von der Kenntnis der in der Wechselwirkungszone zwischen dem entstehenden Plasma und den Hitzeschutzmaterialien auftretenden physikalischen und chemischen Prozessen ab. Durch Simulation der Belastung dieser Materialien in Plasma-Windkanälen kann man etwas über diese Prozesse lernen. Eine der vielversprechendsten nicht-invasiven Diagnostikmethoden ist die Spektroskopie. Im Rahmen dieser Arbeit wurde anhand der Emissions- und Absorptionsspektroskopie die Teilchendichte von atomarem Silizium und atomarem Titan orts aufgelöst bestimmt. Silizium ist eine Komponente des C/C-SiC Hitzeschutzmaterials selbst und Titan ist eine Komponente einer am Institut für Plasmaforschung im Rahmen des Sonderforschungsbereiches SFB 259 (Hochtemperaturprobleme rückkehrfähiger Raumtransportsysteme) entwickelten Hitzeschutzschicht. Des Weiteren konnte der Einfluß der Hitzeschutzschichten auf die Aktivierungsenergie des atomaren Silizium erfolgreich untersucht werden.

Abstract

Transportation of men and material into space is a huge technological challenge which is gaining importance significantly because of the increasing demand of satellites and shortly the permanent manning of the International Space Station. One of the most critical situations during a mission in space is the reentry of the vehicle into the earth's atmosphere. The maximum load occurs in an altitude of about 80 km at velocities of about 27.000 km/h. The temperatures in front of the mostly exposed points of the vehicle, such as the wings or the nose cap are rising up to some thousand degrees. Therefore, it is necessary to develop new materials with very good mechanical and thermal properties. The development of these materials depends strongly on the knowledge of the occurring physical and chemical processes in the interaction zone between the arising plasma and the heat shielding materials. By simulating the load on these materials in plasma wind channels it is possible to learn about these processes. One of the most promising non-intrusive diagnostic methods is spectroscopy. Within the scope of this work the emission and absorption spectroscopy was used to measure the particle densities of two different species spatially resolved, namely silicon and titanium. Silicon is a component of the heat shielding material C/C-SiC itself and titanium is a component of a protection layer which was developed at Institut für Plasmaforschung in the framework of Sonderforschungsbereich SFB 259 (High temperature problems of reentry space systems). Furthermore the influence of the protection layers on the activation energy of the silicon atoms was investigated successfully.

Kapitel 1

Einleitung

Der Transport von Menschen und Material in den Weltraum stellt eine große technologische Herausforderung dar, die in den letzten Jahrzehnten durch den zunehmenden Bedarf an Satelliten und jüngst durch den Bau und die permanente Besetzung und Versorgung der Internationalen Raumstation ISS stark an Bedeutung gewonnen hat. Das Überwinden der Erdanziehungskraft anhand von Raketen, die bei ihrem sehr steilen Aufstieg zusätzlich zu ihrem Eigengewicht und der Nutzlast noch den Widerstand der Erdatmosphäre überwinden müssen, ist sehr teuer und materialaufwändig. Es ist von großer Bedeutung, neue Konzepte und Technologien zu entwickeln, die eine wesentliche Reduktion der Kosten und eine Steigerung der Nutzlastkapazität erlauben. Ein vielversprechender Ansatz ist die Benutzung wiederverwendbarer zweistufiger Raumtransportsysteme. Die beiden Stufen sollen gemeinsam horizontal starten, wobei die erste Stufe die zweite bis in eine ausreichende Höhe trägt und dann abkoppelt. Bis zum tatsächlichen Einsatz eines solchen Systems sind allerdings noch erhebliche Entwicklungsarbeiten zu leisten. Für die erste Stufe muss ein neuartiges Staustrahltriebwerk entwickelt werden, welches das System auf siebenfache

Schallgeschwindigkeit beschleunigen kann. Nach dem Abkoppelmanöver soll die erste Stufe wieder horizontal landen und die zweite mit einem konventionellen Raketentriebwerk ins All gelangen. Auch die zweite Stufe soll nach vollendeter Mission und sicherer Rückkehr zur Erde wieder wie ein Flugzeug horizontal landen. Bei dem Wiedereintritt der zweiten Stufe in die Erdatmosphäre bildet sich aufgrund der hohen Geschwindigkeit, welche die Schallgeschwindigkeit um ein Vielfaches übertrifft, eine Bugstoßwelle und mithin ein Plasma vor dem Bug des Flugzeuges, das zu starken thermischen und chemischen Belastungen der exponierten Teile wie Flügelkanten und Bug führt. Die höchste Belastung tritt dabei in einer Höhe von 81,3 km bei einer Geschwindigkeit von ca 27.000 km/h auf [Mes01]. Es müssen Materialien entwickelt und getestet werden, welche diesen extremen Belastungen auf Dauer Stand halten, also viele Wiedereintrittsmanöver überstehen, ohne ersetzt werden zu müssen.

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 259 - Hochtemperaturprobleme rückkehrfähiger Raumtransportsysteme - wurden solche Materialien entwickelt und untersucht. Dazu wurden die Bedingungen, wie sie bei einem Wiedereintritt in die Atmosphäre herrschen, in einem Plasmawindkanal simuliert. Die Simulation dieses Szenarios im Labor erlaubt detaillierte Untersuchungen der Plasma-Wand-Wechselwirkungsprozesse mit vielfältigen Diagnostiksystemen, deren Einsatz bei realen Wiedereintritten in die Erdatmosphäre nicht möglich wäre. Die Kenntnis der Dichten der einzelnen in der Plasma-Wand-Wechselwirkungszone auftretenden Teilchensorten ist unverzichtbar, wenn im Plasma ablaufende Prozesse geklärt werden sollen, um gezielte Verbesserungen der Materialien vorneh-

men zu können. Die hierfür geeignetste diagnostische Methode ist die Emissions- und Absorptionsspektroskopie, mit dieser Methode können Plasmaparameter wie Teilchendichten und Teilchentemperaturen vor Wandmaterialien nichtintrusiv, in situ und ortsaufgelöst bestimmt werden, deren Kenntnis lässt dann wiederum Rückschlüsse auf die Materialeigenschaften bezüglich der thermischen Belastbarkeit zu. Mit diesen Ergebnissen können dann gezielte Verbesserungen am Material vorgenommen oder Hitzeschutzschichten mit den gewünschten Eigenschaften entwickelt werden. Für diese Untersuchung ist die Plasmaspektroskopie zusätzlich deshalb sehr gut geeignet, weil bei den hier auftretenden hohen Temperaturen der Einsatz von Messsonden nur sehr bedingt möglich ist.

In dieser Arbeit wurde die Dichte des atomaren Siliziums, einer Komponente des vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) entwickelten Kohlefaser-Verbundwerkstoffes C/C-SiC [Hal02] anhand der Emissions- und Absorptionsspektroskopie bestimmt. Die Intensität und die Form von Spektrallinien hängt stark von den Eigenschaften des die Strahlung emittierenden Plasmas ab. Dabei haben die im Plasma herrschenden Temperaturen und Dichten einen direkten und zum Teil sehr deutlichen Einfluss auf Intensitäten und Halbwertsbreiten von Spektrallinien. Insbesondere die Besetzungsdichte des unteren Niveaus eines oder mehrerer spektraler Übergänge kann unter anderem die relativen Intensitäten der Linien stark beeinflussen. Dieser als Selbstabsorption bezeichnete Effekt kann bei bekannten geometrischen Verhältnissen durch die Strahlungstransportgleichung [Loc68] beschrieben bzw. berechnet werden.

Bereits in früheren Arbeiten wurde die Methode der Selbstab-

sorption [Jen98, Jen99, Kle98, Sti02], allerdings unter Annahme einer homogenen Silizium- Grundzustandsdichteverteilung, verwendet. In der vorliegenden Arbeit sollte diese Methode derart erweitert werden, dass sie auch bei beliebigen Grundzustandsdichteverteilungen angewendet werden kann. Es sollte hierzu ein numerisches Verfahren zur Lösung der Strahlungstransportgleichung entwickelt werden, da bei inhomogener Verteilung der Teilchen eine analytische Bestimmung der Grundzustandsdichten durch Messen der optischen Tiefe nicht mehr möglich ist. Bei diesem numerischen Lösungsansatz werden grundlegende Plasmaparameter, insbesondere natürlich die Grundzustandsdichteverteilung und die relevanten Atomdaten vorgegeben, das Spektrum berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen.

Es sollte des weiteren überprüft werden, ob diese Methode im hier vorliegenden Dichtebereich auch auf andere im Plasma vorhandene Spezies angewandt werden kann. In Frage kommt dabei prinzipiell Kohlenstoff, der zweite Hauptbestandteil des Basismaterials oder eine Komponente der verwendeten Hitzeschutzschichten. Als besonders geeignet haben sich titanhaltige Hitzeschutzschichten herausgestellt. Erstens weisen diese Schichten sehr gute Eigenschaften bezüglich der Strahlungskühlung der Probenoberfläche auf und zweitens vermeiden sie einen erheblichen Teil der Erosion des Basismaterials.

Nach der Einleitung wird in Kapitel 2 der Arbeit auf die experimentellen Gegebenheiten eingegangen, der Plasmawindkanal und die Plasmaquelle beschrieben. Des weiteren werden die Standarddiagnostiksysteme und insbesondere die für diese Arbeit entscheidenden Diagnostiken vorgestellt. In Kapitel 3 werden die relevanten

Aspekte der Plasmaphysik, die Entstehung von Strahlung und deren Transport in einem Plasma behandelt. Ein weiterer Abschnitt dieses Kapitels wird sich mit der Plasma-Wand-Wechselwirkung beschäftigen, dort werden die möglichen Wechselwirkungsprozesse angesprochen und diskutiert, außerdem wird eine Methode zur Bestimmung der Aktivierungsenergien vorgestellt. Direkt im Anschluss werden in Kapitel 4 dann die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Grundzustandsdichten des Siliziums und des Titans beschrieben. Im fünften Kapitel werden die erzielten Ergebnisse aus der Messung der Absorption innerhalb der beiden Silizium-Multipletts bei 221 nm und 251 nm diskutiert und verglichen. Außerdem werden die Messungen des Titan-Multipletts bei 365 nm präsentiert und diskutiert. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden die Ergebnisse aus den Messungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergien des Siliziums auf unbeschichteten und beschichteten Proben gezeigt und deren Relevanz für die Bewertung der Qualität der Schutzschichten überprüft. Abschliessend folgt im Kapitel 5 eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick.

Kapitel 2

Das Experiment

Heutzutage existiert eine Fülle von Möglichkeiten, ein Plasma zu erzeugen. Dabei können sich dessen Temperaturen und Dichten über viele Größenordnungen erstrecken. Von sehr heißen Sternen abgesehen, werden die heissesten und dichtesten Plasmen in der fusionsorientierten Plasmaphysik anhand von lasererzeugten oder, in Tokamaks und Stellaratoren, magnetisch eingeschlossenen Plasmen produziert. In der Plasmatechnologie, also der bereits industriell angewandten Plasmaphysik, werden die Plasmen in der Regel bei, verglichen mit dem Atmosphärendruck, kleinen Drücken betrieben. Dabei gibt es vielfältige Möglichkeiten, diese zu erzeugen. Gasentladungen, wie sie in Leuchtstoffröhren betrieben werden, stellen wohl die am weitesten verbreitete Quelle eines Plasmas dar, daneben gibt es allerdings noch viele andere Entladungstypen wie Bogenentladungen, induktiv gekoppelte Plasmen, Mikrowellenentladungen und dielektrisch behinderte Entladungen. Die in dieser Arbeit untersuchten Hitzebelastungen bei Wiedereintrittsszenarien wurden anhand einer Bogenentladung simuliert. Die Experimente wurden am Plasmawindkanal II (PWK II) des Instituts für Raumfahrtssysteme (IRS) der Universität Stuttgart im Rahmen des Sonder-

forschungsbereichs 259 - Hochtemperaturprobleme rückkehrfähiger Raumtransportsysteme - durchgeführt. Das erzeugte Plasma entspricht in Zusammensetzung, Dichte und Temperatur einem Plasma, wie es beim Wiedereintritt eines Raumfahrzeuges in die Erdatmosphäre in einer Höhe von 81.3 km bei einer Geschwindigkeit von 7452 m/s an dessen Bug und Tragflügelvorderkante entsteht. Diese Bedingungen entsprechen einer spezifischen Enthalpie von 28 MJ/kg , einem spezifischen Massenstrom von $0,117 \text{ kg/(m}^2\text{s)}$ und einem Staudruck von 4 mbar [Mes01]. In diesem Kapitel werden der experimentelle Aufbau und die verwendeten Diagnostiken beschrieben und spezifiziert.

2.1 Der Plasmawindkanal

Der PWK II besteht aus einem ca. 6 m langen zylinderförmigen Vakuumgefäß mit einem Durchmesser von ca. $2,5 \text{ m}$. Die Vorderseite des Gefäßes, mit integrierter Plasmaquelle, ist fahrbar gelagert, um die Anlage öffnen zu können. Die Quelle und das Gefäß sind wassergekühlt, um die entstehende Wärme effektiv abführen zu können. Im Zylinder und im Deckel sind insgesamt 16 Beobachtungsfenster angebracht, welche für spektroskopische Untersuchungen mit unterschiedlichen Fenstermaterialien bestückt werden können. Bei einem realen Wiedereintritt eines Raumfahrzeuges in die Erdatmosphäre werden sich Druck und Temperatur und damit die Belastung des Materials stetig ändern. Diese Änderung kann im Plasmawindkanal nicht kontinuierlich durchgeführt werden, allerdings ist es möglich, bestimmte Punkte im Temperatur-Druck-Diagramm in Abbildung 3.2 oder unterschiedlich belastete Punkte am Wiedereintrittskör-

per wie zum Beispiel die Flügelvorderkanten oder die am stärksten belasteten Stellen des Bugs zu simulieren. Dazu kann erstens der Druck im Vakuumgefäß auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Der Druck war bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen 1000 Pa. Zweitens kann die thermische Belastung durch Änderung des Bogenstroms zwischen 1400 und 1700 Ampere variiert werden, was einer Variation der Oberflächentemperatur zwischen 1400 K und 2200 K gleichkommt. Eine weitere Möglichkeit, die Belastung einzustellen, ist der Abstand zwischen der Plasmaquelle und der Probenoberfläche, allerdings ist dies in der Regel aufgrund der ortsfesten Diagnostiken nicht praktikabel.

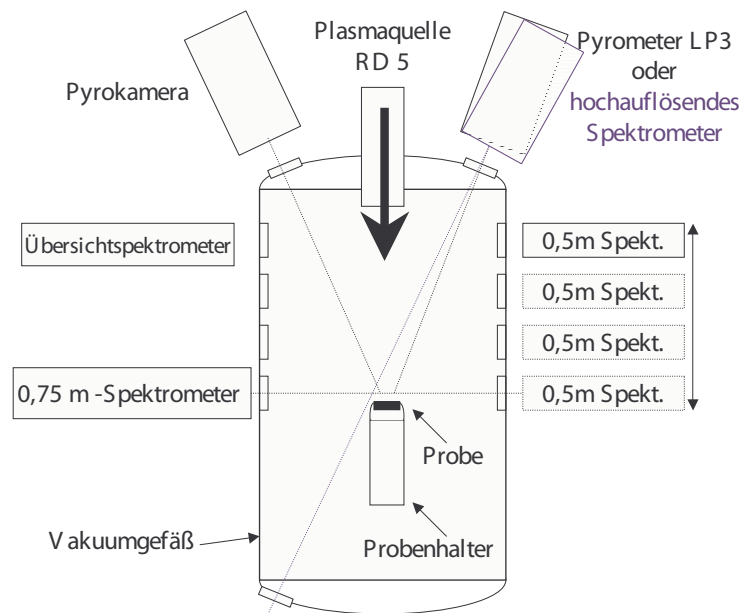


Abbildung 2.1: Der Plasmawindkanal II (PWK II) des Instituts für Raumfahrtssysteme (IRS) mit den für diese Arbeit relevanten Diagnostiksystemen

In der Abbildung 2.1 ist eine schematische Zeichnung des Plasmawindkanals wiedergegeben. Im Deckel des Gefäßes, auf der Abbildung oben, ist die Quelle angebracht, welche den die Probe belastenden Plasmafreistrahler erzeugt. In der Mitte des Stahlbehäl-

ters ist die fahrbar gelagerte Probenhalterung angedeutet. Auf dem Rand des Kessels sind die Positionen der Beobachtungsfenster durch Rechtecke markiert. Zusätzlich zu den in der Abbildung 2.1 eingezeichneten Diagnostiken befinden sich auf der Oberseite des Vakuumgefäßes noch zwei Photodioden und eine Kamera mit Spektralfiltern und entsprechend positionierten Fenstern.

2.1.1 Die Plasmaquelle

Die Plasmaquelle ist ein Triebwerk vom Typ RD5, wie sie in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt ist [Her03]. Es besteht im Wesentlichen aus einer Wolframkathode und einer Kupfer-Ringanode, zwischen welchen eine Bogenentladung brennt. Diese geht hinter dem Anodenring in einen Plasmafreistrahl über. Als Arbeitsgas wird ein luftähnliches Gemisch aus Stickstoff, Sauerstoff und einem kleinen Anteil Argon verwendet. Zum Schutz der Kathode wird der Sauerstoff erst nach der Wolframkathode eingeleitet. Diese Maßnahme verlängert deren Lebensdauer um ein Vielfaches.

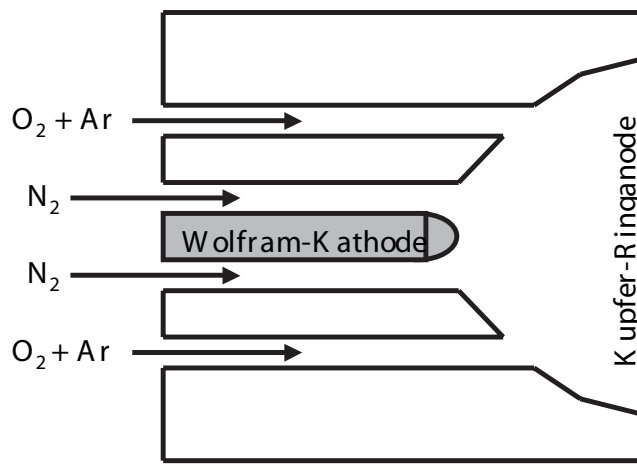


Abbildung 2.2: Skizze des Triebwerks RD5 [Her03], welches anhand einer elektrischen Bogenentladung in einem luftähnlichen Gasgemisch ein Plasma erzeugt, wie es bei einem Wiedereintritt in die Erdatmosphäre entsteht

2.1.2 Der Probenhalter

Die Halterung für die zu untersuchenden Hitzeschutzmaterialien besteht aus einem kühlbaren Kupferkörper mit einer Siliziumkarbidkappe, in welche die Probe eingebettet ist. Die Proben werden anhand eines CNC-Stelltisches in einem variablen Abstand von 500 - 600 mm vor der Plasmaquelle (x) positioniert. Zusätzlich kann der Tisch in die beiden anderen Richtungen (horizontal(y); vertikal(z)) verschoben werden, um eine möglichst symmetrische Belastung der Proben einstellen zu können.

2.1.3 Kohlenstoffkeramik- Faserverbundstoffe C/C-SiC als Probe

Die Frage, welche Materialien für den Wiedereintritt in die Erdatmosphäre für die äussere Wand eines Raumfahrzeuges am besten geeignet sind, muß unter Berücksichtigung sowohl der mechanischen als auch der thermischen Eigenschaften beantwortet werden. Dabei sollen möglichst Materialien hervorgebracht werden, welche sehr gute thermomechanische und thermische Eigenschaften in sich vereinigen. Das Ziel ist es, ein Material zu finden, welches ohne grossen Wartungsaufwand vielfach wiederverwendet werden kann.

In der amerikanischen Raumfahrt werden in erster Linie Ablatormaterialien eingesetzt, d.h. Materialien, welche zwar sehr hohe thermische Belastungen aushalten, aber keinerlei mechanische Belastbarkeit aufweisen. Für diesen Zweck werden von den USA Hitzeschutzkacheln aus Silikatfasern [Sterne und Weltraum] verwendet, die praktisch nach jedem Wiedereintritt ersetzt werden müssen. Im Gegensatz dazu weisen die von dem Deutschen Zentrum für Luft-

und Raumfahrt hergestellten faserkeramischen Werkstoffe C/C-SiC [SFB259-B1] sowohl gute mechanische Eigenschaften, wie zum Beispiel eine Zugfestigkeit von 160-170 MPa bei der Vier- Punkt- Biegeprüfung [SFB259-B1](2001), als auch sehr gute thermische Eigenschaften auf. Auf diese thermischen Eigenschaften des Materials soll in den nächsten Abschnitten näher eingegangen werden. Insbesondere steht die Frage im Vordergrund, welche Mechanismen für die Erosion des Hitzeschutzmaterials bei der Wechselwirkung des beim Eintritt in die Atmosphäre entstehenden Plasmas und der Wand des Eintrittsflugkörpers verantwortlich sind. Die Klärung dieser Frage würde die gezielte Weiterentwicklung schon vorhandener Schutzschichtkonzepte stark beschleunigen und die Entwicklung neuer Gesamtkonzepte ermöglichen.

Die von dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt entwickelten faserkeramischen Verbundwerkstoffe werden in einem Verfahren hergestellt, welches sich prinzipiell in drei Schritte gliedern lässt [SFB259-B1, Hal02]:

- Preforming im Polymerzustand
- Matrix-Pyrolyse
- Silizium-Infiltration

Das fertige C/C-SiC Material hat, bezogen auf das Gesamtgewicht, einen SiC-Gehalt von 40 % und einen Anteil von 4 % an freiem Silizium, was einem Gesamtsiliziumgehalt von 17 % entspricht [Sterne und Weltraum]. In Abbildung 2.3 ist eine teilweise mit einer am IPF entwickelten TiO_2 -haltigen Hitzeschutzschicht versehene Probe vor und nach dem Belastungstest zu sehen. Bei der

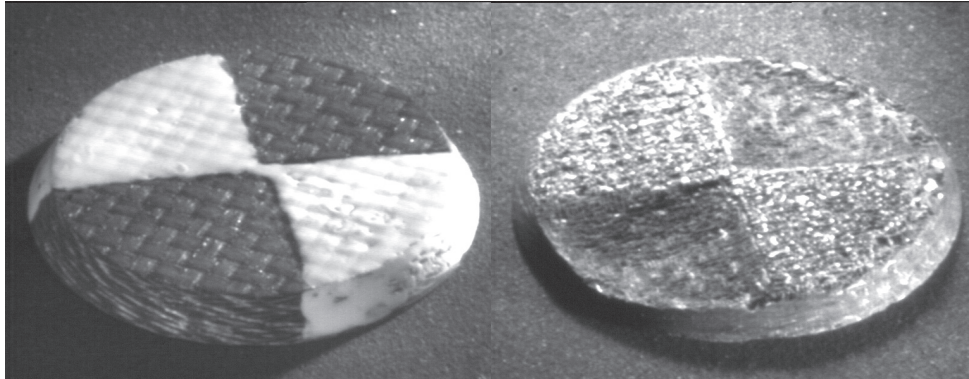


Abbildung 2.3: Teilweise mit Titandioxid beschichtete C/C-SiC Probe vor und nach dem Belastungstest im Plasmawindkanal

unbelasteten Probe ist noch deutlich die für die hohe mechanische Belastbarkeit verantwortliche Gewebestruktur zu erkennen.

2.2 Standarddiagnostiksysteme

Das Plasma und die Probenoberfläche werden ständig durch eine Vielzahl von Diagnostiksystemen überwacht, um die gewünschten Plasmaparameter einstellen und für eine möglichst symmetrische und für die Wiedereintrittsphase typische Belastung der Probe sorgen zu können. Diese sind im einzelnen:

- Pyrometrische Kamera zur visuellen Überwachung der Probenoberfläche, insbesondere zur Beobachtung des Schwellenverhaltens, welches in Abschnitt 3.3.1 beschrieben und diskutiert wird. In Abbildung 3.2 in demselben Abschnitt sind in einem Oberflächentemperatur-Druck Diagramm die entsprechenden Schwellwerte verzeichnet.
- Kamera in Verbindung mit einem Spektralfilter zur Visualisierung der Siliziumwolke (251 nm) und zum Einstellen einer symmetrischen horizontalen Umströmung der Probe durch das Plasma. Die Kamera ist von oben auf die Probe gerichtet.
- Spektrometer zur Überwachung der vertikalen Position und Ausdehnung des Plasmastrahles anhand verschiedener Spektrallinien der Elemente Sauerstoff und Stickstoff. Dieses Spektrometer dient zusätzlich zum Einstellen einer symmetrischen vertikalen Umströmung der Probe.
- Photodiode mit Spektralfilter zur Überwachung der Siliziumemission bei 288 nm
- Photodiode mit Spektralfilter zur Überwachung der Stickstoffemission bei 568 nm

2.3 Diagnostik für Emissions- und Absorptionsmessungen

Um die Grundzustandsdichten von Atomen in einem Plasma anhand des Selbstabsorptionseffektes, also der Reabsorption von Linienstrahlung im Plasma, zu bestimmen, müssen spektrale Eigenschaften der Atomlinien wie z.B die relativen Linienstärken, die Halbwertsbreiten und die Krümmungen in den Linienzentren untersucht werden. Zur Messung der in dieser Arbeit untersuchten relativen Linienintensitäten der Silizium- und Titanlinien, wurde ein Monochromator in Czerny-Turner Anordnung mit einer fokalen Länge von 0,75 m zusammen mit einer ICCD-Kamera (NanoStar von LaVision) verwendet. In der folgenden Abbildung 2.4 ist schematisch der Aufbau der Messanordnung dargestellt.

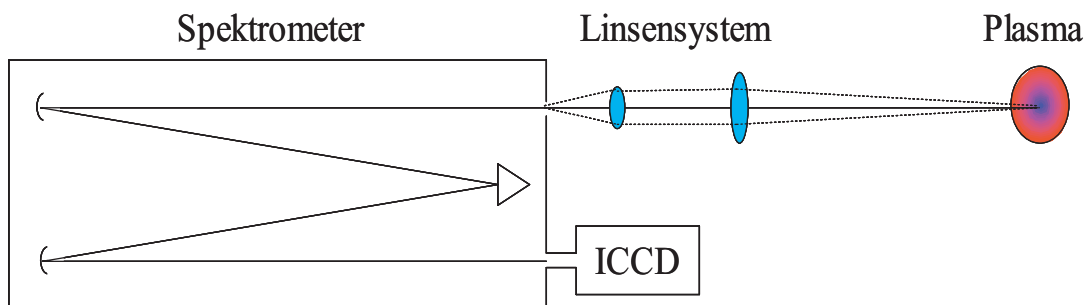


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der Diagnostik für die Emissions- bzw. (Selbst-)Absorptionsspektroskopie

Das verwendete Spektrometer der Firma Acton Research Corporation kann mit drei verschiedenen Gittern betrieben werden, welche im Spektrometer in Form eines gleichseitigen Dreiecks angeordnet sind und, ebenso wie die Wellenlänge, über ein externes Eingabegerät ausgewählt werden. Es handelt sich dabei um je ein Gitter mit 150, 600 und 1800 Strichen pro Millimeter. In dieser

Arbeit wurde fast ausschliesslich das 1800 Strich-Gitter mit einem Blazewinkel für 500 nm in 2. spektraler Ordnung verwendet, um eine möglichst gute spektrale Auflösung zu erhalten. Zur Unterdrückung der ersten spektralen Ordnung wurde bei der Messung der beiden Siliziumspektren ein UG 5-Spektralfilter verwendet. Das Titan- Multiplett hingegen wurde in erster spektraler Ordnung aufgezeichnet, ein Spektralfilter war hier nicht notwendig. Bei der ver-

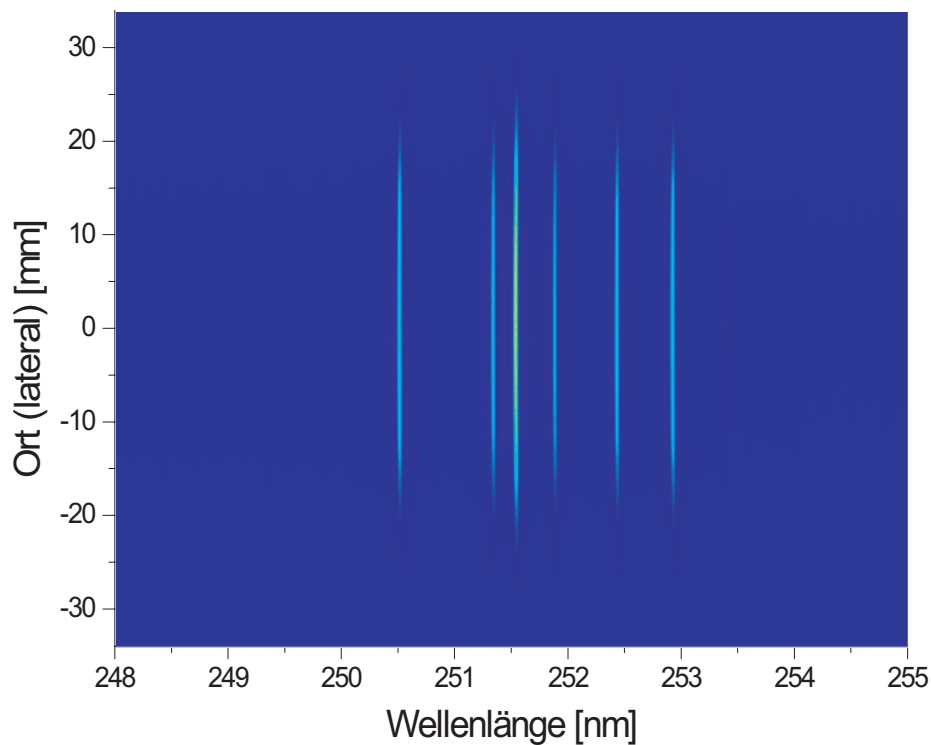


Abbildung 2.5: Ortsaufgelöst gemessenes Spektrum des Silizium-Multipletts bei 251 nm mit der Wellenlänge auf der Abszisse und dem Ort auf der Ordinate

wendeten ICCD-Kamera handelt es sich um das Produkt NanoStar der Firma LaVision. Auf dem (640 x 480) Pixel grossen CCD-Chip wurden auf den 640 Punkten die Spektren und auf den 480 Punkten der Ort aufgezeichnet. In Abbildung 2.5 ist eine Aufnahme des Silizium-Multipletts bei 251 nm zu sehen. Die Wechselwirkungszo-

ne wird über zwei Linsen mit den Brennweiten $f_1 = 1200\text{mm}$ und $f_2 = 300\text{mm}$ auf den Spektrometerspalt abgebildet. Das Gesamtsystem hat eine spektrale Auflösung von 15 pm und eine Ortsauflösung von $150\ \mu\text{m}$ [Sti02]. Eine Auflösung der Linienform ist somit leider nicht möglich, da die Linienhalbwertsbreiten im Bereich von wenigen pm liegen.

Die relative Empfindlichkeit des gesamten Messsystems, also der Fenster, der Spiegel, des Gitters und des Kamerachips, wurde mit einer absolut kalibrierten Deuteriumlampe vermessen und weist keine nennenswerten Empfindlichkeitsschwankungen im relevanten Wellenlängenbereich auf. Die relativen Abweichungen betragen maximal 1%.

2.4 Diagnostik zur Bestimmung der Oberflächentemperatur

Zur Messung der Oberflächentemperatur der Materialproben während der Versuche wurde ein Linearpyrometer des Typs LP 3 des Instituts für Raumfahrtsysteme (IRS) verwendet [Schö92], welches, wie in Abbildung 2.1 angedeutet, durch ein Beobachtungsfenster im Deckel des PWK auf die Probe gerichtet ist. Die Bezeichnung Linearpyrometer bezieht sich auf die Tatsache, daß sich der von einer Silizium-Photozelle gelieferte Strom linear zu der einfallenden Strahlungsleistung verhält. Pyrometrische Messungen haben den großen Vorteil, daß sie nicht-invasiv sind und bis zu den am PWK auftretenden sehr hohen Temperaturen eingesetzt werden können [Schö92]. Ein weiterer Vorteil ist der sehr große Messbereich, der sich bei diesem Pyrometer von 1000 K bis 3400 K erstreckt. Wich-

tige Eingangsparameter zur Bestimmung der Temperatur sind die Transmissionswerte der optischen Komponenten und der Emissionsgrad der zu untersuchenden Oberfläche. Anhand zugehöriger Spektralfilter können verschiedene Wellenlängenbereiche zwischen 500 nm und 975 nm ausgewählt werden, um eine Messung von Linienstrahlung des Plasmas zu vermeiden. Des Weiteren bietet ein Abbildungssystem die Möglichkeit, einen Messfleck von ca. 2 mm Durchmesser auf der Probenoberfläche auszuwählen [Sim03]. Problematisch ist die korrekte Bestimmung des Emissionsgrades der Probenoberfläche, da sich dieser insbesondere bei beschichteten Proben während des Belastungstests aufgrund plasma-chemischer Prozesse ändert. Die Temperaturmessungen bei mit Titandioxid beschichteten Proben wurden basierend auf den Ergebnissen der Arbeit von R. Simonovic [Sim03] korrigiert.

2.5 Hochauflösendes Spektrometer zur Bestimmung von Linienbreiten und -verschiebungen

Zur Bestimmung von Strömungsgeschwindigkeiten des Siliziums anhand von Dopplerverschiebungen wurde das Echelle Gitterspektrometer F1500 der Firma Sopra verwendet. Die Spektrallinien des Siliziums wurden durch zwei Lichtleiter in entgegengesetzter Richtung beobachtet, siehe hierzu ebenfalls Abbildung 2.1. Die spektrale Auflösung des Monochromators in Verbindung mit dem verwendeten Photomultiplier beträgt nach [Kle98] $\Delta\lambda/\lambda = 0,35 \cdot 10^6$, also ca. 0,7 pm bei 250 nm. Durch Messung der Strömungsgeschwindigkeit der erodierten Siliziumatome war es möglich, die Gesamterosion der einzelnen Proben zu berechnen und mit dem gemessenen

Gewichtsverlust zu vergleichen, um die angewandte Methode zur Dichtebestimmung zu verifizieren.

Im folgenden Kapitel werden die für diese Arbeit notwendigen Grundlagen besprochen.

Kapitel 3

Grundlagen

Unter einem Plasma versteht man in der Physik in erster Linie „... ein makroskopisches Vielteilchensystem, das insgesamt elektrisch neutral ist, aber so viele freie elektrische Ladungen enthält, dass deren elektromagnetische Wechselwirkung untereinander oder mit äusseren elektrischen und magnetischen Feldern die Systemeigenschaften wesentlich bestimmt [BeSc92]. “Der weitaus grösste Teil des sichtbaren Universums befindet sich im Plasmazustand. Die Plasmen überdecken dabei einen riesigen Druck- und Temperaturbereich von den sehr dünnen, ultrakalten Plasmen im interstellaren Raum bis hin zu den dichtesten, heissesten Plasmen in Sonnenzentren. Dazwischen liegen die von den Menschen für technische Zwecke erzeugten Plasmen. Begonnen mit dem Feuer hat der Mensch gelernt, sich die unterschiedlichsten Plasmen zunutze zu machen. Heutzutage spielen die Plasmen nicht nur in der Beleuchtungstechnologie eine sehr grosse Rolle, sondern in fast allen Bereichen der Materialbearbeitung, in der Textilfertigung, bei der Oberflächenbehandlung und Vergütung und sogar in der Chirurgie. Ausserdem birgt die Möglichkeit der Verschmelzung leichter Atomkerne in magnetisch eingeschlossenen Plasmen des Fusionsreaktors ein

riesiges Energiepotential.

Im vorliegenden Kapitel sollen einige Grundlagen angesprochen werden, die nötig sind, um ein Plasma zu beschreiben bzw. zu klassifizieren. Insbesondere wird auf die in Plasmen entstehende Strahlung und deren Transport in demselben eingegangen. Im letzten Teil werden dann die insbesondere für die Bestimmung der Aktivierungsenergien des Siliziums notwendigen Voraussetzungen bezüglich der Wechselwirkung eines Plasmas mit Wandmaterialien gelegt.

3.1 Klassifikation von angeregten Niveaus in Plasmen

Um ein Plasma und dessen Wirkung z.B. auf eine Wand, beschreiben zu können, müssen die wichtigsten Kenngrößen eines Plasmas festgelegt werden. Dies sind vor allem die Elektronen-, Ionen- und Neutralteilchendichten sowie die Elektronen- und Iontemperaturen. Des weiteren muß geklärt werden, welche Prozesse für das Verhalten und die Eigenschaften des Plasmas entscheidend sind. Die wichtigsten Prozesse, welche in einem Plasma ablaufen, sind Stoß- und Strahlungsprozesse. Laufen dabei die Anregungsprozesse, also die inelastischen Stöße von Elektronen oder Photonen mit Atomen oder Ionen, genauso oft ab wie ihre inversen Prozesse, so spricht man von einem detaillierten Gleichgewicht [BeSc92]. In diesem vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht (VTG) ließe sich das Plasma allein durch wenige makroskopische Zustandsgrößen wie Temperatur und Druck beschreiben. Allerdings befinden sich die wenigsten Plasmen, insbesondere keine Laborplasmen, im

VTG.

Neben den Gleichgewichtsmodellen Vollständiges Thermodynamisches Gleichgewicht (VTG), Lokales Thermodynamisches Gleichgewicht (LTG) und Partielles Lokales Thermodynamisches Gleichgewicht (PLTG) gibt es die Nichtgleichgewichtsmodelle, wie z.B. das Koronamodell, welches zur Beschreibung der in der Sonnenkorona ablaufenden Prozesse entwickelt wurde. Hierbei wird nur Stoßanregung und -ionisation aus dem Grundzustand sowie spontane Emission und Strahlungsrekombination berücksichtigt und miteinander ins Gleichgewicht gesetzt. Dieses Modell wird vor allem für Plasmen mit sehr niedriger Elektronendichte verwendet. Ein wichtiges Kriterium zur Wahl des Modells ist also die Elektronendichte, weil nur bei hohen Elektronendichten von einer vollständigen Thermalisierung des Plasmas ausgegangen werden kann. Für den Dichtebereich dazwischen wird ein Stoßstrahlungsmodell herangezogen, welches alle beteiligten An- und Abregungsprozesse berücksichtigt. Die einzelnen Modelle, insbesondere das dieser Arbeit zugrunde liegende Stoßstrahlungsmodell, werden in den folgenden Abschnitten detailliert beschrieben.

3.1.1 Vollständiges Thermodynamisches Gleichgewicht

Ein vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht bildet sich z.B. in einem Hohlraum mit isothermen Wänden, also in einem abgeschlossenen System [BeSc92]. Für heiße Plasmen ist dies i.A. nicht realisierbar, weshalb sich Plasmen in der Regel nicht mit einfachen Zustandsgrößen beschreiben lassen. Trotzdem liegen auch den in den nachfolgenden Abschnitten beschriebenen Modellen, mit Einschränkungen, die Gleichungen des VTG zugrunde.

Die oben angesprochenen Kenngrößen eines Plasmas, nämlich die Teilchendichten $n_e(p, T)$ von Elektronen, $n_i(p, T)$ von Ionen und $n_a(p, T)$ von neutralen Atomen sind im VTG eine Funktion der Temperatur T und des Druckes p . Der Zusammenhang wird durch die Saha-Eggert-Gleichung [Gri64]

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = 2 \frac{Z_i(T)}{Z_a(T)} \left(\frac{m_e k T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_i - \Delta E_i}{k T}\right), \quad (3.1)$$

das Dalton-Gesetz

$$p = (n_a + n_i + n_e) k T \quad (3.2)$$

und die Quasineutralitätsbedingung [Gri64]

$$n_i = n_e \quad (3.3)$$

eindeutig gegeben. Hierbei ist einfache Ionisation vorausgesetzt, bei mehrfacher Ionisation sind die entsprechenden Summen zu bilden [Gri64]. In Gleichung 3.1 sind

$$\Delta E_i \simeq \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\frac{\lambda_D}{\sqrt{2}}}$$

die Erniedrigung der Ionisationsenergie E_i und

$$Z_{a,i}(T) = \sum g_m \exp\left(-\frac{E_m}{k T}\right) \quad (3.4)$$

die Zustandsummen [HaWo01] der Atome bzw. der Ionen mit den statistischen Gewichten g_m . Ausserdem ist m_e die Masse des Elektrons, k die Boltzmannkonstante und \hbar das Plancksche Wirkungsquantum geteilt durch 2π . λ_D ist die Debyesche Abschirmlänge.

Die einzelnen Teilchenarten haben im VTG, wie im idealen Gas, eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

$$f_M(v, T, m) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_{th}^3} \exp\left(-\frac{v^2}{v_{th}^2}\right) \quad (3.5)$$

mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit $v_{th} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$.

Die Besetzung der verschiedenen Niveaus der Atome und Ionen werden im VTG durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben. Danach besetzt von der Teilchenzahl n der Anteil n_m mit

$$\frac{n_m}{n} = \frac{g_m}{Z} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (3.6)$$

das Energieniveau E_m .

Die Energieverteilung der elektromagnetischen Strahlung über der Frequenz ν gehorcht dem Kirchhoff-Planck-Gesetz der Hohlraumstrahlung [Uns55]:

$$L_\nu^H = \frac{2h}{c^2} \nu^3 \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (3.7)$$

3.1.2 Lokales thermodynamisches Gleichgewicht

Bei genügend hoher Elektronendichte

$$n_e \gg 1,6 \cdot 10^{18} \sqrt{T} (\Delta E)^3 m^{-3} \quad [\text{HuLe65, Tho88}] \quad (3.8)$$

können, auch wenn sich das Plasma nicht im VTG befindet, sowohl die Elektronen als auch die Atome und Ionen lokal dieselbe Temperatur mit der entsprechenden Maxwell-Verteilung besitzen. Dabei ist ΔE der Energieabstand der Niveaus, in welche Übergänge von dem betrachteten Niveau stattfinden können. Um vom LTG sprechen zu können, dürfen die Temperatur- und Dichtegradienten im Plasma jedoch nicht zu groß sein, es muß $\lambda |\nabla T| \ll T$ und $\lambda |\nabla n| \ll n$ gelten [BeSc92], wenn λ die mittlere freie Weglänge ist. Im Gegensatz zu VTG-Plasmen wird von einem LTG-Plasma keine Plancksche Hohlraumstrahlung sondern Linienstrahlung emittiert, was die Möglichkeiten für spektroskopische Untersuchungen

natürlich um ein Vielfaches steigert. Für Bedingungen eines LTG-Plasmas in einem Plasmawindkanal, wie er hier verwendet wurde, ergeben sich notwendige Elektronendichten von:

- $3,2 \cdot 10^{22} m^{-3}$ bei $T = 26000K$, $\Delta E = 2,5eV$ in Brennernähe
- $2,0 \cdot 10^{22} m^{-3}$ bei $T = 10000K$, $\Delta E = 2,5eV$ am Probenort

Diese Werte werden am PWK nicht erreicht, bei diesem Plasma kann also nicht von einem LTE ausgegangen werden [Schi01].

3.1.3 Partielles lokales thermodynamisches Gleichgewicht

Bei kleineren Dichten wie der in Ungleichung 3.8 abgeschätzten verlieren die Gleichgewichtsbedingungen auch lokal ihre Gültigkeit. Den Teilchensorten läßt sich keine einheitliche Temperatur mehr zuzuordnen. Aus der Saha-Eggert-Gleichung folgt dann formal für jeden Ionisationszustand eine eigene Ionisationstemperatur und aus der Boltzmann-Gleichung für jeden Anregungszustand eine eigene Anregungstemperatur. Vom PLTG spricht man genau dann, wenn die Anregungstemperatur aller Energieniveaus außer der des Grundzustands mit der Elektronentemperatur übereinstimmt. [BeSc92]

3.1.4 Koronamodell

Das Koronamodell wird für Plasmen niedriger Dichte ($n_e < 10^{17} m^{-3}$), wie sie z.B. in der Sonnenkorona ($n_e \simeq 10^{13} m^{-3}$) existieren, zugrunde gelegt. Wie bereits erwähnt, werden dabei nur Stoßanregung und -ionisation aus dem Grundzustand sowie spontane Emission und Photorekombination berücksichtigt [BeSc92]. Das Koronamodell ist ein sehr einfaches Nichtgleichgewichtsmodell, wobei noch zwischen

dem zeitunabhängigen und dem zeitabhängigen Koronamodell unterschieden wird. In ersterem wird angenommen, daß Änderungen in den Besetzungsdichten, welche durch Variationen in der Elektronentemperatur verursacht werden, verglichen mit den Relaxationszeiten atomarer Prozesse langsam ablaufen. In zweiterem werden die Raten der Ionisations- und Rekombinationsprozesse in die Überlegungen mit einbezogen [HuLe65].

3.1.5 Stoßstrahlungsmodell

Für den Dichtebereich $10^{17}m^{-3} \leq n_e \leq 10^{22}m^{-3}$, also zwischen Koronamodell und PLTG wird das sogenannte Stoßstrahlungsmodell für die Beschreibung des Plasmas herangezogen. Dazu wird eine Ratengleichung aufgestellt, welche alle bevölkernden und alle entvölkernden Prozesse zwischen angeregtem Zustand $\langle n \rangle$ und Grundzustand $\langle m \rangle$ berücksichtigt, für den angeregten Zustand gilt dann:

$$\begin{aligned} \frac{dn_n}{dt} &= n_e n_m \langle \sigma_{e,a}^{(m \rightarrow n)} v_e \rangle \\ &+ \rho(\nu) n_m B_{mn} - n_e n_n \langle \sigma_{e,a}^{(n \rightarrow m)} v_e \rangle \\ &- (n_n A_{nm} + \rho(\nu) n_n B_{nm}) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Die Summanden sind die Ratenkoeffizienten für die einzelnen Prozesse:

- Elektronenstoßanregung:

$$\left(\frac{dn_n}{dt} \right)_{m \rightarrow n} = n_e n_m \langle \sigma_{e,a}^{(m \rightarrow n)} v_e \rangle$$

- Elektronenstoßabregung

$$\left(\frac{dn_n}{dt} \right)_{n \rightarrow m} = n_e n_n \langle \sigma_{e,a}^{(n \rightarrow m)} v_e \rangle$$

- Photoanregung (Absorption)

$$\left(\frac{dn_n}{dt}\right)_{m \rightarrow n} = \rho(\nu)n_m B_{mn}$$

- spontane und induzierte Emission

$$\left(\frac{dn_n}{dt}\right)_{n \rightarrow m} = n_n A_{nm} + \rho(\nu)n_n B_{nm}$$

In eckigen Klammern stehen die jeweiligen Ratenkoeffizienten der Prozesse, A_{nm} , B_{nm} und B_{mn} sind die Einsteinkoeffizienten für spontane bzw. induzierte Emission und Absorption, und $\rho(\nu)$ ist die spektrale Energiedichte. Außerdem werden im Stoßstrahlungsmodell alle Ionisations- und Rekombinationsprozesse, welche die beiden Niveaus ent- und bevölkern, berücksichtigt [BeSc92]. Für deren Raten gilt am Beispiel des Niveaus m :

- Stoßionisation:

$$\left(\frac{dn_m}{dt}\right)_{m \rightarrow i} = n_e n_m \langle \sigma_{e,a}^{(m \rightarrow i)} v_e \rangle$$

- Dreierstoßrekombination

$$\left(\frac{dn_m}{dt}\right)_{i \rightarrow m} = n_e^2 n_i \langle \sigma_{e,a}^{(i \rightarrow m)} v_e \rangle$$

- Photoionisation

$$\left(\frac{dn_m}{dt}\right)_{m \rightarrow i} = n_m \int_{\frac{E_0}{h}}^{\infty} \langle \sigma_{e,a}^{(m \rightarrow i)}(\nu) \rangle \frac{c\rho(\nu)}{h\nu} d\nu$$

- Photorekombination

$$\left(\frac{dn_m}{dt}\right)_{i \rightarrow m} = n_e n_i \langle \sigma_{ph,a}^{(i \rightarrow m)} v_e \rangle,$$

wobei in den eckigen Klammern wieder die Ratenkoeffizienten für die jeweiligen Prozesse stehen. Die hier verwendete Darstellung ist zusätzlich noch dahingehend stark vereinfacht, daß reale Atome natürlich nicht nur zwei, sondern eine Fülle von Energieniveaus besitzen, deren Besetzungsdichten alle berechnet und in Gleichung 3.9 berücksichtigt werden müssen [HuLe65].

3.2 Die optische Strahlung von Plasmen

Zur Untersuchung von Plasmen wurden im Laufe der vergangenen Jahre vielfältige Diagnostiksysteme entwickelt, um möglichst viele Plasmaparameter wie Temperatur- oder Energieverteilungen der einzelnen Spezies und deren Dichten bestimmen zu können. Des weiteren ist das globale Plasmaverhalten, wie Energie- und Teilchentransport, Turbulenzen, Instabilitäten und die Plasma-Wand-Wechselwirkung, z.B. in der Fusionsforschung [Schu93], von sehr großem Interesse. Die Diagnostiken lassen sich prinzipiell in „aktive“ und „passive“ Systeme einteilen. Als aktive Diagnostiken bezeichnet man solche, welche mit dem Plasma im klassischen Sinne in Wechselwirkung treten, z.B. die Streuung, Fluoreszenz oder Absorption elektromagnetischer Wellen oder Teilchenstrahlen am bzw. im Plasma. Zu den passiven zählen magnetische und Teilchenfluß-Messungen sowie die gesamte Plasmaspektroskopie. In dieser Arbeit steht die passive Plasmaspektroskopie, also die Messung der emittierten Strahlung im Vordergrund. Um die Meßergebnisse richtig interpretieren zu können, soll in diesem Teil die Entstehung und Ausbreitung von elektromagnetischer Strahlung in einem Plasma ausführlich diskutiert werden. Die von einem Plasma im hier relevanten Wellenlängenbereich von 200 - 400 nm emittierte Strahlung kommt in erster Linie durch spontane Emission, also Übergänge der Hüllenelektronen aus angeregten in niedrigere Niveaus zustande. Die Strahlungsleistung einer Spektrallinie hängt von der Besetzungsdichte des oberen Niveaus des Übergangs ab. Diese wird hier als klein und konstant vorausgesetzt, was aufgrund der Tatsache zu rechtfertigen ist, daß es hier nur auf die relativen Intensi-

täten ankommt, welche ausschliesslich durch die Absorption beeinflusst werden. Deshalb spielen die Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. die Einsteinkoeffizienten eine entscheidende Rolle. Zunächst wird in diesem Kapitel auf die vom Plasma emittierte Strahlung, insbesondere die Linienstrahlung eingegangen. Anschliessend wird der Strahlungstransport in einem Plasma anhand der Strahlungstransportgleichung diskutiert, um im Anschluß daran auf die beiden hier gewählten Lösungsansätze derselben einzugehen, die analytische Lösung bei konstanter Dichte und die numerische Lösung bei beliebigem Dichteprofil.

3.2.1 Linienstrahlung in Plasmen

Aus der Form von Spektrallinien kann man Rückschlüsse auf die in einem Plasma herrschenden physikalischen Bedingungen ziehen. Für die Intensitätsverteilung einer Linie mit der Linienform $P(\omega)$ gilt

$$I(\omega) = I(\omega_0)P(\omega) \quad (3.10)$$

Die natürliche Linienform einer Spektrallinie wird als Funktion der Kreisfrequenz durch ein Lorentzprofil

$$P(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\Delta\omega_{1/2}^N}{2}}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\Delta\omega_{1/2}^N}{2}\right)^2} \quad (3.11)$$

wiedergegeben [Dem00], wobei $\Delta\omega_{1/2}^N$ die natürliche Linienbreite (HWHM) und ω_0 die Mittenfrequenz der Linie sind. Eine Veränderung der Linienform kann zum Beispiel durch die Doppler-, die Stoß- oder auch Druckverbreiterung bedingt sein. Da in Plasmen in erster Linie die Elektronen für die Stöße verantwortlich sind, kann die Druckverbreiterung bzw. -verschiebung in diesen mit dem linea-

ren bzw. quadratischen Starkeffekt beschrieben werden. Berücksichtigung dieses Effektes würde eine Faltung des Lorentz-Profiles mit einem Holtsmark-Profil [Tra60, Schi01] erfordern. Ebenso wie die Veränderung der Linienform durch den Zeemaneffekt ist die Veränderung der Linienform durch den Starkeffekt hier aber vernachlässigbar. Um einen messbaren Einfluß des Starkeffekts zu bekommen, müßten größere Elektronendichten ($n_e \gg 10^{21} \text{m}^{-3}$) herrschen. Für den Zeemaneffekt sind große Magnetfelder Voraussetzung, welche in diesem Plasma am Untersuchungsort nicht ausreichend stark sind (sie betragen nur μT), um berücksichtigt werden zu müssen. Den in der Regel größten Einfluß auf die Linienform hat der Dopplereffekt, also die Veränderung der emittierten Frequenz durch die Bewegung der Atome oder Moleküle relativ zum Beobachter. Im nicht-relativistischen Fall erfährt die Mittenfrequenz eine Verschiebung gemäß

$$\omega = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v}; \quad |k| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Das Intensitätsprofil wird dadurch folgende Gaußform annehmen [Dem00]

$$I(\omega) = I(\omega_0) \exp\left[-\left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0 v_w / 2}\right)^2\right] \quad (3.12)$$

mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit $v_w = (2k_B T / m)^{1/2}$. Die Dopplerverbreiterung kann im sichtbaren Bereich die natürliche Linienbreite um bis zu zwei Größenordnungen übertreffen. Die Form einer Spektrallinie wird also durch ein Lorentzprofil der natürlichen Linie und ein Gauß-Profil der Dopplerverbreiterung bzw. deren Faltung, einem Voigt-Profil, wiedergegeben. Einen weiteren, nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die Linienform hat die verwendete Diagnostik. Das Apparateprofil z.B. eines Spektrometers

muß berücksichtigt werden, insbesondere wenn das Auflösungsvermögen des Spektrometers nicht ausreicht, um die Linienform aufzulösen.

3.2.2 Strahlungstransport in Plasmen

Um die an einem Ort ausserhalb des Plasmas gemessene Strahlungsintensität I_ν , welche eine direkt beobachtbare Größe ist, erklären zu können, muß ein Zusammenhang zu den Emissions- und Absorptionseigenschaften des Plasmas hergestellt werden. Dieser Zusammenhang wird durch die Strahlungstransportgleichung [Loc68]

$$\frac{dI_\nu}{dy} = \epsilon(\nu, y, z) - \kappa(\nu, y, z)I_\nu(y, z) \quad (3.13)$$

gegeben. Die Koordinate y bezeichnet dabei die Richtung der Sichtlinie, siehe hierzu Abbildung 3.1, $\epsilon(\nu, y, z)$ den lokalen Emissionskoeffizienten und $\kappa(\nu, y, z)$ den lokalen Absorptionskoeffizienten. D.h. bei einer Ausdehnung des Plasmas von $y = -y^*$ bis $y = y^*$ gilt für die Intensität $I_\nu(y^*, z)$ an einem Beobachtungsort $y \geq y^*$ außerhalb des Plasmas

$$\begin{aligned} I_\nu(y^*, z) &= I_\nu(0) \exp\left(-\int_{-y^*}^{y^*} \kappa(\nu, y, z) dy\right) \\ &+ \int_{-y^*}^{y^*} \epsilon(\nu, y, z) \exp\left(-\int_y^{y^*} \kappa(\nu, y', z) dy'\right) dy \quad (3.14) \end{aligned}$$

wobei $I_\nu(0) \neq 0$ eine externe Strahlungsquelle, z.B. eingestrahktes Laserlicht, bedeutet [Loc68].

Um die Verteilung einer der lokalen Größen im Plasma zu bestimmen, reicht es, wie an Gleichung 3.14 ersichtlich, nicht aus, die Strahlungsintensität an einem Ort ausserhalb des Plasmas zu

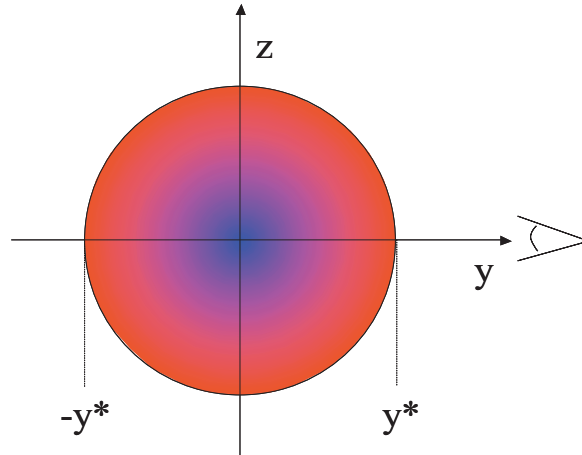


Abbildung 3.1: Zur Bezeichnung der Koordinaten: Die z -Richtung ist die ortsaufgelöst gemessene Koordinate, während y die Koordinate des durchstrahlten Weges ist

messen. Da man entlang der gesamten Sichtlinie über verschiedene Werte des lokalen Emissionskoeffizienten und des lokalen Absorptionskoeffizienten integriert, muß man entweder zusätzlich den Absorptionskoeffizienten, z.B. anhand von Laserabsorptionsmessungen, bestimmen oder das Problem numerisch simulieren. In dieser Arbeit wurde der Weg der numerischen Simulation gewählt. Dazu muß die Lösung der Strahlungstransportgleichung unter Voraussetzung geeigneter Parameter berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Der wesentliche Eingabeparameter ist hierbei die Verteilung der Grundzustandsteilchendichte der jeweiligen Spezies. Des Weiteren müssen Annahmen über die Elektronentemperaturen und Elektronendichten, bzw. vereinfacht, über die Besetzung der oberen Niveaus gemacht werden. Die numerische Simulation hat den Vorteil, daß die Grundzustandsdichteverteilung beliebig gewählt werden kann. Eine analytische Lösung des Problems ist nur unter der Voraussetzung konstanter Teilchendichten

über die gesamte durchstrahlte Länge möglich, was eine starke Vereinfachung des Problems bedeutet. Dieser Weg wurde in früheren Arbeiten besprochen und wird im Abschnitt 4.3 in Kapitel 4 kurz erläutert, im darauf folgenden Abschnitt wird der allgemeine Fall beliebiger Dichteverläufe ausführlich behandelt. Im nun folgenden Abschnitt wird noch kurz auf die untersuchten Hitzeschutzmaterialien und deren Herstellung eingegangen.

3.3 Plasma-Wand-Wechselwirkung

Die erfolgreiche Lösung des Problems der Materialentwicklung für Hitzeschutzkacheln zum Wiedereintritt wiederverwendbarer Raumtransporter hängt entscheidend davon ab, aus der Fülle von möglichen Wechselwirkungsmechanismen die für die Erosion des Materials hauptsächlich verantwortlichen zu finden und daraufhin geeignete Materialien zusammenzustellen und zu testen. Denkbare Erosionsprozesse sind Oxidation, thermische Desorption von Atomen, thermische Desorption von Molekülen mit anschließender Dissoziation und physikalische Zerstäubung. Die physikalische Zerstäubung ist aufgrund der niedrigen thermischen Energien der Teilchen ($\cong 1\text{eV}$) vernachlässigbar. Die anderen Prozesse werden nun im Einzelnen diskutiert.

3.3.1 Oxidation

Die chemischen Prozesse, also in erster Linie die Oxidation, werden in [Hil00] ausführlich diskutiert. Dabei spielen vor allem die beiden Oxidationsprodukte des Siliziums, mit deren Bildung die Begriffe „passive“ und „aktive“ Oxidation in diesem Zusammenhang eng ver-

knüpft sind, eine entscheidende Rolle. In der folgenden Abbildung sind die Temperaturschwellwerte, welche den passiven von den beiden aktiven Oxidationsbereichen trennen, und einige Meßwerte verschiedener Autoren im Temperatur-Druck-Diagramm [SFB259-A2] dargestellt. Im passiven Oxidationsbereich findet nach [Hil00] die Bildung einer Siliziumdioxidschicht gemäß der Reaktionsgleichung



statt, welche zu einer Reduzierung der oxidativen Vorgänge führt. Im Bereich aktiver Oxidation kommt es hingegen zur Bildung von Siliziummonoxid,



welches die Oberfläche als Gas verlässt und somit zu keinerlei Schutzmechanismus beitragen kann. Die Übergänge zwischen den aktiven und passiven Bereichen, also die Überschreitung der Schwellwerte werden als Transitionen bezeichnet, wobei in [Hil00] nur die Transition vom passiven in den aktiven Bereich am Hochtemperaturschwellwert diskutiert wird. Bei Messungen im Rahmen dieser Arbeit konnte nachgewiesen werden, daß der sogenannte Niedertemperaturschwellwert exakt bei der Oberflächentemperatur auftritt, welche dem Schmelzpunkt des Siliziums entspricht. Silizium hat nach [Gme59] die Eigenschaft, beim Aufschmelzen einen großen Anteil der Atome in die Gasphase abzugeben. Die damit verbundene Zunahme der Siliziumdichte konnte nachgewiesen werden. In Abbildung 3.3 ist eine Messung der Silizium- Grundzustandsdichte vor einer C/C-SiC Probe, in der noch freies Silizium enthalten ist, und eine vor einer entsilzierten Probe zu sehen. Die nicht-entsilzierten Proben weisen eine deutliche Erhöhung der Dichte am Schmelz-

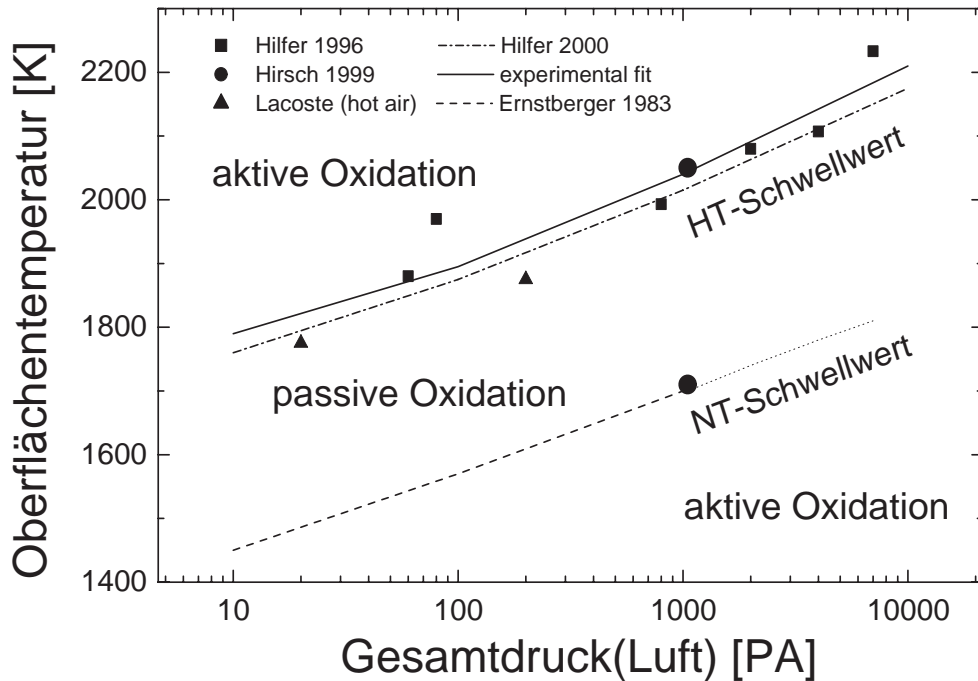


Abbildung 3.2: Die Oxidationsbereiche des Siliziums: Unter passiver Oxidation versteht man die Oxidation des Siliziums zu SiO_2 , unter aktiver Oxidation diejenige zu SiO

punkt des Siliziums, also am sogenannten Niedertemperaturschwellwert auf, während die entsilzierten Proben dieses nicht tun. Bei entsilzierten Proben kann dieser untere Schwellwert, bei ca 1700 K, weder mit der pyrometrischen Kamera noch mit der Emissionsspektroskopie detektiert werden, da der Restanteil des freien Siliziums unter der Nachweisgrenze der Messsysteme liegt. Aus der Tatsache, daß die Passivierung auch bei entsilzierten Proben stattfindet, lässt sich schließen, dass das atomare Silizium aus dem Schutzmaterial entfernt werden kann, ohne dessen Funktionalität zu beeinträchtigen. Dies hätte bei einer Effizienz des Entsilziervorganges von 90% eine Gewichtsersparnis um

$$0,9 \cdot \frac{\rho_{Si}}{\rho_{C/C-SiC}} = 0,9 \cdot \frac{0,09}{1,94} = 0,042$$

Gewichtsanteile, also um 4,2 % zur Folge. Dabei ist $\rho_{C/C-SiC}$ die Dichte des Basismaterials C/C-SiC und ρ_{Si} der Anteil des freien Siliziums im C/C-SiC [Sterne und Weltraum]. Bei der Diskussion

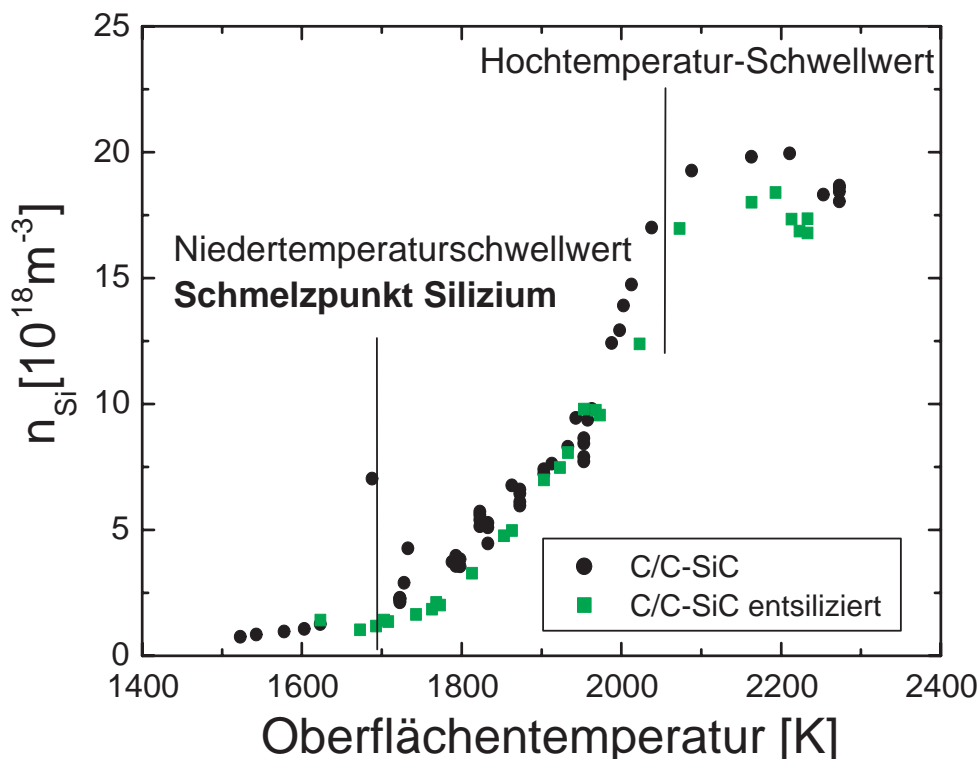


Abbildung 3.3: Nachweis der erhöhten Siliziumkonzentration am Schmelzpunkt des Siliziums, welcher dem Niedertemperaturschwellwert entspricht. Bei entsilzierten Proben tritt diese Erhöhung nicht auf

der Erosionsmechanismen muß natürlich auch hinterfragt werden, was mit dem Kohlenstoff, welcher immerhin 83% der Gesamtmasse ausmacht, geschieht. In [Hil00] und [Koe97] wird in erster Linie die Oxidation des Kohlenstoffs zu CO und CO_2 für die Erosion des Kohlenstoffs in diesem Temperaturbereich verantwortlich gemacht. Ein spektroskopischer Nachweis der Erosionsprodukte C und CN ist im Teilprojekt A2 des SFB 259 [SFB259-A2] qualitativ gelungen, eine quantitative Bestimmung steht noch aus.

3.3.2 Thermische Desorption

Neben den oxidativen Prozessen finden auch thermische Prozesse statt, bei denen die Atome durch Schwingungen des Festkörpers aus der Oberfläche ausgelöst werden. Dabei muß die auf ein an der Oberfläche des Festkörpers gebundenes Atom einwirkende Energie durch Phononen die Aktivierungsenergie übersteigen, um das Atom auszulösen. Die so ausgelösten Atome können nun in diesem Fall als freie Silizium- Neutralteilchen, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, vor der Probe detektiert werden.

Die Wahrscheinlichkeit w_i dafür, daß sich die notwendige Aktivierungsenergie E_A auf einem Teilchen der Sorte i versammelt, ist nach Boltzmann [Vog99]

$$w_i \sim e^{-\frac{E_A}{k_B T}}. \quad (3.17)$$

Damit ist auch die Dichte der ungebundenen Atome dieser Teilchensorte proportional zu diesem Exponentialfaktor:

$$n_i \sim e^{-\frac{E_A}{k_B T}}. \quad (3.18)$$

Dies gilt auch für das im C/C-SiC-Probenmaterial gebundene Silizium. Das mit der Emissionsspektroskopie vor der Probe detektierte atomare Silizium muß aus dem Festkörper ausgelöst werden, um detektiert werden zu können. Dabei kann nicht unterschieden werden, aus welcher Materialkomponente (Si oder SiC) die beobachteten Atome stammen. Bei bekannter Dichte einer Teilchensorte als Funktion der Oberflächentemperatur des Festkörpers unmittelbar über der Probenoberfläche wird es also möglich, die Aktivierungsenergie dieser Teilchensorte anhand einer Arrhenius-Auftragung zu bestimmen. Insbesondere wäre es von großem Nutzen, die Bindung

des Siliziums ans Basismaterial für verschiedene Proben mit unterschiedlichen Vorbehandlungen und Hitzeschutzschichten vergleichen zu können. Für diesen Zweck wurde die Aktivierungsenergie des Siliziums anhand einer Arrhenius-Auftragung für verschiedene Proben bestimmt. Die Ergebnisse hierzu werden im Abschnitt 5.4 vorgestellt und diskutiert. Die thermische Desorption von Siliziumverbindungen mit anschließender Dissoziation im Plasma konnte anhand von hochauflösenden spektroskopischen Messungen der Linienformen des Siliziums ausgeschlossen werden. Das im Plasma vorhandene atomare Silizium wird also hauptsächlich durch direkte thermische Desorption aus dem Festkörper ausgelöst.

Kapitel 4

Spektroskopische Bestimmung von Dichten

4.1 Dichte aus Absolutintensitäten

Eine sehr direkte Methode der Bestimmung von Atomdichten ist mit der Messung der Absolutintensität einer Spektrallinie des betreffenden Elements möglich, aus der man die Besetzungsdichte des Niveaus ermittelt, aus dem die Linie emittiert wird. Um daraus die Gesamtdichte zu bestimmen, muß die im Plasma herrschende Temperatur bekannt sein und thermodynamisches Gleichgewicht vorausgesetzt werden. Es ist an dieser Stelle schon deutlich darauf hinzuweisen, daß diese Voraussetzung in Laborplasmen niemals erfüllt ist und die derart abgeschätzten Werte unter den tatsächlichen Werten liegen werden und daher als Mindestwerte betrachtet werden sollten. Die innerhalb einer Spektrallinie emittierte Strahldichte ist über die Gleichung

$$S_\lambda = \frac{h\nu}{4\pi} A_{ki} n_m L \quad (4.1)$$

mit der Besetzungsdichte n_m des angeregten Niveaus verknüpft, wobei A_{ki} der Einsteinkoeffizient für spontane Emission und L

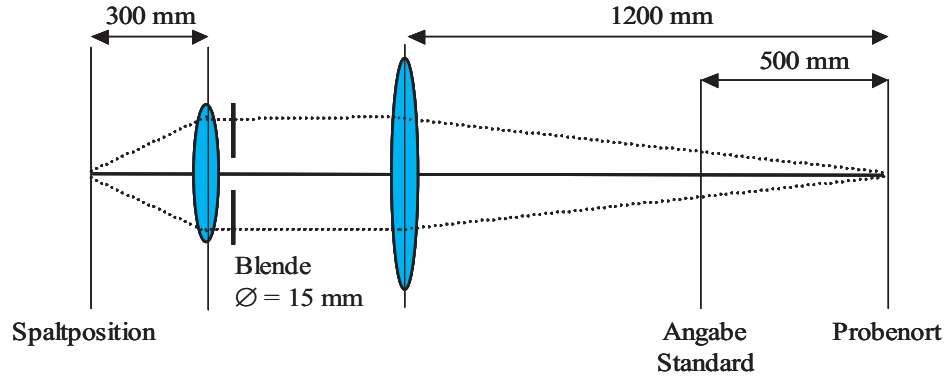


Abbildung 4.1: Skizze der Geometrie des Abbildungssystems

der durchstrahlte Weg im Plasma sind. Anhand der Boltzmann-Verteilung aus Abschnitt 3.1.1

$$\frac{n_m}{n} = \frac{g_m}{Z} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (4.2)$$

lässt sich dann auf die Gesamtdichte n zurückschließen, wobei Z die Zustandssumme gemäß Gleichung 3.4 ist. In Abbildung 4.1 sind die geometrischen Verhältnisse des Abbildungssystems dargestellt. Die vom Silizium emittierte Strahldichte wurde anhand einer Kalibrationslampe absolut bestimmt. Dazu wurde die Kalibrationslampe am Ort der zu messenden Siliziumwolke platziert und die innerhalb des erfassten Raumwinkels abgestrahlte Leistung der Lampe mit jener der Siliziumwolke verglichen. Die Strahlungsleistung der Lampe wird vom Hersteller in $\frac{mW}{nm \cdot m^2}$ in einem Abstand von 50cm von der Lampe angegeben und musste daher in eine auf den Raumwinkel bezogene Leistung umgerechnet werden. Anhand des Verhältnisses der Zählereignisse gemessen an der Kalibrationslampe zu den Zählereignissen gemessen an der Siliziumwolke im gleichen Wellenlängenintervall konnte nun die Absolutintensität und damit die Absolutdichte abgeschätzt werden. Mit dieser Methode wurde für das in der Abbildung 5.3 gezeigte Spektrum ein Mindestwert für die Ge-

samtdichte von $n = 0,75 \cdot 10^{18} m^{-3}$ abgeschätzt. Bei dieser Methode wird allerdings der Einfluß der Reabsorption von Strahlung innerhalb des Plasmas vollständig vernachlässigt. Dieser Nachteil kann - bei vorausgesetzter Zylindersymmetrie - prinzipiell durch eine zusätzliche Transmissionsmessung behoben werden. Dieses Verfahren soll im nächsten Abschnitt kurz angesprochen werden.

4.2 Siliziumdichte durch Messung von Emission und Transmission

In einem zylindersymmetrischen, strahlenden Plasma bestimmen die radialen Verteilungen der (frequenzabhängigen) Emissions- und Absorptionskoeffizienten die transversalen Strahlungs- und Transmissionsprofile gemäß der Strahlungstransport- bzw. den verallgemeinerten Abel-Gleichungen [Eld65, You81, Yi55, Hir97, Jen99]

$$S_\nu(z) = 2 \int_z^R \epsilon_\nu(r) \cosh\left(\frac{\tau(z,r)}{2}\right) \frac{1}{\sqrt{r^2 - z^2}} r dr \quad (4.3)$$

und

$$-\ln\Theta(z) = 2 \int_z^R \kappa(r) \frac{1}{\sqrt{r^2 - z^2}} r dr = \tau(z, R) \quad (4.4)$$

dabei sind $S_\nu(z)$ die transversale Strahldichte, $\Theta(z)$ die Transmission und z die Koordinate. $\epsilon_\nu(r)$ und $\kappa(r)$ stehen für den radialen Emissions- bzw. Absorptionskoeffizienten, wobei der Beitrag der erzwungenen Emission bereits beinhaltet ist. R bezeichnet den Gesamtradius der Plasmaquelle, und

$$\tau(z, r) = \int_r^z \kappa(r') \cdot (r'^2 - z^2)^{-1/2} \cdot r' dr' \quad (4.5)$$

ist die optische Tiefe. Diese optische Tiefe lässt sich prinzipiell anhand von Absorptionsmessungen, z.B mit einem Laser, bestimmen.

Aufgrund der Rotationssymmetrie des Problems kann dann der lokale Absorptionskoeffizient durch Inversion, z.B nach Niels Hendrik Abel, [Gri64] bestimmt werden. Anschließend kann anhand der Gleichung 4.3 der lokale Emissionskoeffizient berechnet werden. Laserabsorptionsmessungen konnten im Rahmen dieser Arbeit aus technischen und zeitlichen Gründen nicht durchgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Dichtebestimmung, bei welcher der Effekt der Selbstabsorption von Spektrallinien genutzt wird, wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

4.3 Selbstabsorption bei homogener Verteilung

Schon in vorangegangenen Arbeiten [Jen98, Kle98, Sti02] wurde zur Bestimmung der Silizium-Grundzustandsdichte die Methode der Selbstabsorption verwendet. Die Tatsache, daß im sogenannten optisch dicken Fall ein Teil des im Plasma emittierten Lichts reabsorbiert wird, wirkt sich teilweise sehr stark auf die Linienformen und relativen Linienintensitäten aus. Die Methode, wie dieser Effekt genutzt werden kann, soll in diesem Abschnitt erläutert und es sollen die Vor- und Nachteile diskutiert werden.

Im letzten Summanden der Lösung der Strahlungstransportgleichung (Gleichung 3.14) ist die optische Tiefe $\tau(\nu, y)$ bereits berücksichtigt:

$$\tau(\nu, y^*, z) = - \int_y^{y^*} \kappa'(\nu, y') dy' \quad (4.6)$$

Diese optische Tiefe des Plasmas ist nun über den spektralen Absorptionskoeffizienten mit den Teilchendichten verknüpft. Für den

Linienabsorptionskoeffizienten der Spektrallinie gilt [Loc68]

$$\kappa_L(y) = n_i(y) \frac{g_i \lambda^4 A_{ki}}{g_k c 8\pi} \quad (4.7)$$

dabei sind g_i, g_k die statistischen Gewichte der Niveaus, A_{ki} der Einsteinkoeffizient für spontane Emission und n_i die Besetzungsdichte des unteren Niveaus. Dieser lässt sich allerdings, unter Annahme eines Doppler-Profiles, auch durch den spektralen Absorptionskoeffizienten der Zentrumswellenlänge und die volle Halbwertsbreite der Linie δ_{FWHM} ausdrücken [Kle98, BrSe91]:

$$\kappa_L(y) = \kappa_0(y) \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\ln(2)}} \delta_{FWHM} \quad (4.8)$$

Für die Besetzungsdichte des unteren Niveaus folgt aus den Gleichungen 4.7 und 4.8 [Jen98, Kle98]

$$n_i(y) = \kappa_0(y) \frac{8\pi^{3/2} c g_k}{2\sqrt{\ln(2)} \lambda_0^4 g_i A_{ki}} \delta_{FWHM} \quad (4.9)$$

Unter der Annahme, daß es sich um eine homogene Plasmascheibe der Dicke d handelt und die optische Tiefe klein sei, lässt sich die Grundzustandsdichte durch die optische Tiefe $\tau_0 = \kappa_0 d$ einer Spektrallinie ausdrücken:

$$n_i = \tau_0 \frac{8\pi^{3/2} c g_k}{2\sqrt{\ln(2)} d \lambda_0^4 g_i A_{ki}} \delta_{FWHM} \quad (4.10)$$

Diese kann aus dem Verhältnis der Intensität der Linie mit der einer anderen Linie in dem selben Multiplett-System ermittelt werden [Jen98, Kle98, Sti02]. Dazu wird das auf den optisch dünnen Fall normierte Linienverhältnis ($V(\tau_{251,6})$) der beiden Linien über der optischen Tiefe der Linie bei 251,6 nm abgetragen, weil diese die stärkste Selbstabsorption aufweist.

$$V(\tau_{251,6}) = \frac{\frac{1}{\tau_{251,6}} (1 - e^{-\tau_{251,6}})}{\frac{1}{\tau_x} (1 - e^{-\tau_x})} \quad (4.11)$$

Anhand dieses Verhältnisses, wie es in Abbildung 4.2 zu sehen ist, kann dann aus dem gemessenen Linienverhältnis die optische Tiefe der Linie bestimmt werden.

Die mit dieser Methode in [Sti02] bestimmte Silizium- Grundzustandsdichteverteilung in z-Richtung, wie sie in Abbildung 4.3 zu sehen ist, weist allerdings trotz der vorausgesetzten Rotations-symmetrie kein konstantes Dichteprofil auf. Dies deutet darauf hin,

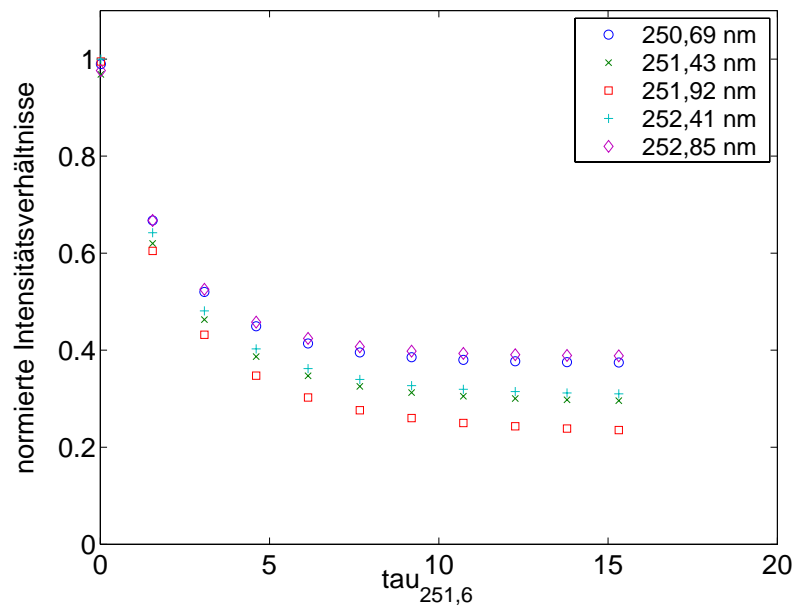


Abbildung 4.2: Das Intensitätsverhältnis zwischen der Linie bei 251,6 nm und den anderen Linien des Multipletts, normiert auf das Verhältnis der rel. Liniestärken. Vgl. [Kle98]

daß die Annahme einer homogenen Silizium-Dichteverteilung in der Plasmascheibe vor der Probe nicht korrekt ist. Es ist also erforderlich, die radiale Siliziumverteilung geeigneter zu wählen.

Im nächsten Abschnitt wird beschrieben, wie die Methode der Bestimmung von Grundzustandsdichten anhand des Selbstabsorptionseffektes auf andere Profilformen erweitert werden kann. In Frage kommen hierbei z.B. Gauß- oder Parabelprofile. Sollten diese zu kei-

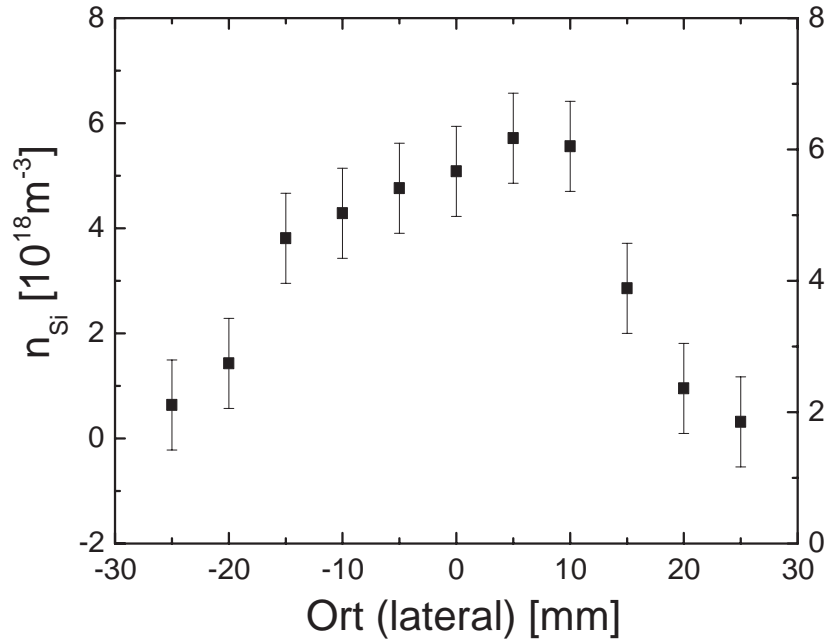


Abbildung 4.3: Die resultierende Dichteverteilung bei Annahme einer homogenen Verteilung der Grundzustandsdichten

ner ausreichenden Anpassung führen, müssen allgemeinere Profile, zum Beispiel Polynome höherer Ordnung verwendet werden.

4.4 Selbstabsorption bei beliebiger Verteilung

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Methode ist, wie oben bereits erwähnt, bei inhomogener Verteilung der Atome nicht mehr anwendbar, da in Gleichung 4.9 der Absorptionskoeffizient nicht mehr so einfach durch die optische Tiefe ausgedrückt werden kann. Zur Lösung dieses komplizierteren Falles muß ein anderer Weg gewählt werden. Die Methode der Wahl ist die Simulation des Spektrums, also eine Parameterstudie der Dichte- und Temperaturprofile, um die gemessenen Spektren möglichst gut zu reproduzieren. Zur Simulation des Spektrums, also der Intensität und Form

der einzelnen Linien muß die Lösung der Strahlungstransportgleichung 3.14 bestimmt werden, wobei der erste Term wegen fehlender externer Lichtquellen wegfällt, es bleibt

$$I(y^*, z) = \int_{-y^*}^{y^*} \epsilon(\nu, y, z) \cdot e^{-\int_y^{y^*} \kappa(\nu, y', z) dy'} dy \quad (4.12)$$

Dabei sind $\epsilon(\nu, y, z)$ und $\kappa(\nu, y, z)$ die lokalen Emissions- bzw. Absorptionskoeffizienten. Diese beiden Größen sind ihrerseits wieder von den Besetzungsdichten von angeregtem $n_k(n_g, T_e, n_e)$ bzw. Grundzustandsniveau n_i abhängig. Die stimulierte Emission, welche den Wert des Absorptionskoeffizienten effektiv verkleinert, kann hier aufgrund der geringen Besetzung des oberen Niveaus vernachlässigt werden. Die Grundzustandsdichteverteilung muß nun derart gewählt werden, daß die aus der Rechnung resultierende Intensitätsverteilung die im Experiment gemessene genau wiedergibt. In die Besetzungsdichteverteilung des oberen Niveaus geht neben der Grundzustandsdichteverteilung die Elektronendichte- und die Elektronentemperaturverteilung ein [Loc68]:

$$\epsilon(\nu, y, z) = \frac{h\nu}{4\pi} A_{ki} n_k(n_i(y, z), T_e(y, z), n_e(y, z)) P_\nu \quad (4.13)$$

$$\kappa(\nu, y, z) = \frac{h\nu}{c_0} B_{ik} n_i(y, z) P_\nu \quad (4.14)$$

wobei P_ν das spektrale Profil der Linie ist. Als Funktion der Wellenlänge gilt dann wegen [Loc68]

$$\kappa_\lambda = \kappa_\nu \quad (4.15)$$

$$\epsilon_\lambda = \frac{c}{\lambda^2} \epsilon_\nu \quad (4.16)$$

und [Loc68]

$$P_\nu = \frac{\lambda^2}{c} P_\lambda \quad (4.17)$$

für den Emissionskoeffizienten

$$\epsilon(\lambda, y, z) = \frac{hc}{4\pi\lambda} A_{ki} n_k P_\lambda \quad (4.18)$$

und für den Absorptionskoeffizienten

$$\kappa(\lambda, y, z) = \frac{h\lambda}{c} B_{ik} n_i P_\lambda. \quad (4.19)$$

Ersetzen des B_{ik} im Absorptionskoeffizienten durch das A_{ki} liefert wegen

$$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} A_{ki} = \frac{g_k}{g_i} \frac{\lambda^3}{8\pi h} A_{ki} \quad (4.20)$$

für den Absorptionskoeffizienten schließlich

$$\kappa(\lambda, y, z) = \frac{g_k}{g_i} \frac{\lambda^4}{8\pi c} A_{ki} n_i(y, z) P_\lambda. \quad (4.21)$$

Für die optische Tiefe gilt damit:

$$\tau(\lambda, z) = \int_y^{y^*} \frac{g_k}{g_i} \frac{\lambda^4}{8\pi c} A_{ki} n_i(y', z) P_\lambda dy' \quad (4.22)$$

Insgesamt erhält man für die Intensität

$$I_\lambda(y^*, z) = \int_{-y^*}^{y^*} \epsilon(\lambda, y, z) \cdot e^{-\int_y^{y^*} \kappa(\lambda, y', z) dy'} dy$$

$$I_\lambda(y^*, z) = \int_{-y^*}^{y^*} \frac{hc}{4\pi\lambda} A_{ki} n_k P_\lambda e^{-\int_y^{y^*} \frac{g_k}{g_i} \frac{\lambda^4}{8\pi c} A_{ki} n_i(y', z) P_\lambda dy'} dy \quad (4.23)$$

Für die Linienform P_λ wird im Folgenden ein Dopplerprofil angenommen, da die anderen Verbreiterungsmechanismen in dem in dieser Arbeit untersuchten Parameterbereich vernachlässigt werden können (Diskussion siehe Abschnitt 3.2.1):

$$P_\lambda = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta\lambda_0} e^{-\frac{(\lambda-\lambda_0)^2}{(\Delta\lambda_0)^2}} \quad (4.24)$$

$\Delta\lambda_0$ ist die volle Halbwertsbreite der Spektrallinie und λ_0 ist die Zentrumswellenlänge. Die Gastemperaturverteilung (und damit die

Halbwertsbreiten der Linien) wird vorläufig als konstant über dem Ort angenommen. Im folgenden Abschnitt wird die Vorgehensweise bei der numerischen Simulation der Spektren beschrieben.

4.4.1 Beschreibung der Arbeitsweise des im Rahmen dieser Arbeit erstellten Matlab Programmes zur Simulation von atomaren Spektren

Das Programm berechnet die Intensität der vom Plasma emittierten und zum Teil reabsorbierten Strahlung gemäß Gleichung 4.23. Der durchstrahlte Weg wird dabei in diskrete Abschnitte zerlegt und die resultierende Strahlung in jedem Wegelement bilanziert. Vorgegeben werden dabei neben der Gastemperatur, welche die Dopplerbreite der Spektrallinie bestimmt, die Besetzungsdichten der jeweiligen Niveaus. Die Besetzung des oberen Niveaus hat lediglich Einfluß auf die Absolutintensität der Spektrallinien, während die Besetzung des Grundzustandes, wegen des zunehmenden Einflusses der Absorption bei entsprechenden Dichten, die relativen Linienintensitäten verändert. Im Einzelnen durchläuft das Programm folgende Schritte:

- Festlegung der Eingabeparameter Grundzustandsdichte, durchstrahlte Länge und Name der einzulesenden Datei.
- Festlegung der Besetzung des oberen Niveaus in Bruchteilen der Grundzustandsdichte
- Festlegung des vorgegebenen Dichteprofiles in einer ausreichend kleinen Schrittweite in Form einer zweidimensionalen quadratischen Matrix.

- Berechnung der lateralen Intensitätsprofile der Linien:
 - Eingabe der atomaren Konstanten Einsteinkoeffizient, statistische Gewichte und Wellenlänge
 - Berechnung der Halbwertsbreite der Linie
 - Berechnung der Dopplerlinie in wählbarer Schrittweite
 - Berechnung der (wellenlängenabhängigen) Intensität als Funktion des Ortes (y)
- Berechnung der Linienform mit Apparateprofil
- Einlesen und Darstellen der Messwerte in Form der 2D Aufnahmen mit der Wellenlänge auf der Abszisse und dem Ort auf der Ordinate
- Berechnung der ortsabhängigen Linienintensitätsverhältnisse und Vergleich mit den Messungen

Der für diese Untersuchungen entscheidende Eingabeparameter ist - wie oben bereits angesprochen - die Grundzustandsdichteverteilung der jeweiligen Spezies. Die vorgegebenen Werte werden jeweils in den entsprechenden Abschnitten des nun folgenden Kapitels Ergebnisse und Interpretation vorgestellt.

Kapitel 5

Ergebnisse und Interpretation

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der spektroskopischen Messungen und der numerischen Simulation dargestellt, verglichen, diskutiert und interpretiert. Die den Simulationen zugrunde liegenden Annahmen werden genannt und begründet. Im ersten Abschnitt werden die gemessenen und die simulierten Ergebnisse für das Multiplett bei 251 nm, sowohl die Spektren als auch die ortsabhängigen Intensitätsverhältnisse, verglichen. Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels werden das Silizium-Multiplett bei 221 nm vorgestellt und die bei dessen Auswertung gewonnenen Ergebnisse mit denen des Multipletts bei 251 nm verglichen und auf Konsistenz überprüft. Die Auswertungen zum Silizium werden sich jedoch aus drei Gründen in erster Linie auf die Messungen des Multipletts bei 251 nm konzentrieren. Erstens, weil die Linienverhältnisse innerhalb dieses Multipletts in dem relevanten Dichtebereich die grösste Empfindlichkeit aufweisen, zweitens, weil dieses Multiplett experimentell am besten zugänglich ist, und drittens, weil unter der intensivsten Linie des alternativen Multipletts bei 221 nm eine störende Linie liegt, welche die Auswertung kompliziert. Im dritten Abschnitt wird am Beispiel des Titans, einer Komponente der am

IPF entwickelten Hitzeschutzschichten, gezeigt, daß die Methode in den entsprechenden Dichtebereichen, in denen Selbstabsorption auftritt, prinzipiell auf andere Elemente anwendbar ist. Im vierten und letzten Abschnitt wird die Bestimmung von Aktivierungsenergien des Siliziums im Probenmaterial anhand von Arrhenius- Auftragungen gezeigt. Anhand dieser Aktivierungsenergien wird anschliessend versucht, die Qualität der untersuchten Proben und Hitzeschutzschichten zu bewerten. Allerdings ist hierbei deutlich darauf hinzuweisen, daß die Aktivierungsenergie des Siliziums nur ein Aspekt des Problems ist. Ebenfalls untersucht werden muß in Zukunft der Einfluß auf die Aktivierungsenergie des Kohlenstoffes und auf die mechanischen Eigenschaften des Materials.

5.1 Bestimmung von Silizium- Grundzustandsdichten am Multiplett bei 251 nm

Im Siliziumatom wurde, wie oben erwähnt, in erster Linie der Übergang zwischen den Konfigurationen

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \underline{3p4s} \text{ und } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \underline{3p^2}$$

bei 251 – 252 nm untersucht. Die zugehörigen Atomdaten für dieses Triplet sind in der Tabelle 5.1 zu finden. In der folgenden Abbildung 5.1 ist ein aus diesen atomaren Übergängen im Siliziumatom resultierendes Spektrum dargestellt. In diesem Multiplett ist das Linienintensitätsverhältnis der Linien bei 251,61 nm und 251,92 nm zur Bestimmung der Dichten am geeignetsten, da die Linie bei 251,92 nm die geringste und diejenige bei 251,61 nm die stärkste Absorption aufweist. Selbstverständlich können die Dichten auch aus den Verhältnissen der anderen Linien bestimmt werden, allerdings jeweils in einem viel kleineren Dichtebereich und - aufgrund des schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses - mit einem grösseren Fehler behaftet. Bei der Simulation der Spektren wurde deshalb jeweils auf das Intensitätsverhältnis der beiden Linien bei 251,61 nm und 251,92 nm optimiert.

Die Verteilung der Silizium-Grundzustandsdichte wurde durch die numerische Simulation der Intensitätsverteilung der Linienstrahlung des Multipletts bei 251 nm anhand des im Rahmen dieser Arbeit erstellten Matlab-Programmes bestimmt. Das Programm berechnet unter Vorgabe der - richtig zu wählenden - Verteilung

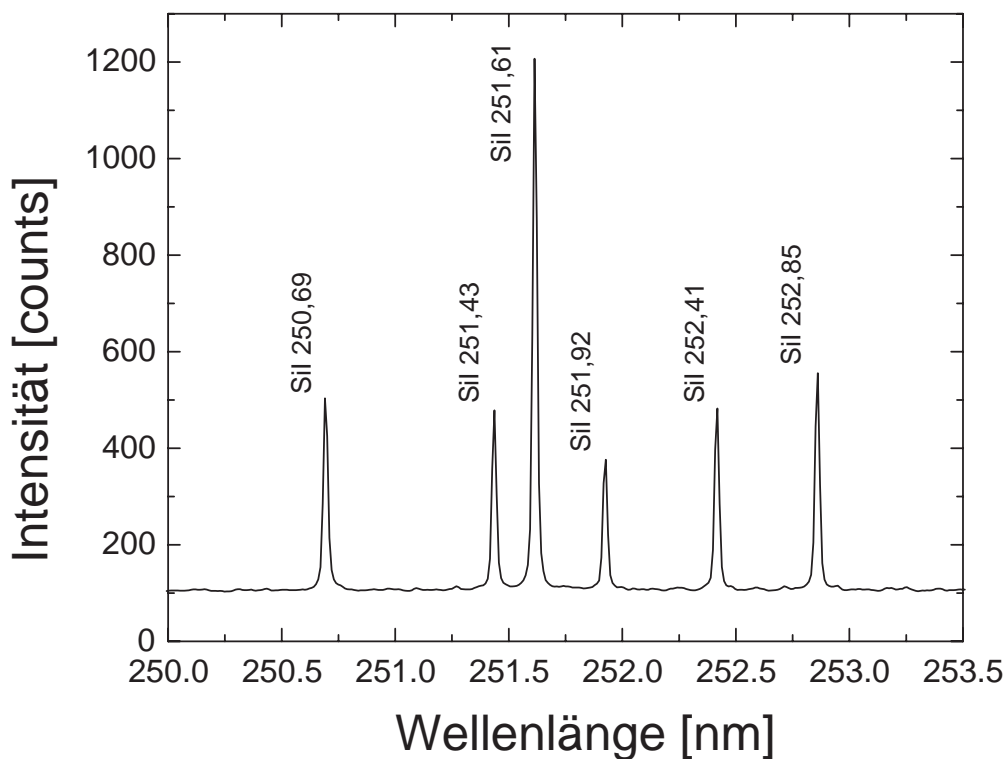


Abbildung 5.1: Das Silizium-Multipllett bei 251 nm

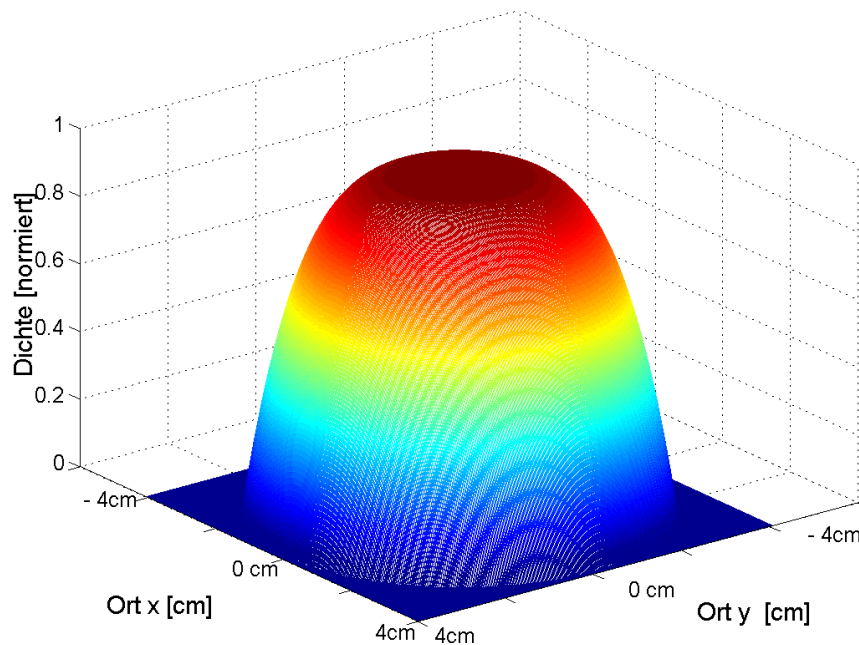
der Silizium-Grundzustandsdichte, der Gastemperatur und des Anteils der angeregten Atome die Lösung der Strahlungstransportgleichung, wie es in den Abschnitten 4.4 und 4.4.1 ausführlich beschrieben ist, es resultiert also die Strahlungsintensität als Funktion von Ort und Wellenlänge, welche das im Experiment gemessene Spektrum reproduzieren muß.

Die bei den Auswertungen zugrunde gelegte Verteilung des neutralen Siliziums entspricht einem Polynom 4. Grades gemäß Gleichung 5.1, wie sie in Abbildung 5.2 zu sehen ist. Die für das neutrale Silizium im Grundzustand vorgegebene Dichte im Zentrum der Verteilungen liegt zwischen $0,95 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und $7,00 \cdot 10^{18} m^{-3}$, die Fußpunktsbreiten der Verteilung, also die durchstrahlten Gesamtlängen liegen im Bereich zwischen 6 und 8 *cm*.

$\lambda[\text{nm}]$	rel.Int.	$E_i[\text{cm}^{-1}]$	$E_k[\text{cm}^{-1}]$	Terme	$J_i - J_k$	$g_i - g_k$	A_{ki}
250,69	425	77,112	39955,051	$^3P - ^3P^0$	1 - 2	3 - 5	0,466
251,43	375	0	39760,285	$^3P - ^3P^0$	0 - 1	1 - 3	0,61
251,61	500	223,157	39955,051	$^3P - ^3P^0$	2 - 2	5 - 5	1,21
251,92	350	77,112	39760,285	$^3P - ^3P^0$	1 - 1	3 - 3	0,456
252,41	425	77,112	39683,158	$^3P - ^3P^0$	1 - 0	3 - 1	1,81
252,85	450	223,157	39760,285	$^3P - ^3P^0$	2 - 1	5 - 3	0,77

Tabelle 5.1: Atomdaten des Siliziummultipletts bei 251 nm [Bri91]

$$n_{Si}(x, y) = n_{Si}^0 \frac{-((x^2 + y^2)^2 + r^4)}{r^4} \quad (5.1)$$

Abbildung 5.2: Das vorgegebene Dichteprofil mit zentralen Dichten zwischen $0,95 \cdot 10^{18} \text{m}^{-3}$ und $7,00 \cdot 10^{18} \text{m}^{-3}$ und Fußpunktsbreiten zwischen 6 und 8 cm

Mit dieser Verteilung wurden nach Anpassung der durchstrahlten Länge, also der Fußpunktsbreite der Verteilung, die besten Übereinstimmungen der Simulation mit den experimentellen Daten gefunden. Andere Verteilungen, wie z.B. Parabel- oder Gaussprofile,

konnten die gemessenen Intensitätsverhältnisse nicht über dem gesamten Ort wiedergeben.

Die Abflachung der Verteilung im Zentrum ist durch die Proben- und Probenhaltergeometrie erklärbar, die runden Materialproben haben einen Durchmesser von 2,6 cm, über deren Oberfläche das Silizium homogen desorbiert wird. Am Rand wird das Silizium dann durch das strömende Plasma aus dem Beobachtungsvolumen abgeführt, wodurch die Verteilung rasch abfällt. Im Folgenden werden die mit dieser Verteilung simulierten Spektren und Intensitätsverhältnisse mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Dabei wurden zum Teil unterschiedliche Fußpunktsbreiten vorausgesetzt, da die Siliziumwolke - abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit des Plasmas und der Oberflächentemperatur der Probe - unterschiedliche Ausdehnungen hat. Die beiden nächsten Abbildungen zeigen jeweils ein simuliertes und ein gemessenes Spektrum des Siliziums im optisch dünnen Fall in Abbildung 5.3 und im optisch dicken Fall in Abbildung 5.4. In den Bildunterschriften sind jeweils die Oberflächentemperatur, die Silizium-Grundzustandsdichte und die durchstrahlte Länge, also die Fußpunktsbreite der angenommenen Verteilung, angegeben. In den Abbildungen 5.5 - 5.10 sind die Ergebnisse zur Simulation der Linienintensitätsverhältnisse der Linie bei 251,6 nm und der Linie bei 251,9 nm für zunehmende Dichten zwischen $0.95 \cdot 10^{18}$ und $7 \cdot 10^{18}$ zu sehen. Auf der Abszisse ist dabei der Ort in cm und auf der Ordinate das Linienintensitätsverhältnis aufgetragen. Die Abweichungen der experimentellen Daten von der Simulation an den Rändern hängt mit dem nach außen hin abfallenden Signal-zu-Rausch-Verhältnis zusammen, die Belichtungszeiten wurden für die Aufnahmen jeweils optimiert, um

insgesamt einen möglichst großen Nachweisbereich zu erhalten. Bei extrem hohen Dichten, welche nach Überschreiten des Hochtemperaturschwellwertes auftreten, wird die Siliziumverteilung sehr breit, und, wie in Abbildung 5.10 zu sehen, kann es sogar zur Bildung eines Hohlprofiles kommen, da die Proben bei diesen hohen Belastungen am Rand sehr viel schneller erodiert werden als in der Mitte.

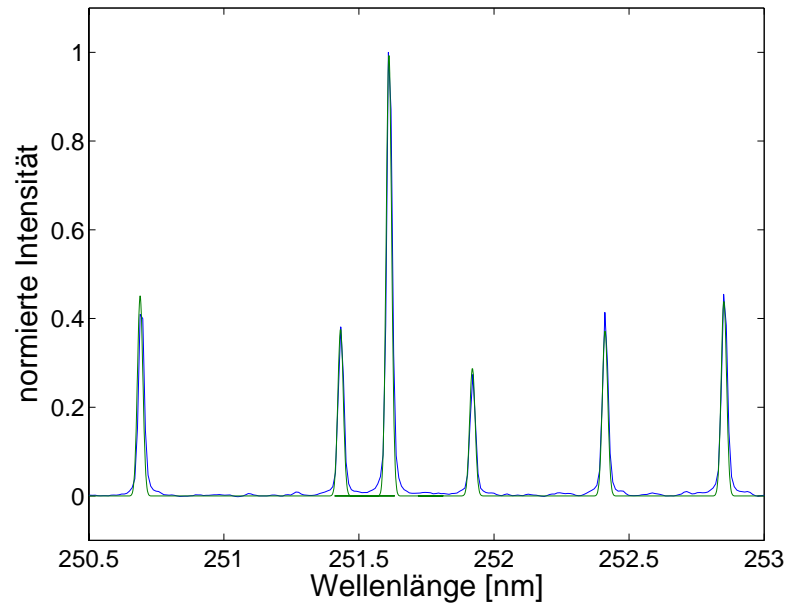


Abbildung 5.3: Simulation und Messung im optisch dünnen Fall bei einer Oberflächentemperatur von 1430 K. $n_g = 0.95 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und $L = 7.76 \text{ cm}$

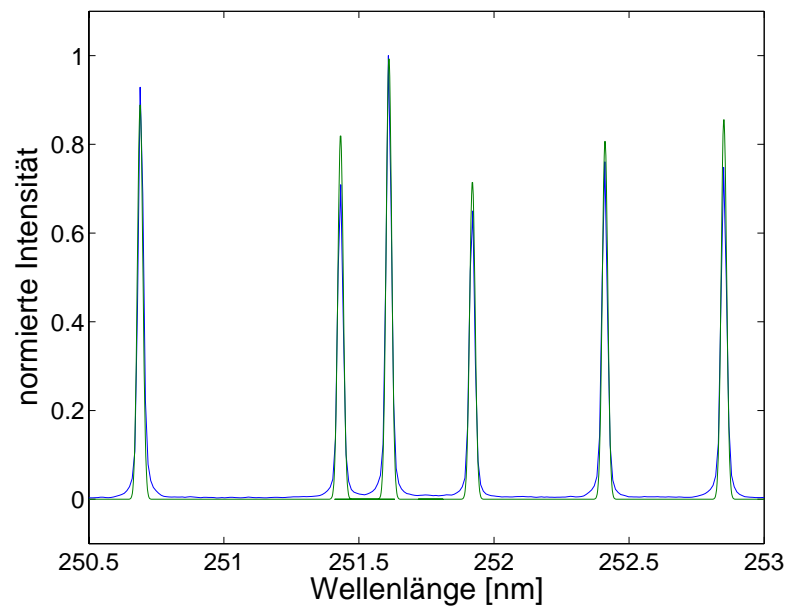


Abbildung 5.4: Simulation und Messung im optisch dicken Fall bei einer Oberflächentemperatur von 1600 K. $n_g = 6.00 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und $L = 7.36 \text{ cm}$

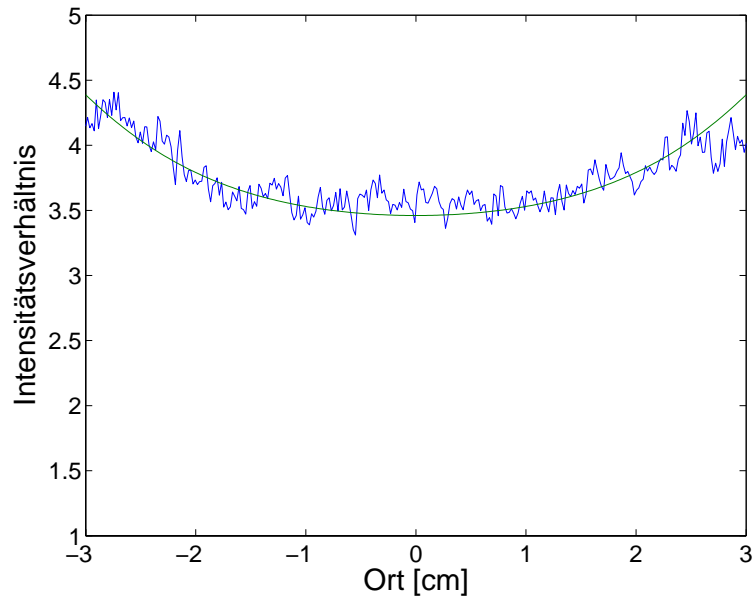


Abbildung 5.5: Simulation und Messung des Verhältnisses $I_{251,6} : I_{251,9}$ bei einer Oberflächentemperatur von 1430 K. $n_g = 0.95 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und $L = 7.76 \text{ cm}$

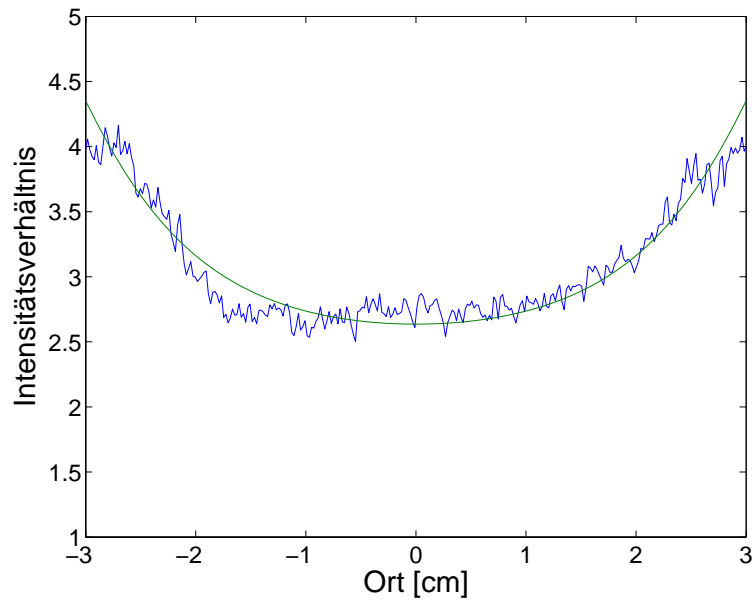


Abbildung 5.6: Simulation und Messung des Verhältnisses $I_{251,6} : I_{251,9}$ bei einer Oberflächentemperatur von 1600 K. $n_g = 2.00 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und $L = 6.97 \text{ cm}$

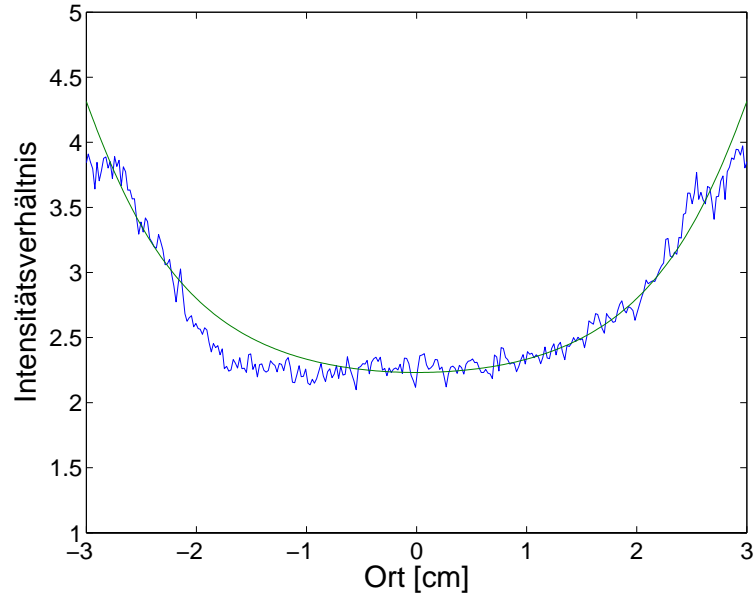


Abbildung 5.7: Simulation und Messung des Verhältnisses $I_{251,6} : I_{251,9}$ bei einer Oberflächentemperatur von 1680 K. $n_g = 2.80 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und $L = 6.77 \text{ cm}$

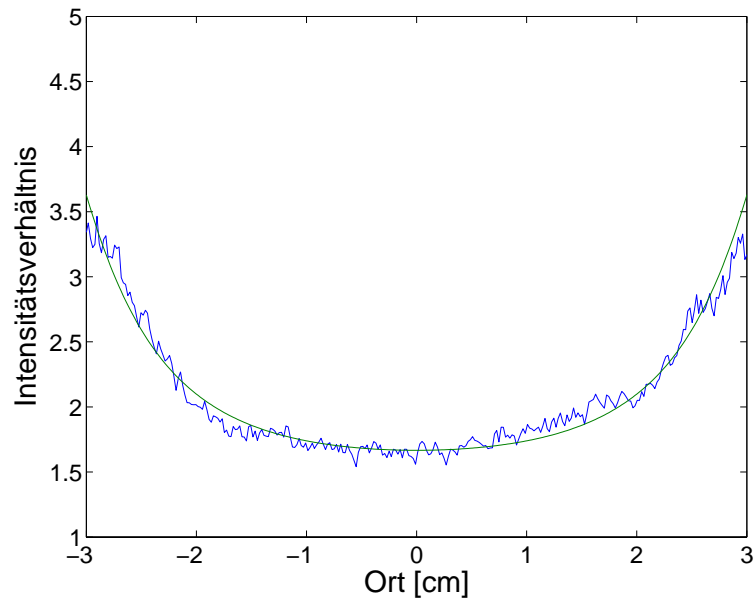


Abbildung 5.8: Simulation und Messung des Verhältnisses $I_{251,6} : I_{251,9}$ bei einer Oberflächentemperatur von 1770 K. $n_g = 4.50 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und $L = 6.97 \text{ cm}$

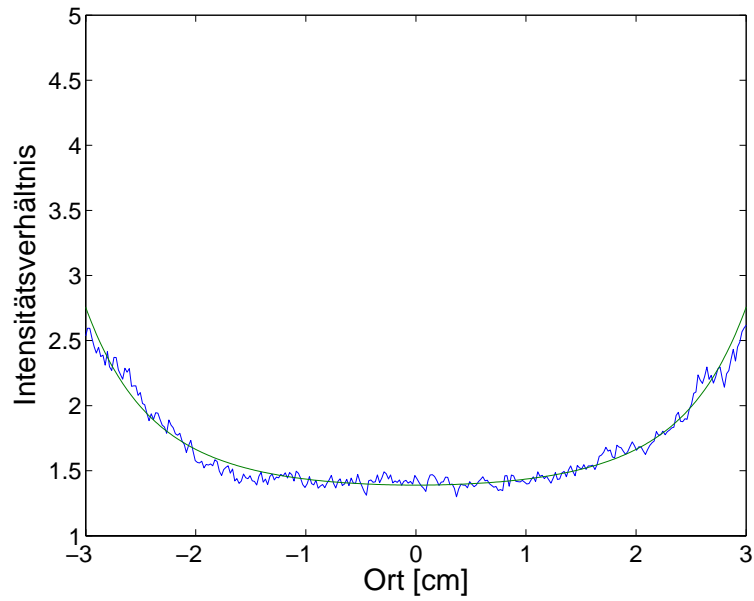


Abbildung 5.9: Simulation und Messung des Verhältnisses $I_{251,6} : I_{251,9}$ bei einer Oberflächentemperatur von 1890 K. $n_g = 6.00 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und $L = 7.36 \text{ cm}$

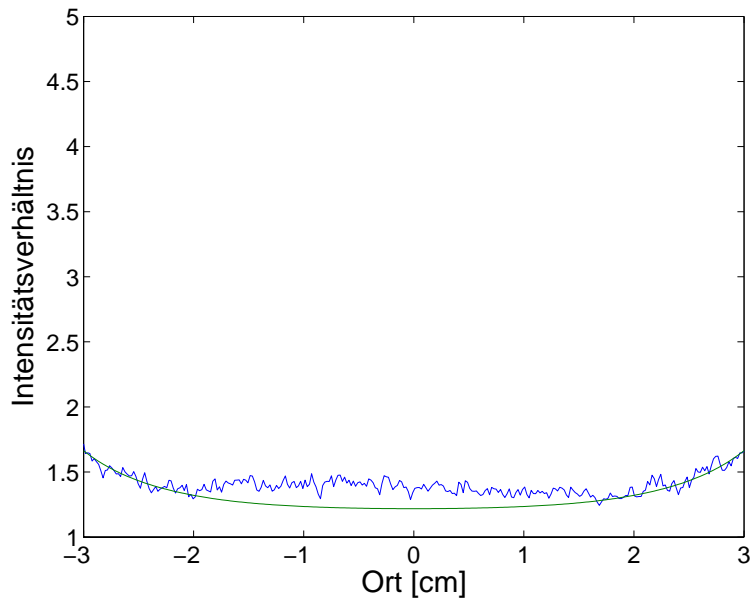


Abbildung 5.10: Simulation und Messung des Verhältnisses $I_{251,6} : I_{251,9}$ bei einer Oberflächentemperatur von 2010 K. $n_g = 7.00 \cdot 10^{18} m^{-3}$ und $L = 8.76 \text{ cm}$

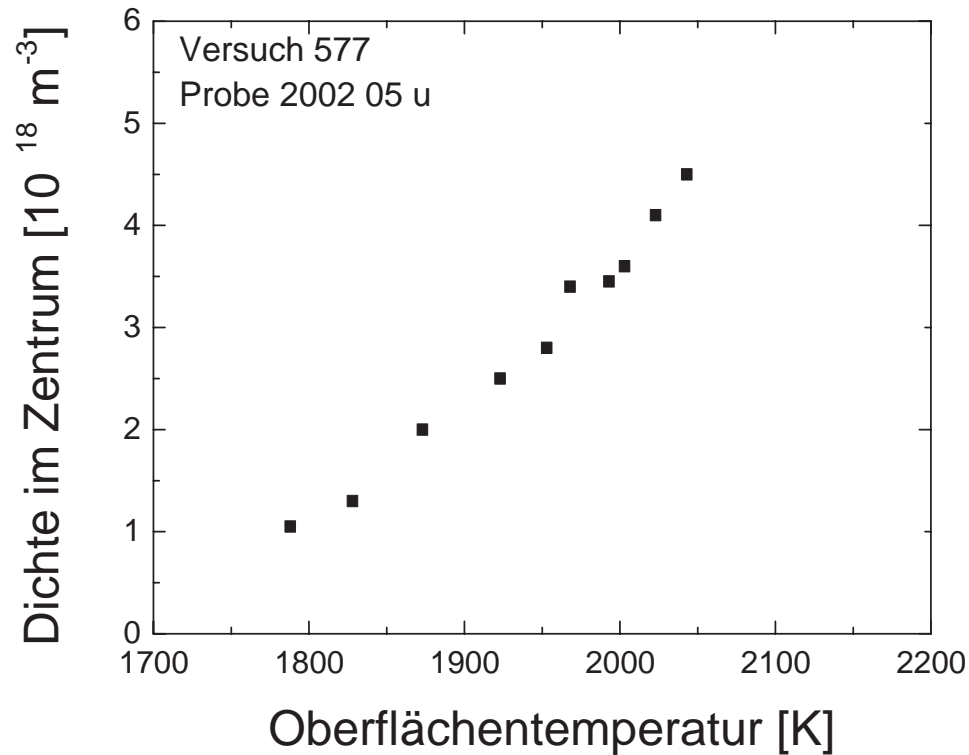


Abbildung 5.11: Die Siliziumdichten im Zentrum der Verteilung als Funktion der Oberflächentemperatur zwischen den beiden Schwellwerten

In der Abbildung 5.11 werden die gemessenen Silizium- Grundzustandsdichten als Funktion der Oberflächentemperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Dichten zwischen den Temperaturschwellwerten, also zwischen 1700 und 2050 K einen exponentiellen Verlauf aufweisen. Dies lässt den Schluß zu, daß das Silizium in erster Linie durch thermische Desorption aus der Oberfläche ausgelöst wird. Dieses wiederum lässt die Bestimmung von Aktivierungsenergien, wie es in Abschnitt 5.4 durchgeführt wird, zu.

Die Tatsache, daß die durchstrahlte Länge, also die Breite der Siliziumwolke, mit steigendem Bogenstrom erst abnimmt und dann bei weiterer Erhöhung stark ansteigt, siehe hierzu Abbildung 5.12, könnte damit erklärt werden, daß bei Erhöhung des Stromes auch

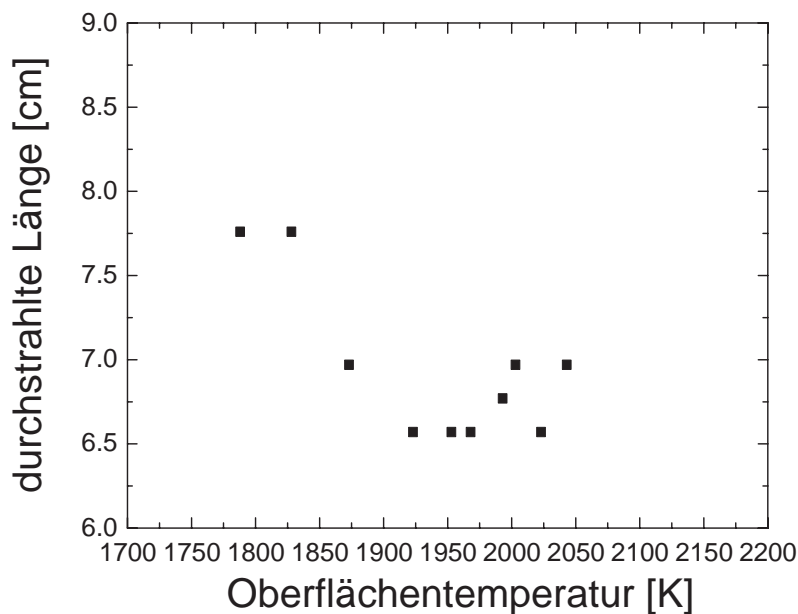


Abbildung 5.12: Die durchstrahlte Länge als Funktion der Oberflächentemperatur

die Strömungsgeschwindigkeit zunimmt und damit das Silizium schneller aus dem Beobachtungsvolumen strömt. Durch Erhöhung des Bogenstromes steigt aber auch die thermische Belastung der Probenoberfläche, und damit wird ab einem bestimmten Strom bzw. einer bestimmten Temperatur sehr viel Silizium aus der Probe desorbiert, sodaß dieser Effekt den Strömungseffekt überkompensiert und die Siliziumwolke wieder breiter werden lässt. Auf die Interpretation dieses Effekts soll im Rahmen dieser Arbeit aber nicht weiter eingegangen werden.

Im folgenden Abschnitt wird die Methode an einem weiteren Grundzustandsübergang des Siliziums angewandt, und die Ergebnisse werden mit den soeben diskutierten verglichen und auf Kon-

sistenz überprüft.

5.2 Bestimmung von Silizium- Grundzustandsdichten am Multiplett bei 221 nm

Beim Siliziumatom wurde neben dem Übergang bei 251 nm, welcher schon in früheren Arbeiten [Jen98, Kle98, Jen99, Sti02] am Institut für Plasmaforschung eingehend untersucht, aber nur unter Voraussetzung einer homogenen Siliziumverteilung ausgewertet wurde, der Übergang zwischen den Konfigurationen

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \underline{3s3p^3} \text{ und } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \underline{3p^2}$$

bei 220 – 222nm untersucht.

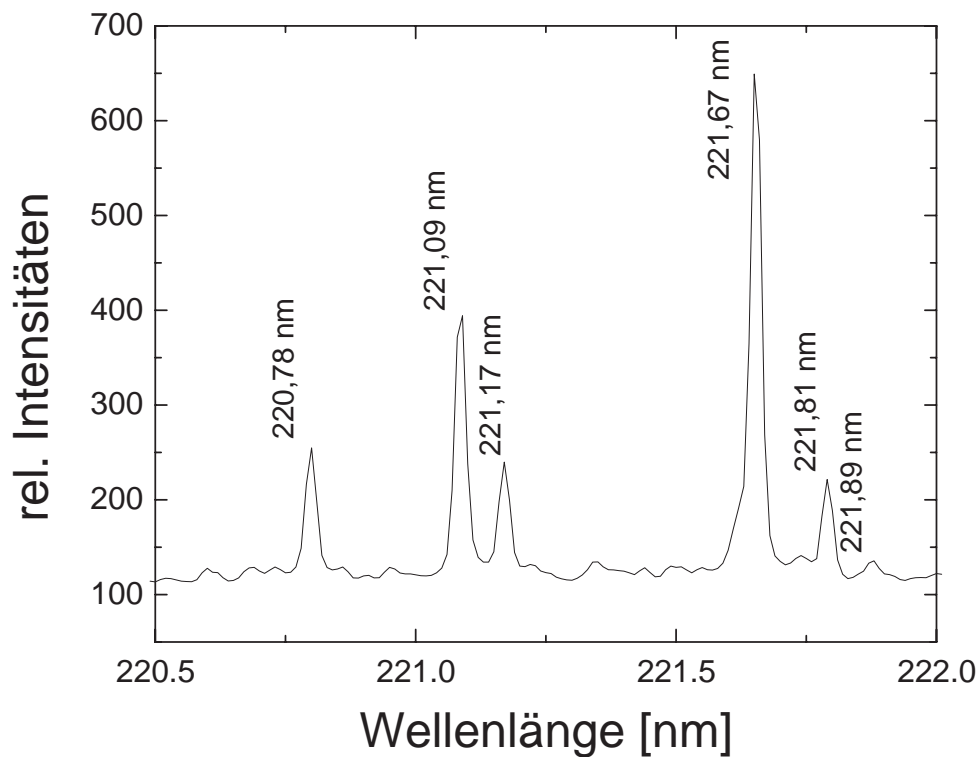


Abbildung 5.13: Siliziumtriplett bei 221 nm

Bei diesem Multiplett sind von den sechs Linien prinzipiell nur fünf Linien auswertbar, da die Linie bei 221,89 nm wegen zu kleiner Intensität nicht detektiert werden kann. Zur Auswertung ist die

Linie bei 221,67 nm in Verbindung mit jener bei 221,17 nm oder mit derjenigen bei 221,81 nm ideal geeignet, da deren Intensitätsverhältnis die größte Empfindlichkeit aufweist und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ausreichend hoch ist.

$\lambda[nm]$	rel.Int.	$E_i[cm^{-1}]$	$E_k[cm^{-1}]$	<i>terms</i>	$J_i - J_k$	$g_i - g_k$	A_{ki}
220,80	110	0	45276,187	$^3P - ^3D^0$	0 - 1	1 - 3	0,311
221,89	115	77,112	45293,623	$^3P - ^3D^0$	1 - 2	3 - 5	0,416
221,17	110	77,112	45276,187	$^3P - ^3D^0$	1 - 1	3 - 3	0,232
221,67	120	223,157	45321,848	$^3P - ^3D^0$	2 - 3	5 - 7	0,55
221,06	120	223,157	45293,623	$^3P - ^3D^0$	2 - 2	5 - 5	0,138
221,89	50	223,157	45276,187	$^3P - ^3D^0$	2 - 1	5 - 3	0,015

Tabelle 5.2: Atomdaten des Siliziummultipletts bei 221 nm [NIST]

Die zugehörigen Atomdaten sind in der Tabelle 5.2 zu finden. Das hier präsentierte Spektrum ist, obwohl die Methode hier ebenso funktioniert, aus experimentellen Gründen nicht so gut geeignet wie das Spektrum bei 251 nm. In Abbildung 5.14 ist deutlich erkennbar, daß unter der intensivsten Linie bei 221,67 nm eine weitere Linie liegt, welche nicht zum Multiplett gehört. Gerade die Silizium-Spektrallinie bei 221,67 nm ist aber bezüglich der Selbstabsorption am empfindlichsten, die Auswertung anhand der anderen Linien kann leider nur in einem kleineren Dichtebereich durchgeführt werden.

Anhand dieser Messungen konnte allerdings die Konsistenz der Methode gezeigt werden, sie ist offensichtlich auf beliebige spektrale Übergänge in den Grundzustand anwendbar, sobald Selbstabsorption auftritt. Die anhand des Spektrums in Abbildung 5.14

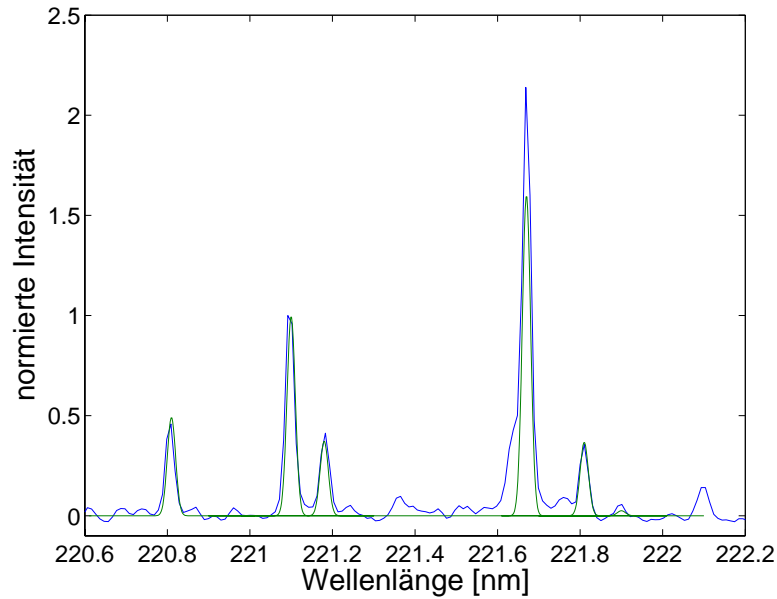


Abbildung 5.14: Simulation und Messung des Siliziumtripletts bei 221 nm.

bestimmte Dichte von $2 \cdot 10^{18} m^{-3}$ für eine Oberflächentemperatur von 1850 K stimmt mit den Ergebnissen in Abbildung 5.11, welche aus Messungen des Multipletts bei 251 nm gewonnen wurden, überein.

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß diese Methode auch auf andere Elemente - wie zum Beispiel das für zusätzliche Hitzeschutzschichten sehr gut geeignete Titan - angewendet werden kann.

5.3 Bestimmung von Titan-Dichten (365 nm)

In der folgenden Abbildung 5.15 ist ein Beispiel für ein gemessenes Spektrum des Titans dargestellt, welches aus Übergängen zwischen den Elektronenkonfigurationen



bei Wellenlängen im Bereich von 363–368 nm resultiert. Innerhalb

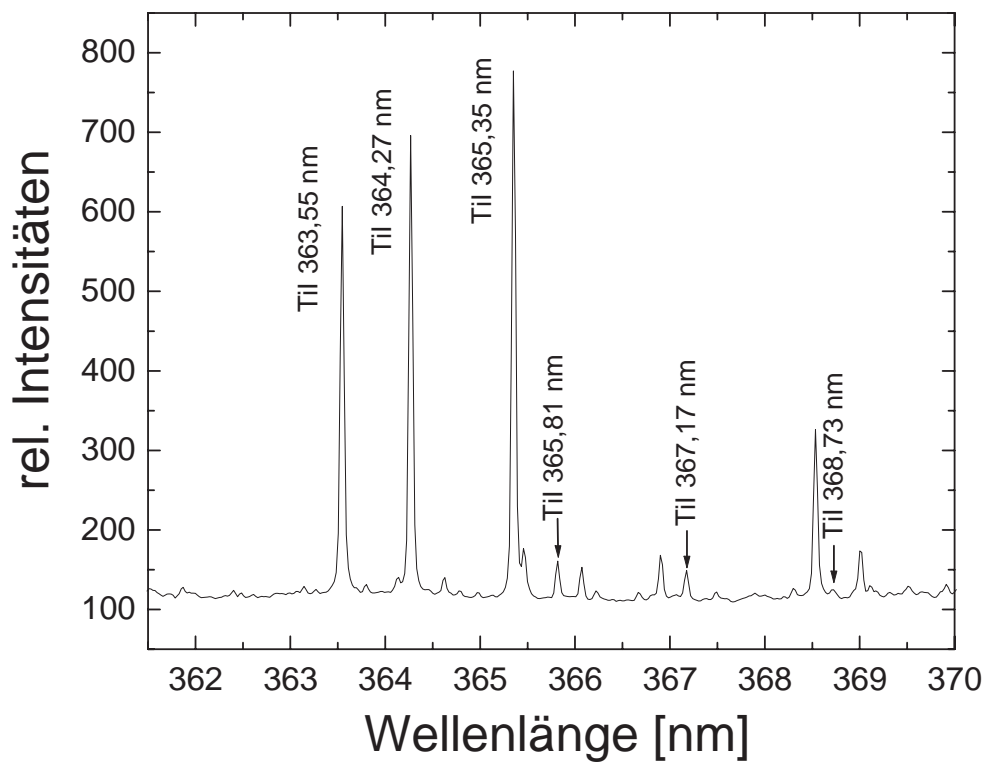


Abbildung 5.15: Titanmultiplett bei 365 nm

dieses Titan-Multipletts sind die experimentellen Gegebenheiten noch etwas komplizierter als in den beiden untersuchten Fällen des Siliziums, da nur drei von den sechs Linien nennenswert aus dem Hintergrund hervortreten. Tatsächlich ist eine der Spektrallinien, die langwelligste bei 368,73 nm, gar nicht mehr detektierbar. Trotzdem konnte anhand der ersten drei Linien des Spektrums die

Simulation an das gemessene Spektrum mit ausreichender Genauigkeit angepasst werden.

$\lambda[nm]$	rel.Int.	$E_i[cm^{-1}]$	$E_k[cm^{-1}]$	<i>terms</i>	$J_i - J_k$	$g_i - g_k$	A_{ki}
363, 55	4800	0	27498, 975	$^3F - ^3G^0$	2 - 3	5 - 7	0, 804
364, 27	6600	170, 132	27614, 667	$^3F - ^3G^0$	3 - 4	7 - 9	0, 774
365, 35	7200	386, 874	27750, 124	$^3F - ^3G^0$	4 - 5	9 - 11	0, 754
365, 81	660	170, 132	27498, 975	$^3F - ^3G^0$	3 - 3	7 - 7	0, 058
367, 17	600	386, 874	27614, 667	$^3F - ^3G^0$	4 - 4	9 - 9	0, 046
368, 73	95	386, 874	27498, 975	$^3F - ^3G^0$	4 - 3	9 - 7	0, 004

Tabelle 5.3: Atomdaten des Titanmultipletts [NIST]

Die zugehörigen Atomdaten wie Wellenlängen, relative Intensitäten, Energieniveaus, Multiplett und statistische Gewichte sind in Tabelle 5.3 verzeichnet, die Werte des Einsteinkoeffizienten für Emission A_{ki} sind in $10^8/s$ angegeben. In der Abbildung 5.16 sind gemessenes und berechnetes Spektrum gezeigt. Bei der Anpassung der Simulation an die Messung mußte beachtet werden, daß die Maxima der Linien des gemessenen Spektrums nicht unbedingt den tatsächlichen Maxima entsprachen. Dies ist immer dann der Fall, wenn das Linienzentrum einer Spektrallinie nicht exakt auf einen, sondern zwischen zwei Bildpunkte des Kamerachips fällt. In Abbildung 5.17 ist die intensivste Linie des Multipletts zusammen mit der numerisch simulierten Linie, welche in geeigneter Weise angepasst wurde, abgebildet. Das Titan konnte leider immer nur direkt am Hochtemperaturschwellwert während der Transition nachgewiesen werden. Vorher wird nur sehr wenig Titan ins Plasma abgegeben, weil das Titan in diesem Temperaturbereich eine zähflüssige Verbindung mit anderen Spezies bildet und auf der Oberfläche eine

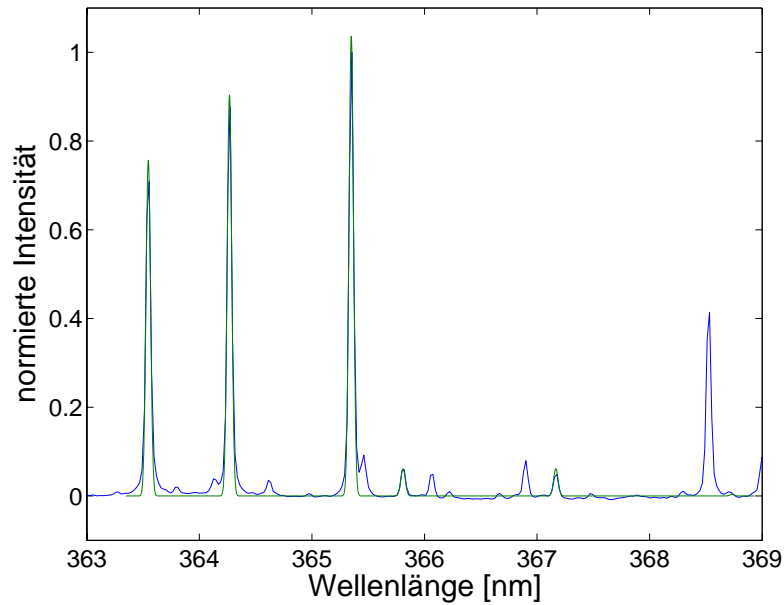


Abbildung 5.16: Berechnetes und gemessenes Spektrum des Elements Titan im Wellenlängenbereich von 363 -369 nm

Oxidationsschutzschicht bildet. Die ins Plasma freigegebene Menge an Titan liegt im Bereich der passiven Oxidation weit unter der Nachweisgrenze dieser Diagnostikmethode, es kann nicht einmal das Spektrum detektiert werden. Nach der in der Regel innerhalb einer Minute ablaufenden Transition hat der weitaus größte Teil des Titans bereits die Probenoberfläche verlassen und wurde von der Plasmaströmung abtransportiert. Aufgrund des schnellen Ablaufs der Transition und der nicht ausreichenden zeitlichen Auflösung der Bestimmung der Oberflächentemperatur konnte für das Titan in dieser Arbeit keine Aktivierungsenergie bestimmt werden. Allerdings wäre eine Bestimmung der Aktivierungsenergie des Titans auf diesem Material sowieso fragwürdig, da die Ursache für das Ablösen des Titans bzw. dessen Verbindungen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auf das strukturelle Zusammenbrechen des Basismaterials zurückzuführen ist.

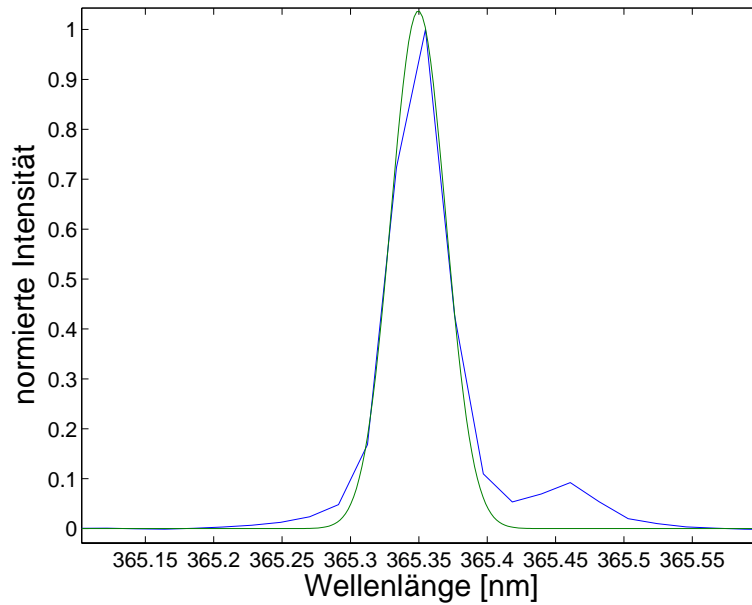


Abbildung 5.17: Die gemessene und simulierte Titanlinie bei 365,35 nm unter Berücksichtigung der Begrenzung der Auflösung durch die Bildpunkte auf dem Kamerachip

Für das Titan wurde im Temperaturbereich der Transition zwischen 2000 K und 2100 K, also dem Übergang von der passiven zur aktiven Oxidation, eine Titanwolke mit einer Ausdehnung von ca. 7 cm und einer zentralen Dichte von $3 \cdot 10^{17} m^{-3}$ bestimmt. Durch diese Messungen am Titan wurde gezeigt, daß die Methode der Dichtebestimmung anhand der Selbstabsorption von Spektrallinien prinzipiell auf andere Elemente angewandt werden kann.

5.4 Bestimmung der Aktivierungsenergie des Siliziums

Wie in Abschnitt 3.3 diskutiert wurde, lassen sich bei thermisch desorbierten Teilchen aus den Verläufen der Teilchendichten als Funktion der Oberflächentemperatur die Aktivierungsenergien bestimmen, welche nötig sind, um das Teilchen aus der Probenoberfläche auszulösen. Im folgenden wird dies an jeweils drei Beispielen für unbeschichtete und beschichtete C/C-SiC Proben gezeigt. Die geschützten Proben wurden mit einer am Institut für Plasmaforschung entwickelten Titandioxid-Hitzeschutzschicht beschichtet. Die Auswertung der gemessenen Siliziumdichten als Funktion der Oberflächentemperatur beschränkt sich in diesem Abschnitt auf das Regime der passiven Oxidation, also den Bereich, in dem Silizium mit Sauerstoff zu Siliziumdioxid reagiert, da dies der für ein Wiedereintrittsszenario relevante Temperatur-Druck-Bereich ist. Der im Plasmawindkanal herrschende Druck war bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen 10 Millibar, der Temperaturbereich der passiven Oxidation war daher auf 1700 - 2050 K beschränkt. In Abbildung 3.2 (siehe hierzu nochmal Abschnitt 3.3.1) sind die drei Bereiche, welche mit aktiver und passiver Oxidation bezeichnet werden, in einem Temperatur-Druck-Diagramm veranschaulicht. Die mit [Hirsch 1999] bezeichneten Punkte im Diagramm sind die hier relevanten Nieder- und Hochtemperaturschwellwerte. In den folgenden Diagrammen werden, beginnend mit den drei unbeschichteten Proben, jeweils auf einer Seite die Verläufe der Silizium- Grundzustandsdichten als Funktion der Oberflächentemperatur mit den zugehörigen Arrhenius-Auftragungen darge-

stellt. Die negativen Steigungen dieser Geraden sind direkt proportional zu den thermischen Aktivierungsenergien des Siliziums sowohl auf unbeschichteten als auch auf beschichteten C/C-SiC-Materialproben. Es gilt

$$E_A \sim -uk_B \text{ (uncoated)} \quad (5.2)$$

und

$$E_A \sim -ck_B \text{ (coated)} \quad (5.3)$$

wobei für die Buchstaben c und u die jeweils gemessenen Steigungen eingesetzt werden müssen und k_B für die Boltzmann-Konstante steht. Auf den nächsten Seiten werden die anhand dieser Methode gewonnenen Ergebnisse für drei unbeschichtete Proben und drei beschichtete Proben vorgestellt und diskutiert.

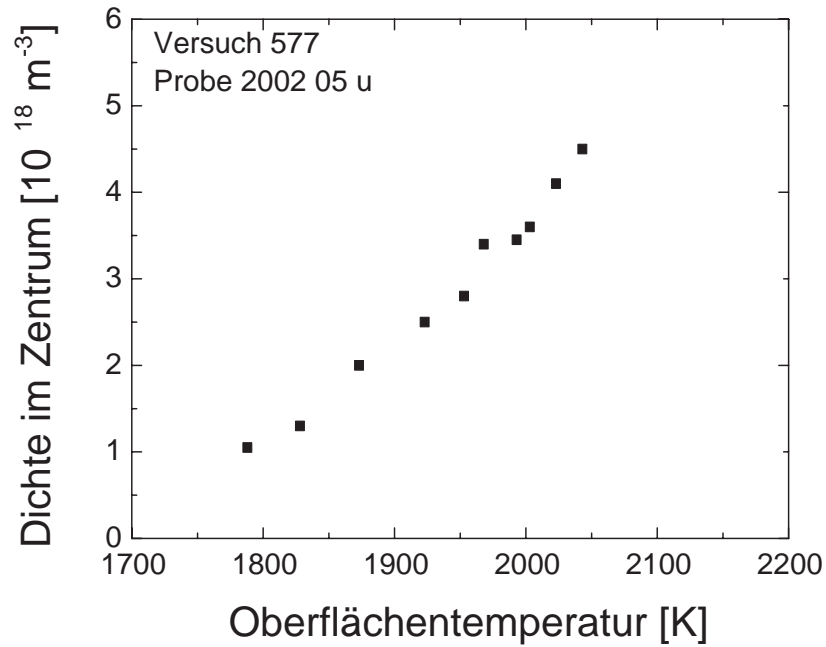


Abbildung 5.18: Si-Dichte als Funktion der Oberflächentemperatur vor der unbeschichteten Probe 2002 05 u

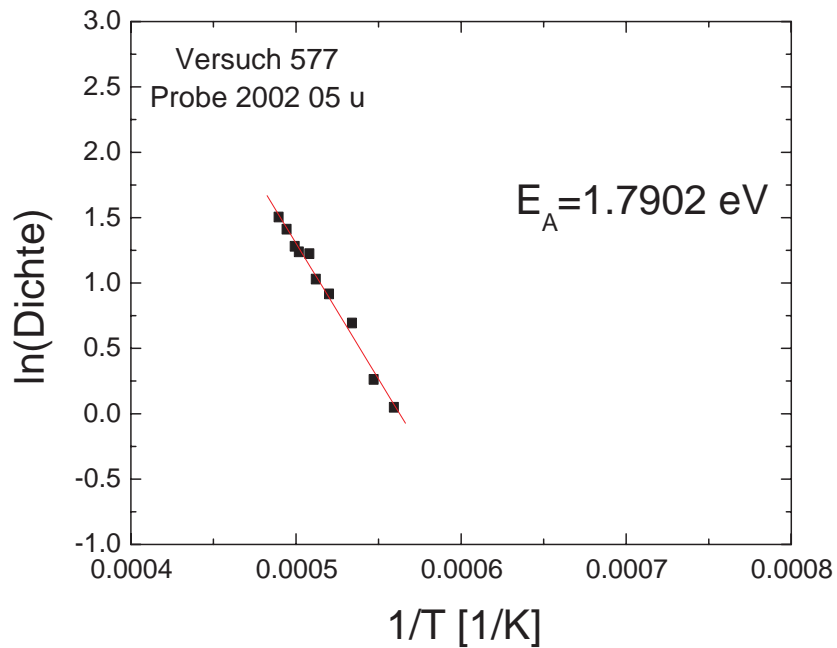


Abbildung 5.19: Logarithmus der Si-Dichte als Funktion der inversen Oberflächentemperatur vor der unbeschichteten Probe 2002 05 u

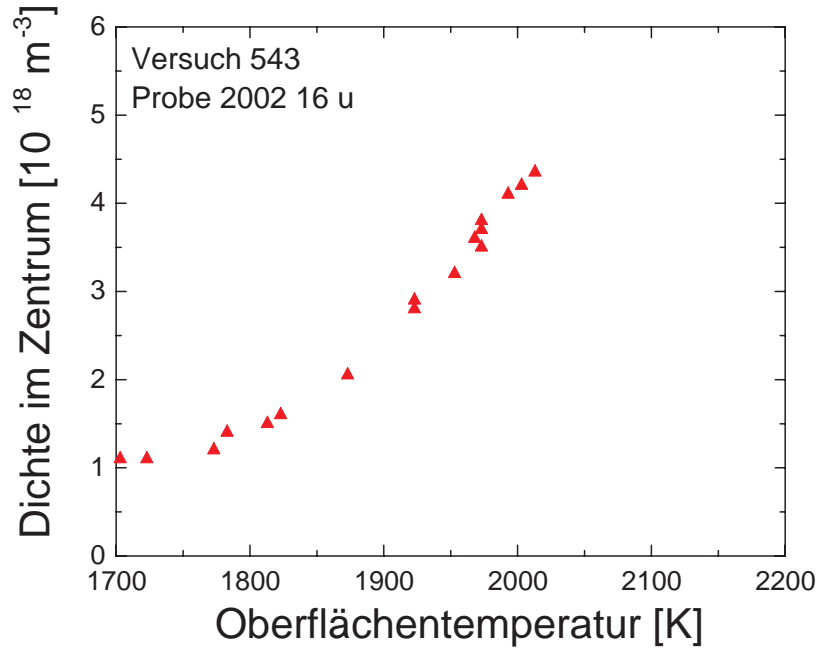


Abbildung 5.20: Si-Dichte als Funktion der Oberflächentemperatur vor der unbeschichteten Probe 2002 16 u

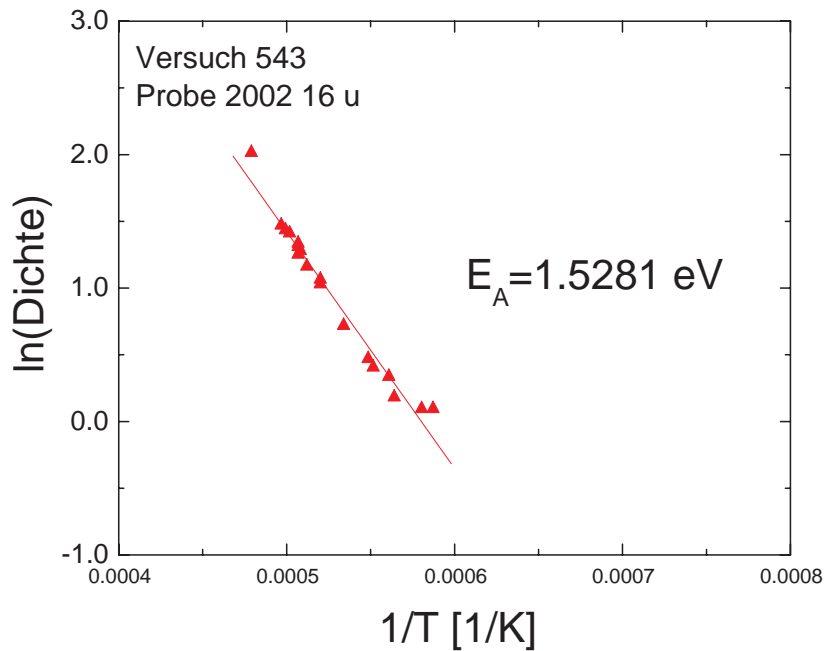


Abbildung 5.21: Logarithmus der Si-Dichte als Funktion der inversen Oberflächentemperatur vor der unbeschichteten Probe 2002 16 u

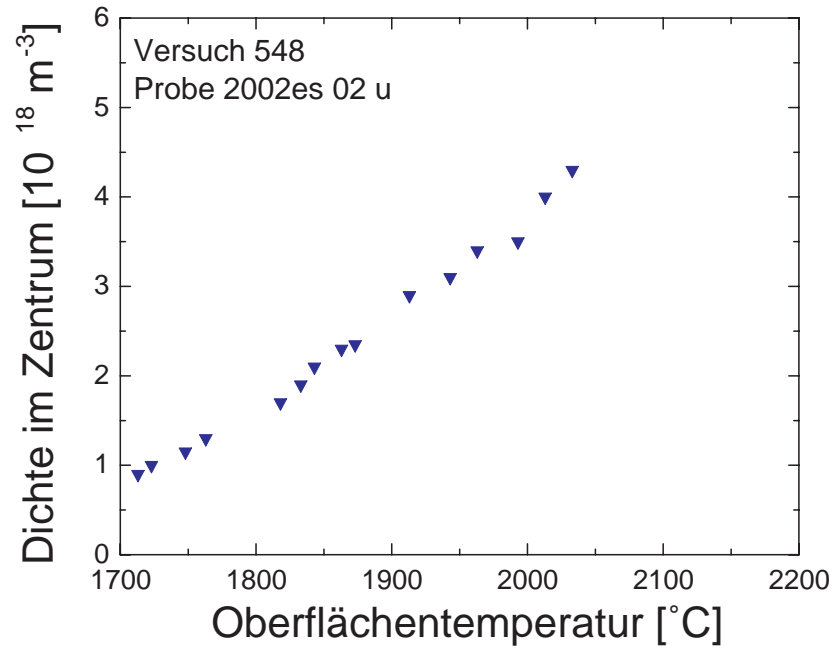


Abbildung 5.22: Si-Dichte als Funktion der Oberflächentemperatur vor der unbeschichteten Probe 2002 es 02 u

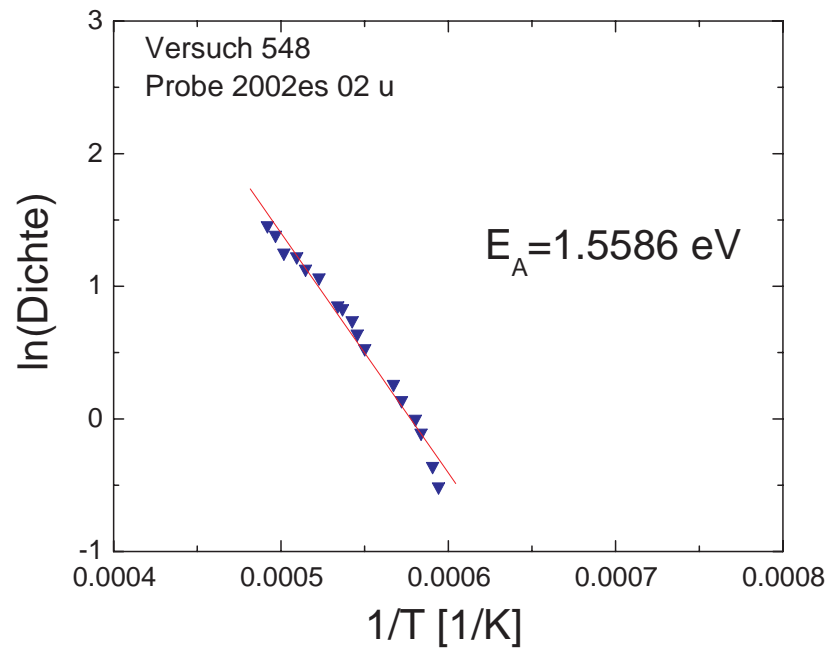


Abbildung 5.23: Logarithmus der Si-Dichte als Funktion der inversen Oberflächentemperatur vor der unbeschichteten Probe 2002 es 02 u

In den beiden folgenden Abbildungen sind die drei unbeschichteten Proben gemeinsam abgebildet. Sie wurden hier gemeinsam ausgewertet, um eine mittlere Aktivierungsenergie E_A zu bestimmen.

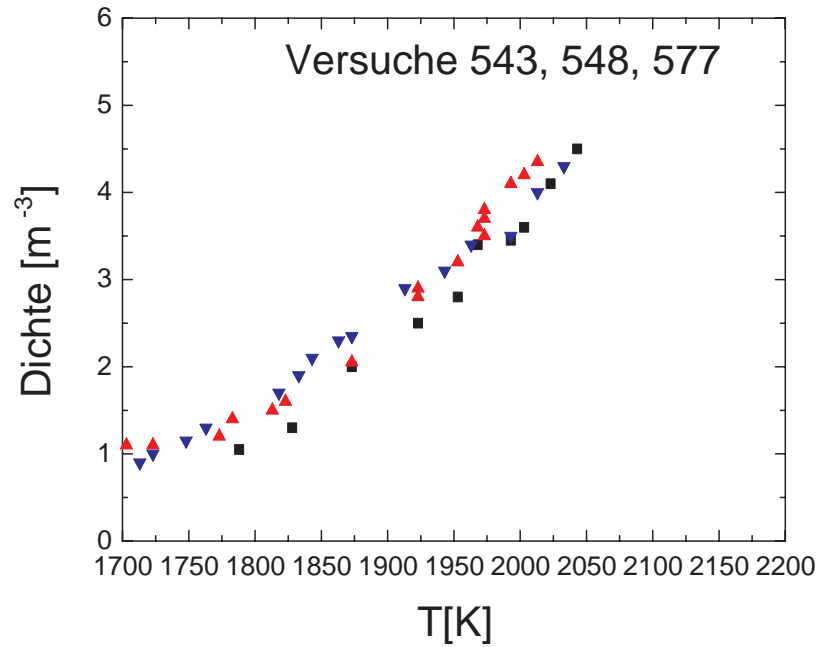


Abbildung 5.24: Si-Dichte als Funktion der Oberflächentemperatur vor unbeschichteten Proben

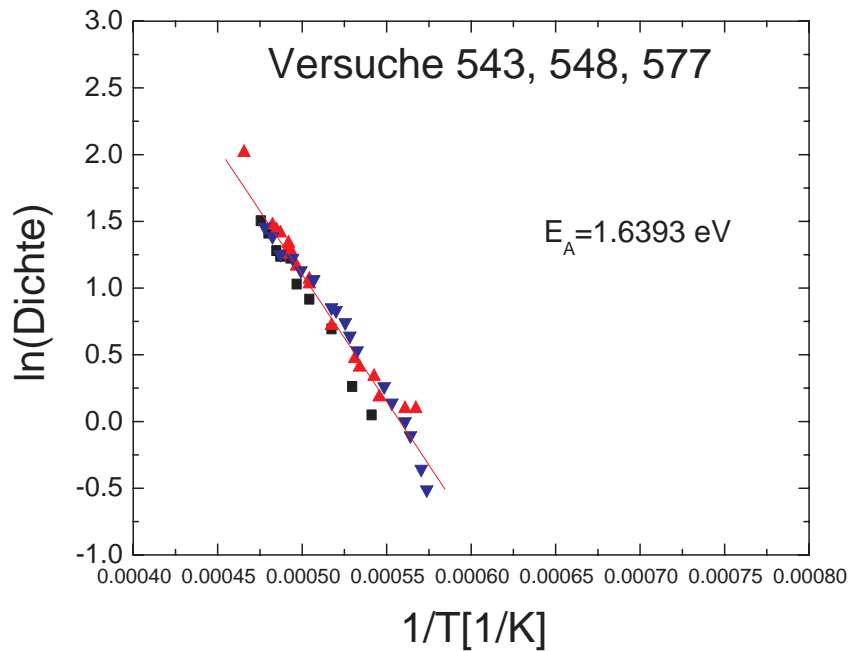


Abbildung 5.25: Logarithmus der Si-Dichte als Funktion der inversen Oberflächentemperatur vor unbeschichteten Proben

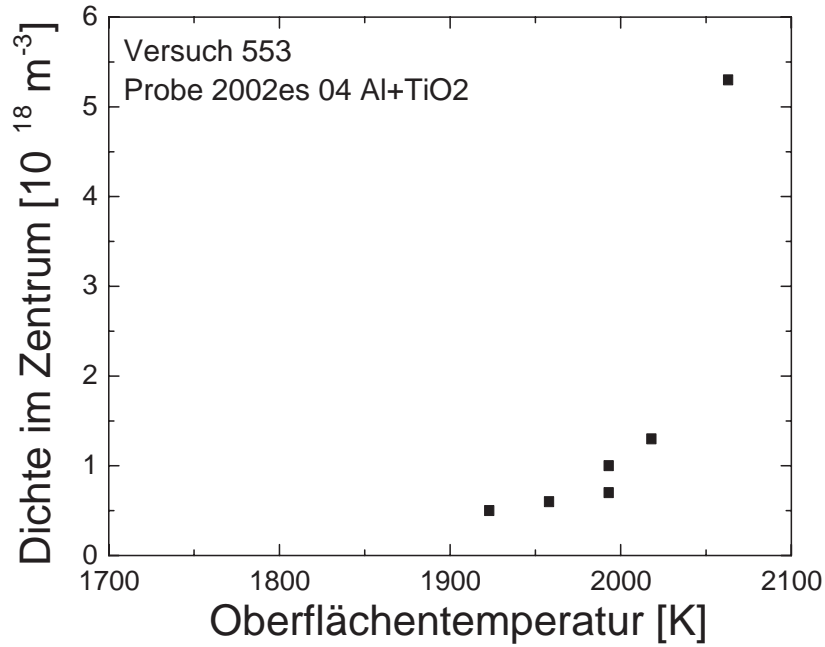


Abbildung 5.26: Si-Dichte als Funktion der Oberflächentemperatur vor der mit *Al* und *TiO₂* beschichteten Probe

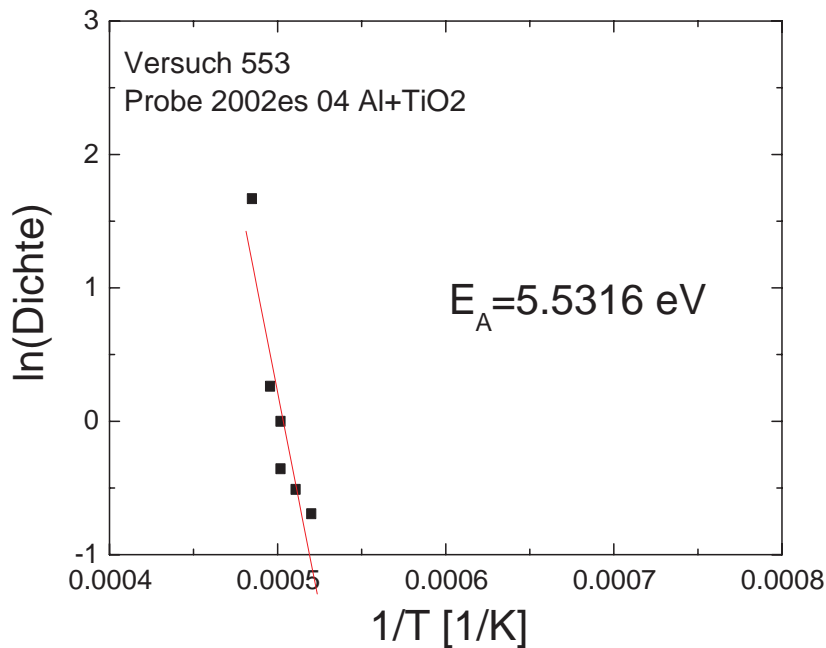


Abbildung 5.27: Logarithmus der Si-Dichte als Funktion der inversen Oberflächentemp. vor der mit *Al* und *TiO₂* beschichteten Probe

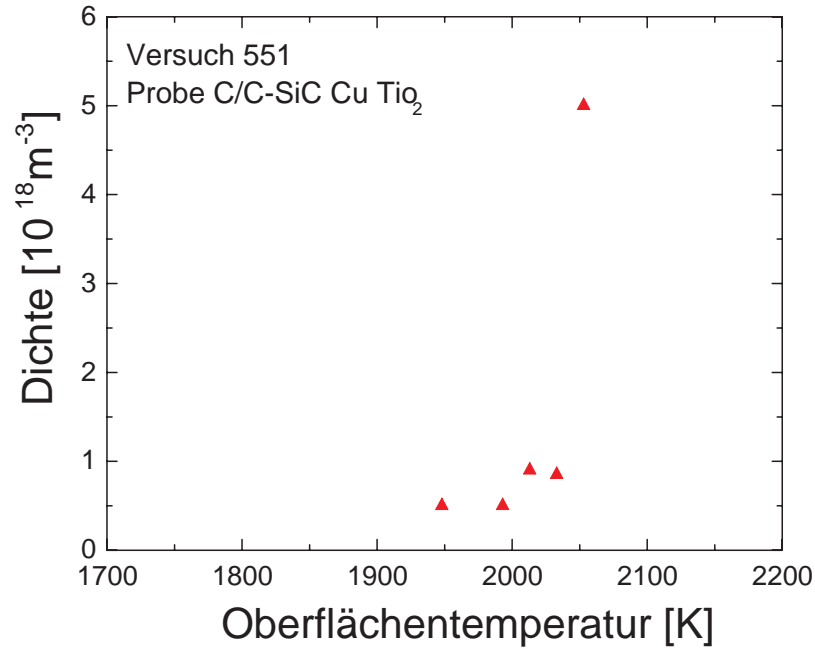


Abbildung 5.28: Si-Dichte als Funktion der Oberflächentemperatur vor der mit *Cu* und *TiO*₂ beschichteten Probe

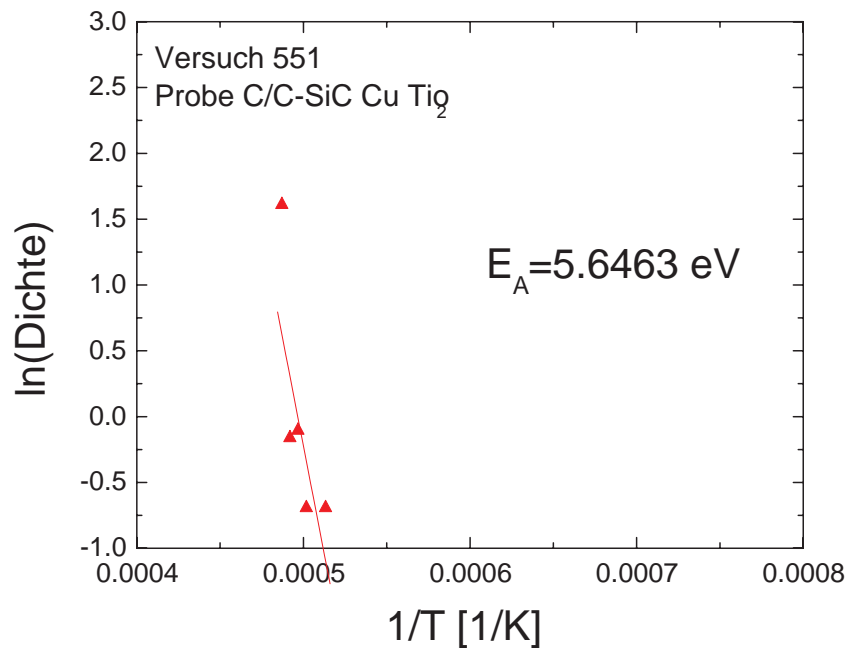


Abbildung 5.29: Logarithmus der Si-Dichte als Funktion der inversen Oberflächentemp. vor der mit *Cu* und *TiO*₂ beschichteten Probe

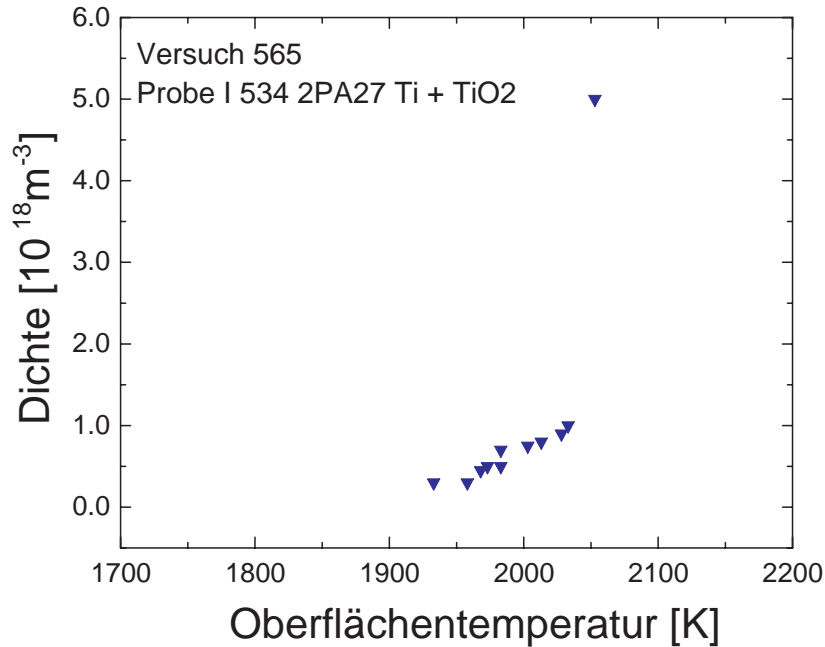


Abbildung 5.30: Si-Dichte als Funktion der Oberflächentemperatur vor der mit Ti und TiO_2 beschichteten Probe

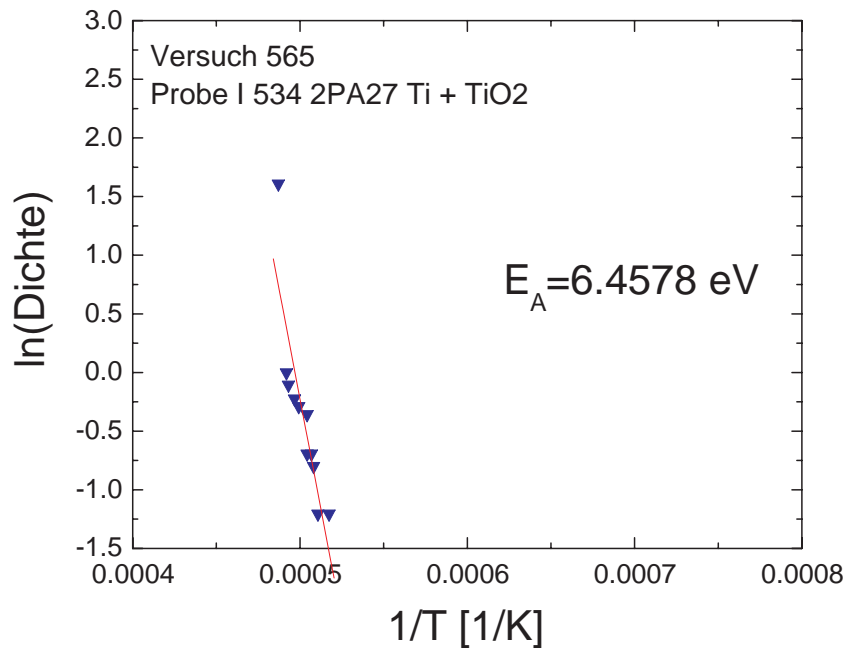


Abbildung 5.31: Logarithmus der Si-Dichte als Funktion der inv. Temperatur vor der mit Ti und TiO_2 beschichteten Probe

In den beiden nächsten Abbildungen werden die beschichteten Proben gemeinsam ausgewertet, um auch hier eine mittlere Aktivierungsenergie zu bestimmen.

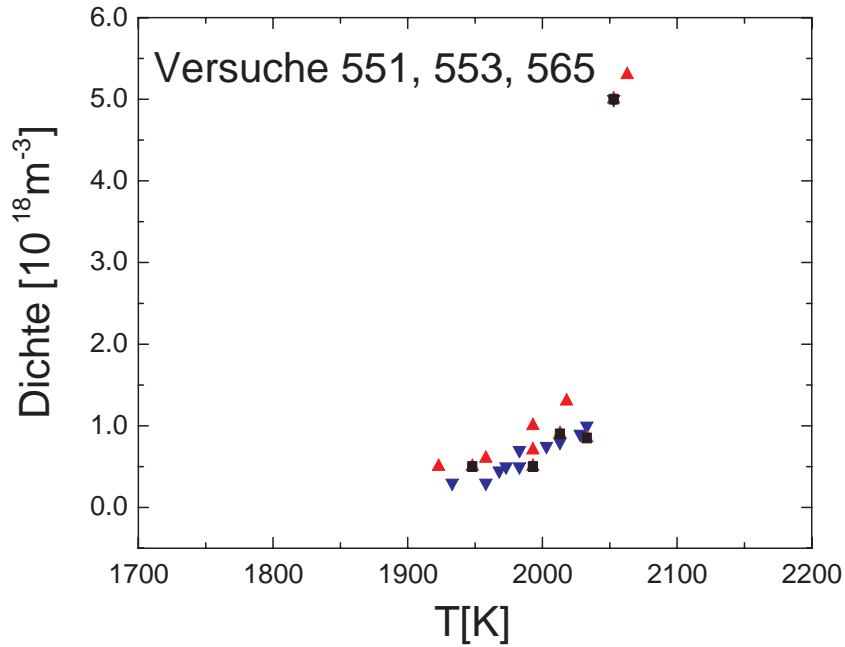


Abbildung 5.32: Si-Dichte als Funktion der Oberflächentemperatur vor beschichteten Proben

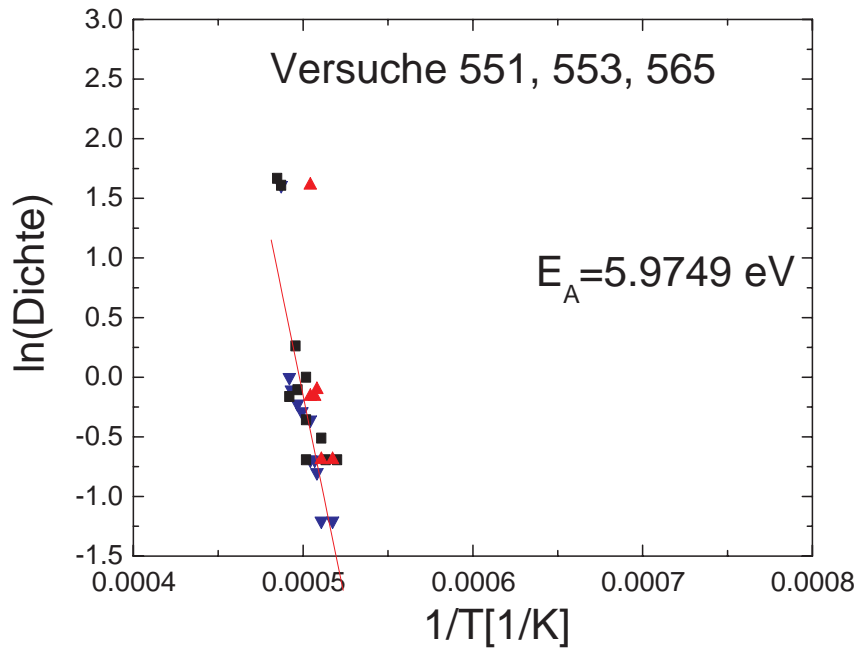


Abbildung 5.33: Logarithmus der Si-Dichte als Funktion der inversen Oberflächentemperatur vor beschichteten Proben

Bei den hier angeführten Beispielen jeweils dreier beschichteter und dreier unbeschichteter Proben haben sich durchschnittliche Aktivierungsenergien von

$$E_A = 1,6 \text{ eV (uncoated)}$$

für die unbeschichteten und

$$E_A = 5,9 \text{ eV (coated)}$$

für die beschichteten Proben ergeben. Durch diese Schutzschichten sind die Siliziumatome also fast um einen Faktor 4 stärker an den Festkörper gebunden. Im einzelnen ergaben sich die in Tabelle 5.4 aufgelisteten Werte für die Aktivierungsenergien.

<i>Versuch</i>	<i>Probe</i>	<i>Schicht</i>	<i>Aktivierungsenergie [eV]</i>
543	200216	–	1,5
548	2002es02	–	1,6
577	200205	–	1,8
551	2002es04	TiO_2	5,5
553	$C/CSiC$	TiO_2	5,6
565	I5342PA27	TiO_2	6,5

Tabelle 5.4: Aktivierungsenergien für beschichtete und unbeschichtete C/C-SiC-Proben

Die Messung der Siliziumgrundzustandsdichte als Temperaturfunktion erlaubt also eine Bewertung der Erosionsschutzschichten bezüglich ihrer Wirkung auf die Aktivierungsenergie des Siliziums. Eine analoge Messung der Aktivierungsenergie des Kohlenstoffes wäre wünschenswert, diese Fragestellung hat eine eigene Untersuchung des Kohlenstoffes im nahen VUV angestoßen[Ene05].

Kapitel 6

Zusammenfassung

Eines der Probleme, welche es bei der Entwicklung von rückkehrfähigen Raumtransportsystemen zu lösen gilt, ist, die hohen thermischen und mechanischen Belastungen, wie sie bei einem Wiedereintritt in die Atmosphäre der Erde auftreten, in geeigneter Weise abzufangen. Dazu müssen neuartige Materialien entwickelt werden. Einer der aussichtsreichsten Kandidaten ist der am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt entwickelte Kohlefaser-Verbundwerkstoff C/C-SiC, welcher schon als Basismaterial hervorragende Eigenschaften aufweist. Geeignete Hitzeschutzschichten, wie sie am Institut für Plasmaforschung der Universität Stuttgart von uns entwickelt wurden [Patent99, Patent00a, Patent00b], können bestimmte Materialeigenschaften nochmals um ein Vielfaches verbessern. Um gezielte Verbesserungen an den Materialien oder den Hitzeschutzschichten vornehmen zu können, müssen die bei der Plasma-Wand-Wechselwirkung ablaufenden Prozesse möglichst genau verstanden werden. Zur Analyse und zum Verständnis der Prozesse müssen wiederum möglichst viele Plasmaparameter wie Temperaturen, Strömungsgeschwindigkeiten und Teilchendichten bekannt sein.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Grundzustandsdichteverteilungen verschiedener atomarer Spezies vor beschichteten und unbeschichteten C/C-SiC-Hitzeschutzmaterialien anhand der numerischen Berechnung der Spektren und anschließendem Vergleich mit den spektroskopischen Messungen bestimmt werden. Die Spektroskopie bietet dabei den großen Vorteil, daß sie ein nicht-intrusives Verfahren ist, welches die Vorgänge im Plasma im klassischen Sinne nicht beeinflusst.

Zum einen musste dazu eine numerische Simulation durchgeführt werden, welche die Strahlungstransportgleichung [Loc68] und damit die von dem untersuchten Wiedereintrittsplasma emittierte Strahlungsintensität innerhalb eines Multipletts der betreffenden Spezies als Funktion der Wellenlänge und des Ortes berechnet. Die numerische Simulation der Spektren birgt den großen Vorteil, daß die Annahme einer konstanten Verteilung der zu messenden Atomdichten, wie sie in vorangegangenen Arbeiten [Jen98, Kle98, Sti02] vorausgesetzt wurde, nicht mehr vonnöten ist. Damit wurde es erstmals möglich, die Dichten der einzelnen Spezies vor der Probe ortsaufgelöst zu bestimmen.

Zweitens wurden die Spektren der Grundzustandsübergänge verschiedener Spezies experimentell bestimmt. Neben dem bereits in früheren Arbeiten gemessenen Multiplett des Siliziums wurde ein weiterer, bisher in diesem Zusammenhang noch nicht gemessener spektraler Übergang des Siliziums gefunden, welcher ebenfalls die zur Dichtebestimmung notwendige Selbstabsorption der Linien aufweist. Durch Variation der Zentrumsdichte und der Fußpunktsbreite der Verteilung konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment gefunden werden. Die Auswertung zur

Bestimmung der Silizium- Grundzustandsdichten wurde in erster Linie an Spektren des Überganges zwischen den beiden Konfigurationen $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \underline{3p 4s}$ und $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \underline{3p^2}$ bei $251 - 252 \text{ nm}$ untersucht. Auswertungen des Überganges bei $220 - 222 \text{ nm}$ zwischen den Konfigurationen $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \underline{3s 3p^3}$ und $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \underline{3p^2}$ bestätigten diese Messungen sehr gut.

Die auf diese Weise bestimmten Grundzustandsdichten des Siliziums im Bereich von $0,95 \cdot 10^{18}$ bis $7 \cdot 10^{18}$ Teilchen pro Kubikmeter konnten als Funktion der Oberflächentemperatur der Materialproben zwischen 1700 K und 2050 K bestimmt werden. Diese Messungen sind mit dem durch Wiegen bestimmten Masseverlust konsistent. Unter der hier erfüllten Voraussetzung, daß Teilchen in erster Linie thermisch desorbiert werden, ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Teilchen eine Oberfläche verlässt, proportional zu der Exponentfunktion des negativen Quotienten von Aktivierungsenergie und Temperatur. Damit ist auch die Anzahl der desorbierten Teilchen vor der Oberfläche proportional zu diesem Faktor. Durch Messung der Teilchendichten als Funktion der Oberflächentemperatur kann also die Aktivierungsenergie einer Teilchensorte auf der Oberfläche des Probenmaterials bestimmt werden. Für die Untersuchungen am atomaren Silizium hat sich für unbeschichtete Proben eine durchschnittliche Aktivierungsenergie des Siliziums von 1,6 eV und für mit Titandioxid beschichtete Proben eine durchschnittliche Aktivierungsenergie von 5,9 eV ergeben. Durch die im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 259 am Institut für Plasmaforschung entwickelten Hitzeschutzschichten konnten die thermischen Eigenschaften des Hitzeschutzmaterials deutlich verbessert werden.

Neben der Bestimmung der Grundzustandsdichten des atoma-

ren Siliziums konnte die Methode zusätzlich erfolgreich auf atomares Titan, eine Komponente der Hitzeschutzschichten, angewendet werden. Dabei wurde am Hochtemperatur-Schwellwert (nur in diesem Bereich war atomares Titan in der Plasma-Wand- Wechselwirkungszone nachzuweisen) eine Grundzustandsdichte von $0,3 \cdot 10^{18}$ Teilchen pro Kubikmeter gemessen.

Literaturverzeichnis

[BeSc92] Bergmann-Schäfer; Lehrbuch der Experimentalphysik
(Band5: Vielteilchensysteme)(1992)

[Bri91] T.R. Brian and J.E Lawler; Radiative lifetimes in Si I
from laser-induced fluorescence in the visible, ultraviolet, and
vacuum ultraviolet; Physical Review A Volume 44, Number
11(1991)

[Bro95] M. Bross; Spektroskopische Untersuchung eines luftähnli-
chen Plasmastrahls vor Kohlenstoff- und Siliziumkarbidproben;
Diplomarbeit; Institut für Plasmaforschung; Universität Stutt-
gart (1995)

[BrSe91] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew; Taschenbuch der Ma-
thematik; Verlag Nauka Moskau (1991)

[Dem00] W. Demtröder; Laserspektroskopie; Springer Verlag
(2000)

[Don90] A. Donges; Elementare Quantenoptik; Hüthig (1990)

[Eld65] P. Elder, T. Jerrick und J.W. Birkeland, Appl. Opt. 4, 589
(1965)

- [Ene05] A. Ene; Determination of Neutral Carbon Concentration in a HF-Plasma by VUV Spectroscopy; Diplomarbeit; Institut für Plasmaforschung; Universität Stuttgart (2005)
- [Gme59] Gmelin; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie (1959); Verlag Chemie, GmbH
- [Gri64] H.R. Griem; Plasma Spectroscopy; McGraw-Hill Book Company (1964)
- [Hal02] H. Hald; Faserkeramiken für heiße Strukturen von Wiedereintrittsfahrzeugen - Simulation, Test und Vergleich mit experimentellen Flugdaten; Dissertation; Institut für Bauweisen- und Konstruktionsforschung; Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (2002)
- [HaWo01] H. Haken, H.C. Wolf; Atom- und Quantenphysik; Springer-Verlag (2001)
- [Her03] G. Herdrich; Atmospheric Entry Simulation Capabilities at IRS; 3rd Int. Symposium Atmospheric Reentry Vehicles and Systems; Arcachon, France, March 24-27 (2003)
- [Hil00] G. Hilfer; Experimentelle und theoretische Beiträge zur Plasma-Wand-Wechselwirkung keramischer Hitzeschutzmaterialien unter Wiedereintrittsbedingungen; Dissertation; Institut für Plasmaforschung; Universität Stuttgart (2000)
- [Hir97] K. Hirsch, M.Bross, H.Jentschke, U.Schumacher; High Resolution Emission and Absorption Spectroscopy for Temperature and Density Determination of Erosion Products in Plasma

- Target Interaction; Plasma '97, Proc. International Symposium on Plasma Research and Application, Jarnotowek (Poland), Vol.I, p.453-456 (1997)
- [HuLe65] R.H. Huddleston, S.L. Leonard; Plasma Diagnostic Techniques; Academic Press (1965)
- [Jen98] H. Jenschke; Studies of Silicon Erosion in Plasma-Target-Interaction from Optical Emission and Absorption Spectroscopy; Contrib. Plasma Phys. 38 (1998); 501-512
- [Jen99] H. Jenschke, K. Hirsch, S. Klenge, U. Schumacher; High resolution emission and absorption spectroscopy for erosion product analysis in boundary plasmas; Review of Scientific Instruments 70, 336-339 (1999)
- [Kle98] S. Klenge; Hochauflösende Emissions- und Absorptionsspektroskopie an Silizium in Randschichtplasmen; Diplomarbeit; Institut für Plasmaforschung; Universität Stuttgart (1998)
- [Koe97] U. Kögler; Untersuchungen der lokalen Erosion und Deposition an Wandkomponenten in Textor-94 in Anwesenheit starker Teilchenquellen; Dissertation; Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1997)
- [Loc68] W. Lochte-Holtgreven; Plasma Diagnostics; North-Holland Publishing Company (1968)
- [Mes01] E. Messerschmid, S. Fasoulas; Sonderforschungsbereich 259 (Hochtemperaturprobleme rückkehrfähiger Raumtransportsysteme) Teilprojekt A1

- [Mai60] T.H. Maiman; Nature 187 S.493 (1960)
- [NIST] National Institute of Standards and Technology;
<http://www.nist.gov/>
- [Kne99] F.K Kneubühl, M.W. Sigrist; LASER; Teubner (1999)
- [Patent99] K. Hirsch, M. Kaiser, A. Greiner, J. Bill, und F. Aldinger; Beschichtung zur Verminderung der Erosion an thermisch hochbelasteten Oberflächen aus faserverstärkter Keramik und Verfahren zu deren Herstellung; Deutsches Patentamt Nr. 19928173.4, 19.08.1999; Fraunhofer Gesellschaft (1999)
- [Patent00a] K. Hirsch, M. Kaiser, A. Greiner, J. Bill, und F. Aldinger; Verwendung einer Beschichtung mit faserverstärkten Keramiken und deren Herstellung; Europäisches Patentamt München PCT/EP 00/05555, 16.06.2000; Fraunhofer Gesellschaft (2000)
- [Patent00b] K. Hirsch, B. Roth, I. Altmann, D. Schinköth, R. Kochendörfer, W. Krenkel, n. Lützenburger, Bauteil, das eine Schutzschicht gegen Erosion durch thermische Belastung aufweist und Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht auf einem Bauteil; Deutsches Patentamt München Nr. 10048764.5, 29.09.2000, DLR-Stuttgart (2000)
- [Schi01] D. Schinköth; Laser-Streu-Diagnostik im Vergleich mit Emissionsspektroskopie an einem Freistrahplasma; Dissertation; Institut für Plasmaforschung; Universität Stuttgart (2001)
- [Schö92] A. Schönemann; The Plasma Wind Tunnels; Institut für Raumfahrtssysteme; Universität Stuttgart; (1992)

- [Schu93] U. Schumacher; Fusionsforschung; Wissenschaftliche Buchgesellschaft (1993)
- [SFB259-A2] U. Schumacher, K. Hirsch; Arbeits- und Ergebnisberichte des Sonderforschungsbereich 259 „Hochtemperaturprobleme rückkehrfähiger Raumtransportsysteme“, Teilprojekt A2
- [SFB259-B1] R. Kochendörfer; Arbeits- und Ergebnisberichte des Sonderforschungsbereich 259 „Hochtemperaturprobleme rückkehrfähiger Raumtransportsysteme“, Teilprojekt B1
- [Sim03] R. Simonovic; In situ Bestimmung des Emissionsgrades beschichteter Hitzeschutzmaterialien für rückkehrfähige Raumfahrzeuge; Studienarbeit; Institut für Thermodynamik der Luft- und Raumfahrt; Universität Stuttgart (2003)
- [Sterne und Weltraum] T. Althaus; Sterne und Weltraum 4/2003;
- [Sti02] R. Stirn; Untersuchung der Erosion beschichteter und unbeschichteter Hitzeschutzmaterialien durch einen Plasmastrahl; Diplomarbeit; Institut für Plasmaforschung; Universität Stuttgart (2002)
- [Tho88] A.P. Thorne; Spectrophysics; Chapman and Hall (1988)
- [Tra60] G. Traving; über die Theorie der Druckverbreiterung von Spektrallinien; Verlag G. Braun (1960)
- [Uns55] A. Unsöld; Physik der Sternatmosphären; Springer (1955)
- [Vog99] H. Vogel; Gerthsen Physik; Springer Verlag (1999)
- [Yi55] W. Yi, D. Preizhu and M. Yingkui, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 54, 1055(1955)

- [You81] S.J. Young, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 25, 479
(1981)

Index

- Absorptionskoeffizienten, 59
- Aktivierungsenergie, 49, 84, 99
- Arbeitsgas, 21
- Atomdaten
 - Silizium 221nm, 78
 - Silizium 251nm, 65
 - Titan 365nm, 81
- Auflösungsvermögen
 - räumlich, 28
 - spektral, 28
- Auftragung
 - Arrhenius, 50, 84
- Besetzung
 - Boltzmann, 35
- Blaze, 27
- Bogenentladung, 17
- Bogenstrom, 19
- C/C-SiC, 13, 23, 48
- Dalton-Gesetz, 34
- Diagnostiken, 25
- Dopplereffekt, 42
- Dopplerprofil, 42, 59
- Druck, 19
- Einsteinkoeffizient, 55
- Emissionskoeffizienten, 59
- Energieverteilung
 - Planck-Gesetz, 35
- Geschwindigkeitsverteilung
 - Maxwell, 34
- Kamera
 - ICCD, 27
 - pyrometrische, 25
- Länge
 - durchstrahlte, 66
- Linearpyrometer, 28
- Linienabsorptionskoeffizient, 55
- Linienbreite
 - natürliche, 41
- Linienform, 59
 - natürliche, 41
- Multiplett
 - Silizium 221nm, 77
 - Silizium 251nm, 65
 - Titan 365nm, 80

- Oberflächentemperatur, 19
- Oxidatin
 - aktive, 45
 - passive, 45
- Plasmaquelle, 21
- Plasmawindkanal, 18
- Probenhalter, 22
- Quasineutralitätsbedingung, 34
- Saha-Eggert-Gleichung, 34
- Schwellwert
 - HT, 46
 - NT, 46
- Selbstabsorption, 13
- Sichtlinie, 43
- Silizium
 - Dioxid, 46
 - Monoxid, 46
 - Schmelzpunkt, 46
 - Strömungsgeschwindigkeiten, 29
- Spektralfilter, 27
- Spektrometer, 26
- Strahlungstransport, 41
- Strahlungstransportgleichung, 13,
43
- Temperaturmessung, 28
- Tiefe
 - optische, 54
- Transition, 46
- Verbreiterung
 - Doppler, 41
 - Druck, 41
 - Stoß, 41
- Verteilung
 - neutrales Silizium, 66
- Wechselwirkungsmechanismen, 45
- Zerstäubung
 - physikalische, 45

Lebenslauf

Name: Ronnie Manuel Stirn

Geburtstag: 05.10.1973

Geburtsort: Ludwigsburg

Schulbildung: 1980 - 1984 Grundschule an der Friedenstraße
Ludwigsburg

1984 - 1990 Gottlieb-Daimler-Realschule
Ludwigsburg

1990 - 1994 Technisches Gymnasium
Bietigheim-Bissingen

Wehrdienst: 1994 - 1995 Luftlandepionierkompanie Nagold

Studium der Physik: 1995 - 1998 Eberhard-Karls-Universität Tübingen
1998 - 2001 Universität Stuttgart

Diplomarbeit: 2001 - 2002 Institut für Plasmaforschung
Universität Stuttgart

Promotion: 2002 - 2005 Institut für Plasmaforschung
Universität Stuttgart