

Modellierung des dynamischen Verhaltens von Oberflächen-Barrierenentladungen und der Ozonerzeugung

Von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker
Christof Humpert
aus Geldern

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Pietsch
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Manfred Lindmayer

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Februar 2002

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Hochspannungstechnik der RWTH Aachen im Lehr- und Forschungsgebiet Grundgebiete der Elektrotechnik und Gasentladungstechnik.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Pietsch, der diese Arbeit anregte. Seine stete Unterstützung und Förderung und die wertvollen Ratschläge, die sich in den gemeinsamen Diskussionen ergaben, trugen wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Manfred Lindmayer danke ich für die Übernahme des Korreferats und das besondere Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte.

Weiterhin möchte ich den Institutsleitern, Herrn Prof. Dr.-Ing. Klaus Möller und Herrn Prof. Dr.-Ing. Armin Schnettler, für die Gewährung der Arbeitsmöglichkeiten und die damit verbundene Unterstützung der Arbeit danken.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Valentin Gibalov für die wertvollen Diskussionen und die enge Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Simulation von Barrierenentladungen.

Darüber hinaus gilt mein Dank den Studenten, die im Rahmen von Diplom- und Studienarbeiten und als studentische Hilfskräfte mit großem Engagement an dieser Arbeit mitgewirkt haben. Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich für die ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre und die vielen interessanten und anregenden Diskussionen.

Meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung und die Ausbildung, die sie mir ermöglicht haben. Meiner Frau Marion danke ich für ihre Geduld, ihr Verständnis und ihre Hilfe.

Kurzfassung

Eine spezielle Form der dielektrischen Barrierenentladung stellt die Oberflächen-Barrierenentladung dar. Sie entsteht z. B. in Entladungsanordnungen mit schmalen, ausgedehnten Elektroden auf der Oberseite einer dielektrischen Schicht und einer flächigen Gegenelektrode auf der Unterseite. Oberflächenentladungen werden u. a. in Excimer-Lampen, in Plasmadisplays, bei der Oberflächenbehandlung von Kunststofffolien und zur Erzeugung von Ozon eingesetzt.

Ziel dieser Arbeit ist es, das dynamische Verhalten von Oberflächenentladungen zu modellieren und die räumliche Entladungsentwicklung bei negativer und positiver Polarität der Oberflächen Elektroden sowie im Wechselspannungsbetrieb in Sauerstoff und Luft bei Atmosphärendruck zu untersuchen. Aufbauend auf den Ergebnissen der Entladungssimulation wird die Ozonerzeugung mit Oberflächenentladungsanordnungen diskutiert.

Die Simulationsergebnisse ergeben ein stufenförmiges Vorwachsen der Entladung auf der dielektrischen Oberfläche in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. In jeder Entladungsstufe kommt es aufgrund der Akkumulation von Ladungsträgern auf dem Dielektrikum zur Verringerung der Feldstärke im Entladungsraum und zum Verlöschen der Entladungsstufe. Erst bei erhöhter Spannung treten weitere Entladungsstufen auf.

Die Entladungsentwicklung wird bei negativer Polarität durch einen Kathodenfall an der metallischen Oberflächen Elektrode bestimmt, in dessen Verlauf maximale reduzierte Feldstärken von 2400 Td erreicht werden. Die Entladungsausbreitung entlang der dielektrischen Oberfläche ist mit einem Feldstärkemaximum von maximal 260 Td an der Spitze der Entladung verbunden.

Bei positiver Polarität der Oberflächen Elektroden entwickelt sich in jeder Entladungsstufe ein positiver Streamer auf der dielektrischen Oberfläche. Am Streamerkopf werden maximale Feldstärken von 700 Td erreicht, im Entladungskanal bricht die Feldstärke bis auf einen Wert von 10 Td zusammen. An der Dielektrikums oberfläche in der Nähe des Streamerkopfs bildet sich ein Kathodenfallraum mit vergleichbaren Eigenschaften wie bei negativer Polarität.

Die Ergebnisse einer orts aufgelösten Simulation der plasmachemischen Vorgänge in Luft zeigen, dass in Bereichen hoher Feldstärke neben Sauerstoff auch Stickstoff dissoziiert wird. Bei negativer Impulsspannung tritt dies im Kathodenfallraum auf, bei positiver Impulsspannung am Streamerkopf. Infolge der bei beiden Polaritäten insbesondere im Bereich der Oberflächen Elektroden auftretenden lokalen Übertemperaturen von bis zu 80 K werden Stickoxide erzeugt, die zur katalytischen Zerstörung von Ozon führen. Hiermit lässt sich die geringe Effizienz der Ozonerzeugung mit Oberflächenentladungen bei Luftbetrieb im Vergleich mit einer konventionellen Entladungsanordnung mit Gasspalt erklären.

Modelling of the dynamic behaviour of surface barrier discharges and ozone generation

Abstract

Surface discharges, as a special kind of barrier discharges, occur in arrangements with small but extended high-voltage electrodes on one side of a dielectric layer and a plane counter electrode on its reverse side. Surface discharges are used e.g. in excimer lamps, in plasmadisplays, for surface treatment of plastic foils and for plasma-chemical applications like ozone production.

This work has the aim to model the dynamics of surface discharges and to simulate the spatial and temporal resolved discharge development in oxygen and air at atmospheric pressure. The discharge development is investigated at negative and positive polarity of the surface electrode as well as at AC voltage. Based on the results of the discharge simulation the ozone generation in surface discharge arrangements is analysed.

The simulation results reveal a stepwise development of the discharge on the dielectric surface at both polarities in good agreement with experimental findings. In each discharge step, the accumulation of charge carriers on the dielectric surface leads to a reduction of the field strength and the decay of the discharge step. At increased voltage a further step can develop.

The discharge development at negative polarity is dominated by a cathode fall mechanism at the metallic surface electrode. In the cathode fall a maximum reduced field strength of about 2400 Td is found. The propagation of the discharge along the dielectric surface is combined with a field strength maximum of about 260 Td at the tip of the discharge.

At positive polarity a positive streamer propagates along the dielectric surface in each discharge step. At the streamer head, a maximum reduced field strength of about 700 Td is found. In the streamer channel the field strength drops to about 10 Td. A cathode fall is found as well, which appears near the streamer head on the dielectric surface and has comparable properties as that with negative polarity.

The results of a spatial resolved simulation of the plasma-chemical processes in air show, that especially in areas with high field strengths nitrogen is dissociated as well as oxygen. At negative polarity this happens in the cathode fall, at positive polarity at the streamer head. Because of local over-temperatures of up to 80 K found at both polarities nearby the surface electrodes, nitrogen oxides are produced, which destroy effectively ozone in catalytic reaction chains. This may explain the low efficiency of the ozone production from air with surface discharges in comparison with a conventional discharge arrangement with a gas gap.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Einführung in die Thematik	1
1.2	Stand des Wissens	3
1.3	Ziele der Arbeit und Vorgehensweise	7
2	Modellierung von Oberflächenentladungen	9
2.1	Modellierung der Entladungsentwicklung	10
2.1.1	Boltzmann-Transportgleichung	10
2.1.2	Drift-Diffusions-Modell	12
2.1.3	Schwarmparameter in Sauerstoff und Luft	15
2.1.4	Sekundärelektronenemission	19
2.1.5	Ladungsträgerbilanz an den Elektrodenoberflächen	21
2.1.6	Bestimmung der elektrischen Feldstärke	22
2.1.7	Berücksichtigung von Nichtgleichgewichtseffekten .	23
2.2	Modellierung der plasmachemischen Vorgänge	24
2.2.1	Ratengleichungssysteme	25
2.2.2	Diffusionskoeffizient	26
2.2.3	Temperaturberechnung	27
3	Berechnungsverfahren und Randbedingungen	28
3.1	Randbedingungen bei der Simulation	28
3.1.1	Oberflächenentladungsanordnung	28
3.1.2	Symmetrie der Entladungsanordnung	29
3.1.3	Diskretisierungsgitter	30
3.2	Lösung der Kontinuitätsgleichungen	32
3.3	Berechnung der elektrischen Feldstärke	34
3.3.1	Ersatzladungsmethode	34
3.3.2	Methode der finiten Differenzen	37
3.4	Zeitschrittsteuerung	41
3.5	Berechnung des externen Stroms	42
3.5.1	Stromberechnung mit der Ersatzladungsmethode .	42
3.5.2	Stromberechnung mit der Sato-Gleichung	43
3.6	Berechnung plasmachemischer Vorgänge	43

4	Zeitliche und räumliche Entladungsentwicklung	45
4.1	Zur experimentellen Untersuchung der Entladungsentwicklung	45
4.2	Voraussetzungen zur Simulation der Entladungsentwicklung	47
4.2.1	Anfangsverteilung der Feldstärke	47
4.2.2	Verlauf einer Simulation	48
4.2.3	Festlegung der Sekundäremissionskoeffizienten . .	50
4.3	Entladungsentwicklung in Luft	55
4.3.1	Negative Impulsspannung	55
4.3.2	Positive Impulsspannung	69
4.3.3	Wechselspannung	76
4.4	Entladungsentwicklung in Sauerstoff	81
4.5	Bewertung der Ergebnisse	82
4.5.1	Abweichungen zwischen Simulation und Experiment	82
4.5.2	Entladungslängen bei positiver und negativer Polarität	83
5	Ozonerzeugung mit Oberflächenentladungen	85
5.1	Einfluss der Feldstärke	85
5.2	Ergebnisse der nulldimensionalen Modellierung	87
5.2.1	Temperatureinfluss	89
5.2.2	Einfluss der Pulsfolgefrequenz	91
5.3	Ergebnisse der orts aufgelösten Simulation	93
5.3.1	Ozonerzeugung bei negativer Polarität	94
5.3.2	Ozonerzeugung bei positiver Polarität	99
5.3.3	Energieausbeute der Ozonerzeugung	105
5.4	Bewertung der Ergebnisse	106
6	Zusammenfassung	108
	Plasmachemische Gleichungssysteme	111
	Quellenverzeichnis	116
	Symbolverzeichnis	124

1 Einleitung

1.1 Einführung in die Thematik

In Entladungsanordnungen, in denen mindestens eine der beiden Elektroden vollständig mit einem Dielektrikum beschichtet ist, kommt es bei Erreichen der Zündfeldstärke im Gasraum zur Ausbildung von *dielektrischen Barrierenentladungen*. Während der Entladungsentwicklung reduziert sich durch die Ansammlung von Ladungsträgern auf dem Dielektrikum die Feldstärke im Gasraum und die Entladung wird infolgedessen nach kurzer Zeit, bei Atmosphärendruck typischerweise nach etwa 10 ns, gestoppt. Bei Barrierenentladungen handelt es sich um transiente, nicht-thermische Entladungen [Kog97], für deren Erzeugung hier drei typische Anordnungen unterschieden werden sollen.

In *Volumenentladungsanordnungen* (Abb. 1.1 a) mit planparallelem Gasspalt kommt es in der Regel zur Ausbildung von zahlreichen parallelen Entladungskanälen (Mikroentladungen) im Gasspalt, die als *Volumenentladungen* bezeichnet werden. Auf der dielektrischen Oberfläche entstehen infolge der Ladungsansammlung *Oberflächenentladungen*, die sich parallel zur Oberfläche ausbreiten.

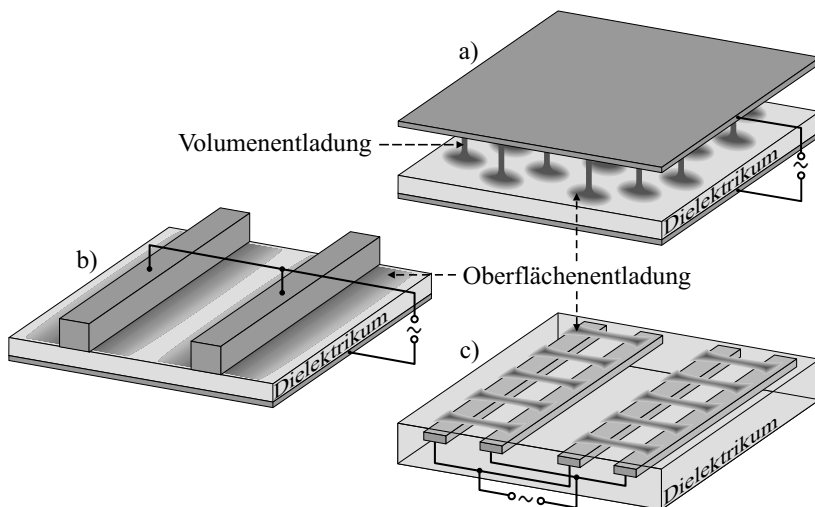


Abb. 1.1: Ausschnitte von Barrierenentladungsanordnungen mit Entladungsstrukturen: a) Volumenentladungsanordnung, b) Oberflächenentladungsanordnung und c) koplanare Entladungsanordnung.

Zur Erzeugung von reinen Oberflächenentladungen werden z. B. Entladungsanordnungen mit schmalen, ausgedehnten Elektroden auf der Oberseite einer dielektrischen Barriere und einer flächigen Gegenelektrode auf der Unterseite benutzt [Pie98]. In dieser *Oberflächenentladungsanordnung* (Abb. 1.1 b) breiten sich die Entladungen mit steigender Spannung ausgehend von den metallischen Oberflächen Elektroden schrittweise auf der dielektrischen Oberfläche aus. Auch in der *koplanaren Entladungsanordnung* (Abb. 1.1 c) mit parallelen Elektroden, die vollständig in einem Dielektrikum eingebettet sind, entwickeln sich Barrierenentladungen entlang der Dielektrikums oberfläche, wobei im Gegensatz zur Oberflächenentladungsanordnung die Entladungsausbreitung durch den Abstand der Elektroden begrenzt wird.

Barrierenentladungen werden in zahlreichen plasmatechnischen Anwendungen eingesetzt, u. a. bei der Zersetzung von umweltschädlichen Gasen, wie z. B. von Stickoxiden [Brö97] oder flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs, volatile organic compounds) [Gau99], und bei der Erzeugung von Ozon (O_3). Hierbei werden in der Entladung Sauerstoffmoleküle dissoziiert, so dass es zur Bildung von Ozon durch Reaktion der entstandenen O-Atome mit O_2 -Molekülen kommen kann. Die dreiatomige Modifikation des Sauerstoffs ist nur begrenzt stabil. Sie zerfällt unter Abgabe eines Sauerstoffatoms, wobei sich die Halbwertszeit des Zerfalls bei steigenden Temperaturen stark verringert. Die Instabilität von Ozon bedingt eine hohe Oxidationswirkung, die nur von Fluor übertroffen wird, aber auch die Unmöglichkeit einer Ozon-Speicherung über längere Zeit. Aus diesem Grund muss Ozon anwendungsnah produziert werden.

Die typischen Anwendungsgebiete von Ozon liegen aufgrund der großen oxidierenden und keimtötenden Wirkung im Bereich der Bleichung, Desinfektion und Sterilisation. Zu nennen sind hierbei insbesondere die Textil- und Papierbleichung [Rou97], die Aufbereitung von Trink- und Abwasser [Kog97] und die Anwendung im medizinischen Bereich [Boc95]. Darüber hinaus wird Ozon auch in der Halbleiterindustrie eingesetzt, wo es als Reinigungs- und Oxidationsmittel für die Behandlung von Waferoberflächen dient und bei der Abscheidung dünner Schichten eingesetzt wird [Sch95, Thy98]. Ozon zerfällt nach der Anwendung rückstandslos in Sauerstoff und stellt so eine Alternative für umweltgefährdende Mittel z. B. auf Chlorbasis dar.

Neben der Ozonerzeugung existieren weitere Anwendungen von Barrierenentladungen, wie z. B. die seit vielen Jahren bekannte Oberflächenbehandlung von Kunststofffolien, die auch als Koronabehandlung be-

zeichnet wird [Lin80, Mas98]. Hierbei wird durch eine Aktivierung der Oberfläche eine verbesserte Benetzbarkeit und Haftung erzielt, so dass ein Bedrucken oder Beschichten der Kunststoffoberfläche möglich wird.

Bei Verwendung von Edelgasen oder Edelgas/Halogen-Gemischen entstehen in der Barrierenentladung sog. Excimer, Edelgasverbindungen, die nur im angeregten Zustand existieren. Da beim Zerfall dieser Verbindungen schmalbandige UV-Strahlung ausgesandt wird, lassen sich entsprechende Barrierenentladungsanordnungen als intensive UV-Strahler oder bei Verwendung von Leuchtstoffen als Lichtquellen im sichtbaren Bereich einsetzen [Kog97]. Unter anderem werden diese Lampen in einer flachen Ausführung zur Hintergrundbeleuchtung von LCD-Bildschirmen [Vol98] oder in miniaturisierter Form in Flachbildschirmen (plasma display panels) eingesetzt [Mik94, Rau99].

Die zeitliche und räumliche Entwicklung von Barrierenentladungen und die Eigenschaften des in der Entladung gebildeten Plasmas sind experimentell nur ansatzweise zugänglich. Aus diesem Grund kommen Modellierungen der Entladungsentwicklung zum Einsatz, mit deren Hilfe eine Optimierung von Barrierenentladungen für unterschiedliche Anwendungsgebiete durchgeführt werden kann [Eli91, Bra92, Boe96, Ste99, Jeo99].

1.2 Stand des Wissens

Das dynamische Verhalten von Mikroentladungen in Volumenentladungsanordnungen (Abb. 1.1 a) ist in Luft und Sauerstoff nahe Atmosphärendruck in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen modelliert worden [Heu80, Bra89].

Bei Überschreiten der kritischen Feldstärke im Gasspalt bildet sich in der Anfangsphase eine Townsend-Entladung aus, die zur Vermehrung vorhandener Ladungsträger und zur Erzeugung von Sekundärelektronen führt. Durch Ansammlung positiver Ionen im Entladungsvolumen entsteht eine signifikante Erhöhung der Feldstärke, aus der sich eine zur Kathode laufende Ionisationswelle (kathodengerichteter Streamer) entwickelt. Wenn der Streamer die Kathode erreicht, kommt es aufgrund der hohen Teilchendichte von positiven Ionen vor der Kathode zur Ausbildung eines Kathodenfalls. In dieser Phase wird der maximale Entladungsstrom erreicht. Die Anlagerung von Ladungsträgern auf dem Dielektrikum führt in der Endphase der Entladung zur Reduzierung der Feldstärke im Gasspalt, zur Verringerung des Entladungsstroms und schließlich zum Abklingen der Mikroentladung.

Oberflächenentladungen sind bisher hauptsächlich experimentell untersucht worden. Auf dem Dielektrikum von Volumenentladungsanordnungen breiten sich Oberflächenentladungen ausgehend vom Ende des Entladungskanals, dem *Fußpunkt*, aus. Auf einem anodischen Dielektrikum zeigen sich homogene, nahezu kreisrunde Entladungsmuster, auf einem kathodischen Dielektrikum sind hingegen vom Fußpunkt der Mikroentladung ausgehende Entladungskanäle zu beobachten [Heu80, Heu84].

Vergleichbare Entladungsstrukturen sind in Oberflächenentladungsanordnungen (Abb. 1.1 b) bei gepulsten Spannungen zu beobachten. Mit ansteigender Spannung breiten sich die Entladungen ausgehend von den Oberflächen Elektroden in Stufen auf dem Dielektrikum aus [Gib96, Pie99]. Nach einer Beanspruchung der Oberflächen Elektroden mit negativer Impulsspannung (anodisches Dielektrikum) zeigt sich eine homogene, negative Ladungsverteilung auf dem Dielektrikum (Abb. 1.2). Bei positiver Impulsspannung (kathodisches Dielektrikum) entwickeln sich Oberflächenentladungen in Kanälen auf der dielektrischen Oberfläche (Abb. 1.3), wobei die Länge der Kanäle um einen Faktor zwei bis drei größer ist als die Entladungsausbreitung bei negativer Polarität der Oberflächen Elektroden [Ric95, Pie96, Mur97].

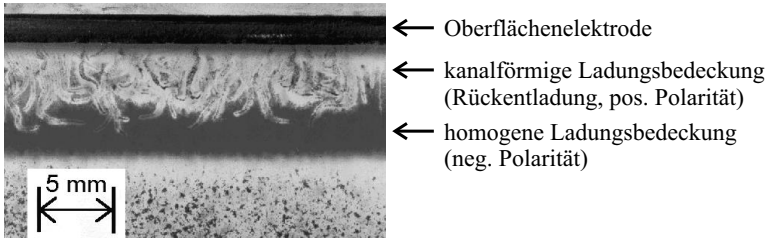


Abb. 1.2: Ladungsverteilung auf der dielektrischen Oberfläche nach Beanspruchung einer Oberflächenentladungsanordnung mit einer negativen Impulsspannung von -20 kV [Haa99].

In der jeweils zweiten Hälfte der Spannungsimpulse, bei Reduzierung des Betrags der anliegenden Spannung, entstehen vor dem Spannungsnulldurchgang aufgrund der vorgeladenen Oberfläche *Rückentladungen*, die jeweils die Struktur der umgekehrten Polarität aufweisen. Die gleichen polaritätsabhängigen Entladungsstrukturen wurden auch an Anordnungen mit einer Nadelelektrode auf einer dielektrischen Platte gefunden [Toe21, Mur90].

Während einer Folge von Spannungshalbperioden mit wechselnder Polarität begünstigen positive Oberflächenladungen die Ausdehnung der

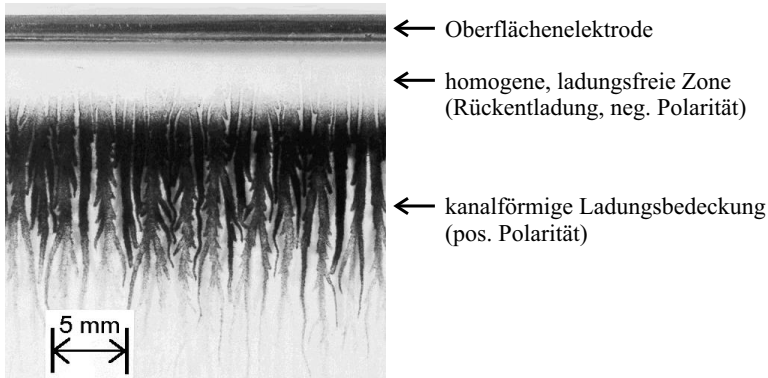


Abb. 1.3: Ladungsverteilung auf der dielektrischen Oberfläche nach Beanspruchung einer Oberflächenentladungsanordnung mit einer positiven Impulsspannung von 20 kV [Haa99].

Entladung bei negativer Polarität, während es in der folgenden Halbperiode mit entgegengesetzter Polarität zur Behinderung der Entladungsausbreitung kommt [Ric96]. Im Wechselspannungsbetrieb liegt die Ausbreitung der Entladungszone deshalb zwischen den Werten für positive und negative Impulsspannung [Gib96, Haa99].

Die Modellierung von Barrierenentladungen in Oberflächenentladungsanordnungen ist bisher hauptsächlich für die negative Polarität der Oberflächenelektroden durchgeführt worden [Gib00b]. Die Ergebnisse zeigen, dass sich während der ersten Entladungsstufe bei ungeladenem Dielektrikum eine Ionisationswelle entlang der dielektrischen Oberfläche ausbreitet. Bei vorgeladener Dielektrikums Oberfläche entwickelt sich bei erhöhter Spannung eine weitere Entladungsstufe, die sich weiter auf der dielektrischen Barriere ausbreitet. Mit den in diesen Simulationen benutzten Koeffizienten der Sekundärelektronenemission an der Kathode konnte jedoch kein vergleichbarer Kathodenfall gefunden werden, wie er in Volumenentladungen auftritt.

Für die positive Polarität der Oberflächenelektroden liegen erste Simulationsergebnisse nur für die Entwicklung einer einzelnen Entladungsstufe vor [Bab01a, Bab01b]. Hierbei zeigt sich, dass sich die Oberflächenentladung ähnlich wie ein positiver Streamer auf der dielektrischen Oberfläche ausbreitet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Entwicklung von Barrierenentladungen auf dielektrischen Oberflächen komplexer ist als im Gasvolumen. Die einzelnen Mikroentladungen in der Volumenentladungsan-

ordnung sind in elektronegativen Gasen fast identisch. Deshalb ist die umgesetzte Gesamtwirkleistung einer Anordnung proportional zur angelegten Spannung, da mit der Spannung die Anzahl der Mikroentladungen ansteigt, der Wirkleistungsumsatz jeder einzelnen Mikroentladung jedoch konstant bleibt. In Oberflächenentladungsanordnungen existiert kein linearer Zusammenhang zwischen umgesetzter Wirkleistung und angelegter Spannung, da sich die Entladungslänge und somit auch die Kapazität des entladenen Bereichs ändern [Pie99, Haa00]. Außerdem hängt die Entwicklung eines Pulses der Oberflächenentladung von der auf dem Dielektrikum vorhandenen Oberflächenladung ab.

Hinsichtlich des Anwendungsbereichs Ozonerzeugung bietet die Oberflächenentladungsanordnung gegenüber der Volumenentladungsanordnung den Vorteil einer besseren und direkteren Kühlung des Prozessgases über das Dielektrikum. Trotz dieses Vorteils und der unterschiedlichen Entladungsmechanismen in Volumen- und Oberflächenanordnungen sind die erreichbaren maximalen Ozonkonzentrationen und Energieausbeuten, d. h. die für eine bestimmte Menge Ozon aufzubringende Energiemenge, in Sauerstoff in beiden Anordnungen vergleichbar [Mur97, Sav99, Pie99].

Bei der Ozonerzeugung aus Luft mit Hilfe von Volumenentladungsanordnungen sind die Energieausbeute und die erreichbare maximale Konzentration gegenüber dem Sauerstoffbetrieb um den Faktor drei reduziert [Bra90, Pie99]. Bei Oberflächenentladungsanordnungen sind hingegen diese Werte mindestens um den Faktor vier verringert [Pie98]. Bei höheren Energiedichten wird in Oberflächenozonerzeugern beim Luftbetrieb eine vollständige Ozonzerstörung beobachtet, die auf eine erhöhte Stickoxidkonzentration und der damit verbundenen katalytischen Ozonabbaureaktionen zurückzuführen ist (Vergiftungseffekt) [Pie99, Haa99].

Mit numerischen Modellen, die die plasmachemischen Reaktionen im Entladungsgebiet räumlich gemittelt beschreiben, sind die grundlegenden Abhängigkeiten der Ozonsynthese von der Energiedichte, der Temperatur und der Frequenz der Betriebsspannung in Sauerstoff und Luft bestimmt worden [Eli87, Eli91, Hum98]. Erhöhte Stickoxidkonzentrationen lassen sich auf Basis dieser Berechnungen auf lokale Temperaturerhöhungen zurückführen.

Veränderungen der Oberflächenentladungsanordnung (Dicke und Permittivität des Dielektrikums oder Querschnitt der Oberflächen Elektroden) haben nur geringe Auswirkungen auf die Ozonerzeugung. Entscheidend wirkt sich neben dem Gasdruck der Abstand paralleler Oberflächen Elektroden aus, da sich mit abnehmendem Abstand gegenüberlie-

gende Entladungen stören und damit die Energieausbeute der Ozonerzeugung reduziert wird. Der optimale Elektrodenabstand hängt von der Spannungsamplitude, dem Gasdruck und der Kapazität des Dielektrikums ab [Pie99, Haa99].

1.3 Ziele der Arbeit und Vorgehensweise

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die zeitliche und räumliche Entwicklung von Barrierenentladungen in Oberflächenentladungsanordnungen bei negativer und positiver Polarität der Elektroden zu untersuchen. Hierbei sollen die bestimmenden Entladungsmechanismen, insbesondere die Ausprägung eines möglichen Kathodenfalls, analysiert und das stufenweise Vorwachsen auf der dielektrischen Oberfläche nachgebildet werden. Außerdem sollen die Ursachen für die unterschiedlichen Entladungsstrukturen bei negativer und positiver Impulsspannung und im Wechselspannungsbetrieb aufgezeigt werden.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen soll die Ozonerzeugung mit Oberflächenentladungsanordnungen aus den Prozessgasen Sauerstoff und Luft untersucht und Gründe für die geringe Energieausbeute bei der Ozonerzeugung aus Luft und die vollständige Ozonzerstörung bei hohen Energiedichten gefunden werden.

Zur Analyse der zeitlichen und räumlichen Entladungsentwicklung ist die Kenntnis der Ladungsträgerdichten, der Ladungsträgerenergien und der Feldstärkeverteilung notwendig. Diese Größen sind messtechnisch nicht oder nur eingeschränkt erfassbar. Aus diesem Grund werden numerische Simulationen von Oberflächenentladungen durchgeführt, die auf einem selbst-konsistenten, d. h. in sich geschlossenen Entladungsmodell basieren. Mit diesem Entladungsmodell werden Drift und Vervielfachung von Elektronen sowie positiven und negativen Ionen in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke bestimmt. Die Verteilung der elektrischen Feldstärke ergibt sich aus den geometrischen Randbedingungen, der angelegten Spannung und den im Volumen und auf der dielektrischen Oberfläche vorhandenen Ladungsträgern.

Die Anwendung des Entladungsmodells erfordert aufgrund der direkten Kopplung von Ladungsträgerdichten und Feldstärkeverteilung Lösungsalgorithmen, die auf die Simulation von Entladungsphänomenen spezialisiert sind. Diese Algorithmen müssen an die Randbedingungen von Oberflächenentladungsanordnungen angepasst werden. Hierbei erfordert insbesondere die Bestimmung der Feldverteilung aufgrund der inhomogenen, nicht geschlossenen Anordnung und des Einflusses der di-

elektrischen Barriere und der darauf akkumulierten Flächenladungsdichte einen großen numerischen Aufwand. Bei der Auswahl der Lösungsalgorithmen muss zusätzlich die Berechnungszeit beachtet werden, da nicht nur einzelne Entladungspulse von wenigen 10 ns Länge, sondern die Entladungstätigkeit während einer Periode der Betriebsspannung (100 μ s bei 10 kHz) untersucht werden soll.

Die für die Modellierung notwendigen Materialparameter, wie z. B. Ionisations- und Anlagerungskoeffizient, sind weitgehend bekannt. Eine Ausnahme bilden die Koeffizienten der Sekundärelektronenemission an der Kathode, die sich aufgrund der komplexen Abhängigkeit vom Prozessgas, der Geometrie der Anordnung, dem Kathodenmaterial und dessen Oberflächenbeschaffenheit nur ungenau angeben lassen. Zur Bestimmung dieser Koeffizienten werden Simulationsergebnisse mit Ergebnissen experimenteller Untersuchungen des Entladungsstroms bzw. der damit verbundenen Lichtemission verglichen. Darüber hinaus dienen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen der Verifikation des Modellansatzes.

Die detaillierte Modellierung der Entladungstätigkeit ermöglicht die Analyse der Ozonerzeugung mit der Oberflächenentladungsanordnung. Hierzu werden neben den Elektronenstoßprozessen, die zur Anregung und Dissoziation des Prozessgases führen, auch die chemischen Reaktionsprozesse im gesamten Entladungsraum orts aufgelöst berechnet. Entscheidend für den Ozonsyntheseprozess mit allen damit verbundenen Bildungs- und Abbaureaktionen ist die Temperaturverteilung im Entladungsvolumen, die auf Grundlage der Energiedichten der geladenen Teilchen bestimmt wird. Die Simulationsergebnisse zur Ozonerzeugung werden mit Messergebnissen eines Modell-Oberflächenozonerzeugers verglichen.

2 Modellierung von Oberflächenentladungen

Die Simulation von Oberflächenentladungen basiert grundsätzlich auf den gleichen physikalischen Modellansätzen, die zur Simulation von Barrierenentladungen im Gasspalt angewandt werden (Abb. 2.1). Ausgangspunkt für die Beschreibung einer Gasentladung stellt die *Boltzmann-Transportgleichung* dar. Sie ermöglicht bei Kenntnis der Wechselwirkungsmechanismen zwischen den Teilchen in der Entladung die Bestimmung der Dichteverteilungen der verschiedenen Teilchenarten im Orts- und Impulsraum (Kap. 2.1.1).

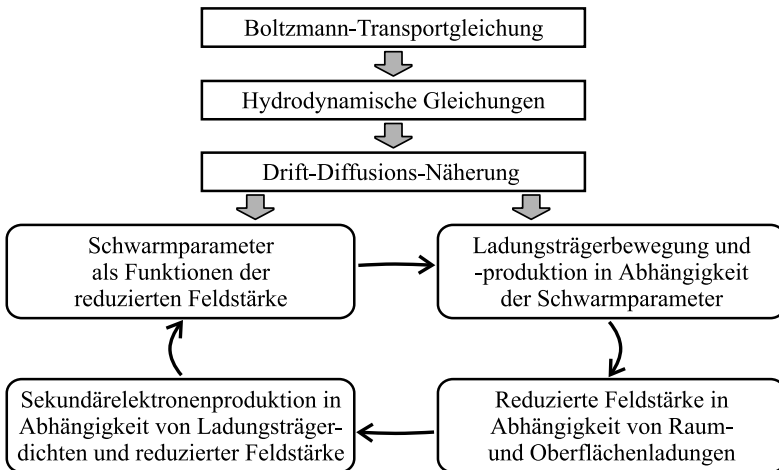


Abb. 2.1: Übersicht über das verwendete Modell zur Simulation von Oberflächenentladungen.

Aus der Boltzmann-Transportgleichung lassen sich die *hydrodynamischen Gleichungen* ableiten, die Zusammenhänge zwischen mittleren Größen wie Teilchendichte, mittlere Geschwindigkeit und Energie herstellen. Zur Lösung der hydrodynamischen Gleichungen sind weitere Annahmen nötig, die in der *Drift-Diffusions-Näherung* enthalten sind.

Diese Näherung kann zur Modellierung von Barrierenentladungen angewandt werden, wenn die Elektronenenergieverteilung nur eine Funktion der lokalen *reduzierten Feldstärke* darstellt, die als Quotient des Betrags der elektrischen Feldstärke und der Teilchendichte des Prozessgases definiert ist. Die Gültigkeit dieser Annahme und weitere Voraussetzungen zur Anwendbarkeit der Drift-Diffusions-Näherung werden im Abschnitt 2.1.2 diskutiert.

Im Rahmen der Drift-Diffusions-Näherung sind die Eigenschaften der Ladungsträger in der Entladung, insbesondere die *Schwarmparameter*, wie Driftgeschwindigkeit oder effektiver Ionisationskoeffizient, Funktionen der reduzierten Feldstärke. Sie werden experimentell oder mit Hilfe von Simulationsrechnungen bestimmt (Kap. 2.1.3). In Abhängigkeit der Schwarmparameter lässt sich die Ladungsträgerproduktion und -bewegung in der Entladung bestimmen.

Die Verteilung der Ladungsträger bestimmt aufgrund der hervorgerufenen Raum- und Oberflächenladungsdichten zusammen mit der am Elektrodensystem angelegten Spannung die Verteilung der Feldstärke im Entladungsraum (Kap. 2.1.6). Neben der Erzeugung von Ladungsträgern im Volumen muss die *Sekundärelektronenproduktion* berücksichtigt werden, die nicht-linear von den Teilchendichten der Ladungsträger und der reduzierten Feldstärke abhängt (Kap. 2.1.4).

Insgesamt ergibt sich ein selbst-konsistentes Modell der Barrierenentladung, bei deren Lösung keine weiteren Annahmen nötig sind. In Abhängigkeit der Ergebnisse des Entladungsmodells werden die plasmachemischen Vorgänge im Entladungsvolumen modelliert, so dass eine Analyse der Ozonproduktion mit Oberflächenentladungen ermöglicht wird (Kap. 2.2).

2.1 Modellierung der Entladungsentwicklung

2.1.1 Boltzmann-Transportgleichung

Im Allgemeinen werden die Eigenschaften eines Vielteilchensystems, wie das System der Ladungsträger in einer Gasentladung, durch eine vollständige Verteilungsfunktion $F(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$ beschrieben. Sie stellt bei geeigneter Normierung die Teilchendichte im 6-dimensionalen μ -Raum, der von den Orts- und Geschwindigkeitskoordinaten $\mathbf{r} = (x, y, z)$ und $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$ aufgespannt wird, in Abhängigkeit der Zeit t dar. Aus der vollständigen Verteilungsfunktion lassen sich durch Integration die Gesamtteilchenzahl $N(t)$ des Systems, die Teilchendichte $n(\mathbf{r}, t)$, die Geschwindigkeitsverteilungsfunktion $f_u(\mathbf{u}, t)$ bzw. die Energieverteilungsfunktion $f(W, t)$ ableiten:

$$N(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d^3r d^3u \quad n(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d^3u \quad (2.1)$$

$$f_u(\mathbf{u}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d^3r \quad f(W, t) = \frac{1}{N(t)} \int_{-\infty}^{+\infty} f_u(\mathbf{u}, t) \delta(W - \frac{m\mathbf{u}^2}{2}) d^3u$$

Die Veränderung der Verteilungsfunktion F aufgrund der Teilchengeschwindigkeit \mathbf{u} und einer Beschleunigung der Teilchen mit der Masse m durch eine äußere, nicht von der Teilchengeschwindigkeit abhängige Kraft $\mathbf{K}(\mathbf{r}, t)$ wird mit Hilfe der *Boltzmann-Transportgleichung* bestimmt [Cer88]:

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla_r F + \frac{\mathbf{K}}{m} \nabla_u F = \left(\frac{\delta F}{\delta t} \right)_{St} \quad (2.2)$$

Diese Gleichung stellt eine Kontinuitätsgleichung im μ -Raum dar. Stöße zwischen den Teilchen führen zu einer Änderung der Verteilungsfunktion F , da Teilchen durch Stöße ihre Geschwindigkeit ändern, vernichtet oder erzeugt werden können. Diese Prozesse werden mit dem *Stoßterm* $(\delta F / \delta t)_{St}$ beschrieben.

Die Integration der Boltzmann-Transportgleichung über den gesamten Geschwindigkeitsraum führt unter Berücksichtigung der Beziehungen 2.1 zum ersten Moment der Boltzmann-Gleichung, der *Kontinuitätsgleichung*, die die Erhaltung der Teilchenzahl beschreibt [Fer00]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla(n \bar{\mathbf{u}}) = S \quad \text{mit} \quad \bar{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{u} F(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d^3u \quad (2.3)$$

Der Quellterm $S(\mathbf{r}, t)$ gibt die Anzahl der pro Zeit- und Raumeinheit erzeugten bzw. vernichteten Teilchen an, $\bar{\mathbf{u}}$ ist die mittlere Teilchengeschwindigkeit.

Multipliziert man die Boltzmann-Gleichung mit dem Teilchenimpuls $m\mathbf{u}$ und integriert über den Geschwindigkeitsraum, so ergibt sich das zweite Moment, die *Impulserhaltungsgleichung*, in der folgenden Form [Fer00]:

$$n m \left(\frac{\partial \bar{\mathbf{u}}}{\partial t} + (\bar{\mathbf{u}} \nabla) \bar{\mathbf{u}} \right) + S m \bar{\mathbf{u}} + \nabla \mathbf{P} = n \mathbf{K} + n m \left(\frac{\delta \bar{\mathbf{u}}}{\delta t} \right)_{St} \quad (2.4)$$

Die beiden auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Terme beschreiben die Impulsänderung durch die einwirkende Kraft und durch Stöße zwischen den Teilchen. Auf der linken Seite wird neben dem Impuls $S m \bar{\mathbf{u}}$, der durch erzeugte Teilchen hinzukommt, der Spannungstensor $\mathbf{P} = n m \overline{\mathbf{w} \mathbf{w}}$ berücksichtigt, der sich aus dem Geschwindigkeitsunterschied $\mathbf{w} = \mathbf{u} - \bar{\mathbf{u}}$ zwischen aktueller und mittlerer Geschwindigkeit der

Teilchen ableitet. Die Geschwindigkeit \mathbf{w} hat physikalisch die Bedeutung einer thermischen Geschwindigkeit oder Diffusionsgeschwindigkeit.

Das dritte Moment der Boltzmann-Transportgleichung ist die *Energieerhaltungsgleichung*, die hier nicht benötigt wird. Die drei Erhaltungsgleichungen bilden die hydrodynamischen Gleichungen zur Beschreibung der mittleren Größen des Teilchensystems und können ohne weitere Annahmen nicht gelöst werden.

2.1.2 Drift-Diffusions-Modell

Die hydrodynamischen Gleichungen sollen in einer vereinfachten Form zur Beschreibung der Elektronenbewegung in Barrierenentladungen eingesetzt werden. Hierzu werden folgende Annahmen gemacht:

- Einflüsse magnetischer Felder können vernachlässigt werden, da es sich bei dielektrischen Barrierenentladungen um nicht-thermische Entladungen mit geringen Stromdichten handelt. Die auf die Elektronen wirkende Kraft \mathbf{K} infolge einer elektrischen Feldstärke \mathbf{E} ergibt sich zu $\mathbf{K} = -e\mathbf{E}$, wobei e die Elementarladung darstellt.
- Elektron-Elektron- und Elektron-Ion-Wechselwirkungen haben einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Elektronenenergieverteilung, da der Ionisationsgrad des Gases mit 10^{-4} bis 10^{-5} gering ist [Eli87]. Darüber hinaus kann bei konstanter Gastemperatur immer von einer konstanten Dichte neutraler Teilchen im Prozessgas ausgegangen werden.
- Die Gasmolekel können gegenüber den Elektronen als ruhend angenommen werden. Ein Elektron hat aufgrund der Beschleunigung im elektrischen Feld bei einer typischen Energie von 1 eV eine Geschwindigkeit von $6 \cdot 10^7$ cm/s. Da die Gastemperatur in der Barrierenentladung nur geringfügig oberhalb der Raumtemperatur liegt, besitzen Gasmolekel Geschwindigkeiten von etwa $5 \cdot 10^4$ cm/s.
- Aufgrund des großen Masseunterschieds zwischen Elektronen und Gasmolekeln kann bei Elektronenstoßprozessen mit Molekeln von einer unendlich großen Masse der Stoßpartner ausgegangen werden.

Infolge dieser Annahmen kann der mittlere Geschwindigkeitsübertrag $(\delta \bar{\mathbf{u}}_e / \delta t)_{St}$ in der Impulsgleichung 2.4 durch das Produkt einer mittleren Stoßfrequenz ν_s mit der mittleren Geschwindigkeit $\bar{\mathbf{u}}_e$ der Elektronen

ausgedrückt werden [Cap94] und der Impulsbeitrag $S_e m_e \bar{\mathbf{u}}_e$ der erzeugten Elektronen vernachlässigt werden. Wenn die zeitlichen und räumlichen Änderungen der mittleren Geschwindigkeit $\bar{\mathbf{u}}_e$ der Elektronen vernachlässigbar sind, kann die Impulsgleichung 2.4 für Elektronen wie folgt vereinfacht werden [Cap94]:

$$\nabla \mathbf{P}_e = -n_e e \mathbf{E} - n_e m_e \nu_s \bar{\mathbf{u}}_e \quad (2.5)$$

Hieraus folgt mit der Definition des Spannungstensor $\mathbf{P}_e = n_e m_e \bar{\mathbf{w}}_e \bar{\mathbf{w}}_e$:

$$n_e \bar{\mathbf{u}}_e = -\frac{n_e e \mathbf{E}}{m_e \nu_s} - \frac{\bar{\mathbf{w}}_e \bar{\mathbf{w}}_e}{\nu_s} \nabla n_e \quad (2.6)$$

Der Ausdruck $e/m_e \nu_s$ wird als *Beweglichkeit* μ_e der Elektronen bezeichnet, $-\mu_e \mathbf{E}$ stellt demnach die *Driftgeschwindigkeit* \mathbf{v}_e der Elektronen im elektrischen Feld dar. Der zweite Term der Impulsgleichung beschreibt die Diffusion von Elektronen und lässt sich mit dem *Diffusionstensor* $\mathbf{D}_e = \bar{\mathbf{w}}_e \bar{\mathbf{w}}_e / \nu_s$ darstellen, so dass sich die bekannte *Drift-Diffusions-Näherung* zur Bestimmung der mittleren Teilchengeschwindigkeit ergibt [Meu95, Boe97, Kan98]:

$$n_e \bar{\mathbf{u}}_e = n_e \mathbf{v}_e - \mathbf{D}_e \nabla n_e \quad (2.7)$$

Diese Näherung ist gültig, wenn die vollständige Verteilungsfunktion der Elektronen $F_e(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$ der stationären Verteilungsfunktion entspricht. Es lässt sich zeigen [Bra90], dass die stationäre Verteilungsfunktion bei den hier betrachteten Bedingungen in Barrierenentladungen nur eine Funktion der *reduzierten Feldstärke* E/n ist. Sie ist als Quotient des Betrags der elektrischen Feldstärke E und der Teilchendichte n des Prozessgases definiert und wird in der Einheit 1 Td (Townsend) = 10^{-17} Vcm^2 angegeben¹.

Die Drift-Diffusions-Näherung lässt sich zur Beschreibung von Gasentladungen einsetzen, wenn die Zeiten und Raumbereiche, in denen sich die reduzierte Feldstärke signifikant ändert, größer sind als die Relaxationszeit und -strecke der Verteilungsfunktion. Monte-Carlo-Simulationen, mit denen die Bewegungen der Elektronen im elektrischen Feld und die daraus resultierende Energieverteilung auf Basis der elementaren physikalischen Stoßprozesse berechnet werden, zeigen, dass bei Normaldruck und einer Feldstärke von 100 Td die Relaxationszeit der Elektronenenergieverteilung in der Größenordnung von 10 ps und die Relaxationsstrecke bei ca. $1 \mu\text{m}$ liegt [Bra90, Eli91].

¹Bei Raumbedingungen (293 K; 1,013 bar), d. h. einer Gasdichte von $2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, entspricht eine reduzierte Feldstärke von 100 Td einer Feldstärke von 25 kV/cm.

Eine Erhöhung des Drucks oder der elektrischen Feldstärke führt zu einer Verminderung dieser Relaxationswerte, so dass sie i. Allg. deutlich kleiner sind als die zeitliche und räumliche Änderung der Feldstärke in der Entladung [Bra90, Eli91, Kan98]. Abweichungen von dieser Annahme treten nur bei geringem Druck des Prozessgases auf, wie er z. B. in Plasmadisplaypanels vorkommen kann [Dra95], oder im Kathodenfallgebiet, in dem sich innerhalb weniger Zehntelnanosekunden in einem Bereich von wenigen Mikrometern ein Feldstärkegradient von einigen 1000 Td aufbauen kann [Sat85, Bra92]. Durch eine zeit- bzw. ortsabhängige Relaxation der elektrischen Feldstärke werden diese Prozesse in erster Näherung berücksichtigt (Kap. 2.1.7).

Die Annahme, dass sich die Elektronenenergieverteilung immer im Gleichgewicht mit der lokalen reduzierten Feldstärke befindet, wird auch als *Local Field Approximation (LFA)* bezeichnet. Sie lässt sich analog auch auf die Ionen anwenden, so dass im Fall der hier betrachteten elektronegativen Gase bzw. Gasgemische jeweils eine Kontinuitätsgleichung für die raum- und zeitabhängigen Teilchendichten n_i ($i = e, p, n$) von Elektronen, positiven und negativen Ionen in der folgenden Form zu berücksichtigen ist (siehe Gl. 2.3, S. 11 und Gl. 2.7):

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla (n_i \mathbf{v}_i - \mathbf{D}_i \nabla n_i) = S_i \quad (2.8)$$

\mathbf{v}_i und \mathbf{D}_i bezeichnen die Driftgeschwindigkeiten und Diffusionstensenoren der Elektronen, positiven und negativen Ionen. Die Quellterme S_i beschreiben die Anzahl erzeugter und vernichteter geladener Teilchen pro Zeit- und Raumeinheit. Im Einzelnen lassen sich diese Terme wie folgt angeben:

$$\begin{aligned} S_e &= S_e^o + (\alpha - \eta) n_e v_e + \delta n_n v_n - \beta_{ep} n_e n_p \\ S_p &= \alpha n_e v_e - \beta_{ep} n_e n_p - \beta_{np} n_n n_p \\ S_n &= \eta n_e v_e - \delta n_n v_n - \beta_{np} n_n n_p \end{aligned} \quad (2.9)$$

Der Quellterm S_e^o beschreibt die Sekundärelektronenemission an kathodischen Oberflächen infolge des Auftreffens von positiven Ionen und Photonen (siehe Kap. 2.1.4). Gegenüber diesen Sekundäremissionsprozessen kann in Barrierenentladungsanordnungen die Photoionisation im Gasvolumen aufgrund der kurzen Abstände zu angrenzenden Oberflächen vernachlässigt werden.

Die weiteren Teilchenquellen ergeben sich aus den Stoßprozessen im Prozessgas. Der *Ionisationskoeffizient* α beschreibt die auf die Elektrodendriftstrecke und ein einzelnes Elektron bezogene Anzahl erzeugter

Paare von Elektronen und positiven Ionen. Analog gibt der *Anlagerungs-* oder *Attachmentkoeffizient* η die Anzahl der pro Elektron und Driftstrecke gebildeten negativen Ionen an. Der entsprechende Umkehrprozess, die Elektronenablösung von einem negativen Ion (*Detachment*), wird auf die Driftstrecke eines negativen Ions bezogen und mit einem *Ablösungs-* bzw. *Detachmentkoeffizienten* δ dargestellt. Die Rekombination geladener Teilchen wird schließlich mit entsprechenden *Rekombinationskoeffizienten* β_{ep} und β_{np} beschrieben.

Diese Größen werden zusammen mit den Driftgeschwindigkeiten und Diffusionskoeffizienten als Schwarmparameter² bezeichnet. Sie hängen von der Energieverteilung der entsprechenden geladenen Teilchen ab und sind im Rahmen der LFA Funktionen der lokalen reduzierten Feldstärke.

2.1.3 Schwarmparameter in Sauerstoff und Luft

Zur Bestimmung der Schwarmparameter stehen zwei unterschiedliche Ansätze zur Verfügung, die sich gegenseitig ergänzen. Neben einer experimentellen Bestimmung [Sig79, Eli86, Jeo98] ist es möglich, durch Lösung der Boltzmann-Transportgleichung die Verteilungsfunktion und die Schwarmparameter zu berechnen. Hierbei stehen im Wesentlichen zwei numerische Verfahren zur Verfügung, die Lösung der stationären Transportgleichung durch Entwicklung der Verteilungsfunktion nach Legendre-Polynomen [Luf75, Kin96] und die Simulation der Stoßprozesse im Prozessgas mit Hilfe eines Monte-Carlo-Verfahrens [Tas97, Sto98].

Beide Verfahren werden in dieser Arbeit zur Berechnung von Energieverteilungsfunktionen und Schwarmparametern in Sauerstoff und Luft verwendet. Die Ergebnisse werden im Folgenden mit experimentellen Daten verschiedener Quellen verglichen und diskutiert. Hierbei wird in beiden Fällen von reinen, d. h. insbesondere trockenen Gasen ausgegangen. Luft ist in diesem Zusammenhang als synthetische Luft mit einem Stickstoff-Sauerstoff-Verhältnis von 4:1 zu verstehen.

Driftgeschwindigkeiten und Diffusionskonstanten

Die Driftgeschwindigkeit von Elektronen in Sauerstoff, die mit dem Programm Bolsig [Kin96] berechnet wurden, stimmen gut mit experimentellen Werten aus der Datensammlung [Eli86] überein (Abb. 2.2, links) und werden für die Simulation der Oberflächenentladung in Sauerstoff verwendet. Gegenüber den experimentell bestimmten Werten aus

²Zu den Schwarmparametern zählen im engeren Sinne nur die Driftgeschwindigkeit der Elektronen, der Ionisations- und der Anlagerungskoeffizient.

[Jeo98] ergeben sich Abweichungen von maximal 10%. In Luft werden die in [Mor97b] veröffentlichten Näherungsformeln benutzt, die nur vernachlässigbare Abweichungen gegenüber experimentell bestimmten [Sig79] und berechneten Werten [Kin96] zeigen (Abb. 2.2, rechts).

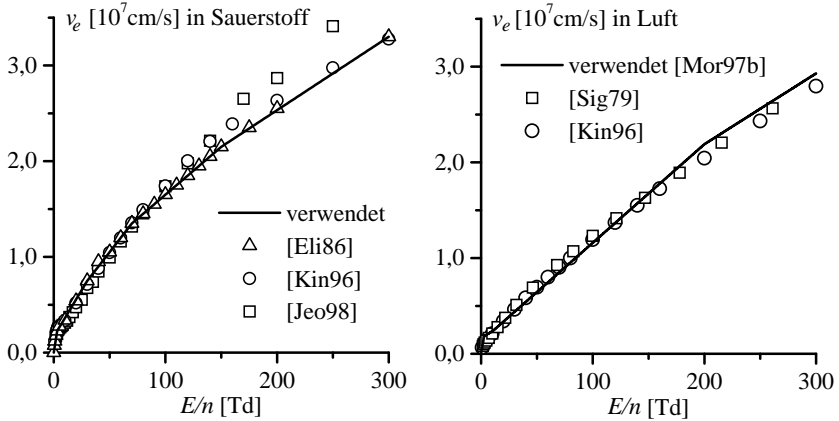


Abb. 2.2: Elektronendriftgeschwindigkeiten in Sauerstoff und Luft in Abhängigkeit von der reduzierten Feldstärke.

Die Driftgeschwindigkeit in Luft steigt insbesondere im Feldstärkebereich unterhalb von 100 Td langsamer an und erreicht demzufolge geringere Werte als die Driftgeschwindigkeit in Sauerstoff. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass in Luft ein großer Anteil der Elektronen Energien unterhalb von 2 eV besitzen (Abb. 2.3). Die Ursache hierfür ist der große Wirkungsquerschnitt der Stickstoffmoleküle für Schwingungs- und Rotationsanregungen im Bereich um etwa 2 eV.

Die Entladungsvorgänge in stoßdominierten Entladungen werden hauptsächlich von der Driftbewegung der Elektronen bestimmt, da die Driftgeschwindigkeit der Ionen aufgrund der höheren Masse etwa zwei Größenordnungen kleiner ist. Bei der Modellierung der Streamerentwicklung in Koronaentladungen kann deshalb angenommen werden, dass sich die Ionen nicht bewegen [Kul00, Pan01]. In Barrierenentladungsanordnungen hingegen muss die Akkumulation von Ionen auf dem Dielektrikum und die Sekundärelektronenemission durch positive Ionen an der Kathode berücksichtigt werden, so dass die Ionenbewegung nicht vernachlässigt werden darf. Hierbei werden die feldstärkeabhängigen Driftgeschwindigkeiten der Ionen in Sauerstoff nach [Eli86] und in Luft nach [Mor97b] benutzt.

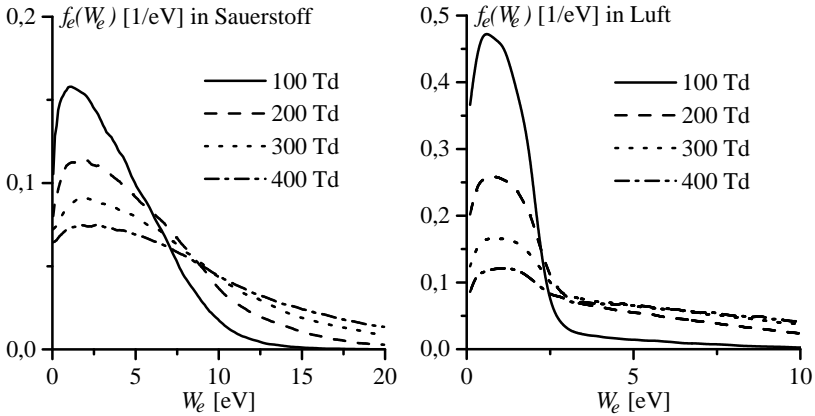


Abb. 2.3: Stationäre Elektronenenergieverteilung in Sauerstoff und Luft für verschiedene reduzierte Feldstärken E/n berechnet mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation nach [Tas97] (zu beachten sind die unterschiedlichen Maßstäbe der Achsen).

Die Elektronendiffusion hat bei den hier betrachteten Feldstärken und Gasdrücken gegenüber der Driftbewegung nur einen geringen Einfluss auf die Entladungsentwicklung. Darüber hinaus hängen die Komponenten des Elektronendiffusionstensors nur schwach von der Richtung und dem Betrag der Feldstärke ab [Dut75, Kin96]. Deshalb kann zur Vereinfachung des Drift-Diffusions-Modells angenommen werden, dass die Elektronendiffusion in Sauerstoff und Luft konstant ist und einen Wert von $D_e n = 3,9 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ annimmt. Dieser Wert entspricht der Diffusionskonstante von Elektronen im thermodynamischen Gleichgewicht in Sauerstoff bei Raumtemperatur [Dut75, Eli86]. Die Diffusion der positiven und negativen Ionen kann aufgrund der großen Ionenmasse wie die Diffusion der neutralen Teilchen im Gas bestimmt werden (Kap. 2.2.2).

Ionisations- und Anlagerungskoeffizient

Die Quellterme der geladenen Teilchen hängen im Fall von elektro-negativen Gasen von dem Ionisationskoeffizienten α und dem Attachmentkoeffizienten η ab (Gl. 2.9, S. 14). In Sauerstoff beschreibt der Ionisationskoeffizient α die Stoßionisation von Sauerstoffmolekülen ($e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + 2e$) und der Anlagerungskoeffizient η die Bildung von O_2^- - und O^- -Ionen.

Da Stickstoff elektropositiv ist, werden mit dem Attachmentkoeffizienten in Luft die gleichen Anlagerungsprozesse wie in Sauerstoff berück-

sichtigt. Der Ionisationskoeffizient hingegen beschreibt neben der Stoßionisation von Sauerstoffmolekülen auch die Ionisation von Stickstoffmolekülen ($e + N_2 \rightarrow N_2^+ + 2e$).

Bei Vernachlässigung weiterer Quellen ist eine Vermehrung von Elektronen im Volumen gegeben, wenn die *kritische Feldstärke*, für die der *effektive Ionisationskoeffizient* $\alpha^* = \alpha - \eta$ gleich Null ist, überschritten wird. Dieser Wert liegt in Sauerstoff bei ca. 108 Td, in Luft aufgrund des geringeren Einflusses der Elektronenanlagerung bei etwa 101 Td (Abb. 2.4 und 2.5). Die Steigung des effektiven Ionisationskoeffizienten ist in Sauerstoff im Bereich der kritischen Feldstärke verglichen mit dem Wert in Luft etwa um einen Faktor fünf größer (Abb. 2.5). Dies lässt sich wie die Unterschiede bei den Driftgeschwindigkeiten auf die unterschiedlichen Elektronenenergieverteilungen zurückführen.

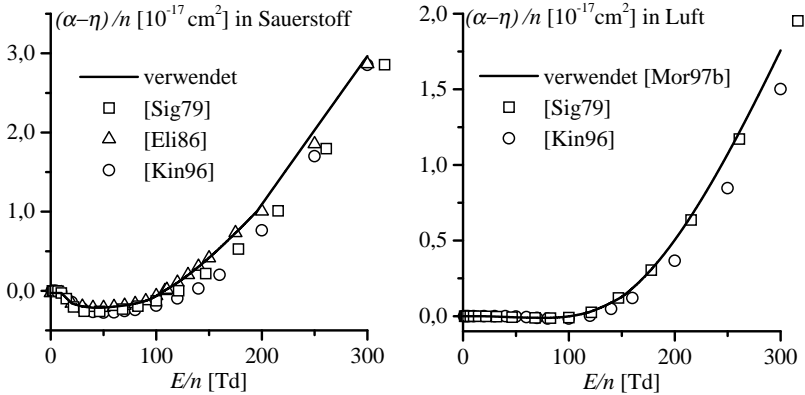


Abb. 2.4: Effektive Ionisationskoeffizienten für Sauerstoff und Luft in Abhängigkeit der reduzierten Feldstärke (zu beachten sind die unterschiedlichen Maßstäbe der y-Achsen).

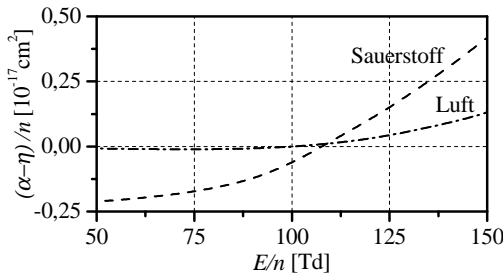


Abb. 2.5: Vergleich der effektiven Ionisationskoeffizienten für Sauerstoff und Luft im Bereich der kritischen Feldstärken.

Die Ionisations- und Anlagerungskoeffizienten verschiedener Quellen unterscheiden sich nicht grundsätzlich voneinander. Im Fall von Sauerstoff werden die Werte aus [Eli86] entnommen und interpoliert und im Fall von Luft die Näherungsformeln aus [Mor97b] benutzt (Abb. 2.4).

Rekombinations- und Detachmentkoeffizient

Die Rekombination von Elektronen mit positiven Ionen bzw. von negativen mit positiven Ionen ist in Sauerstoff und Luft näherungsweise unabhängig von der Temperatur und Feldstärke und wird durch einen konstanten Koeffizienten $\beta_{ep} = \beta_{np} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$ berücksichtigt [Mor97b].

Neben der Ionisation stellt die Elektronenablösung von negativen Ionen (Detachment) eine weitere Quelle für Elektronen dar, die jedoch während einer Entladung gegenüber den Ionisationsprozessen zu vernachlässigen ist. Wichtig kann der Detachment-Prozess als Quelle von Anfangselektronen bei der Zündung einer Entladung sein. Bei Atmosphärendruck überwiegt die Anzahl der O_2^- -Ionen, da die vorhandenen O^- -Ionen schnell zu O_2 oder O_3 reagieren [Low95]. Aus diesem Grund wird nur der Detachment-Prozess von O_2^- -Ionen durch Stöße mit Molekülen des jeweiligen Prozessgases betrachtet, wobei die Ratenkoeffizienten aus [Sig79] benutzt werden.

2.1.4 Sekundärelektronenemission

An den kathodischen Oberflächen der Entladungsanordnung kommt es infolge des Aufpralls von Photonen und positiven Ionen zur Freisetzung von Elektronen, d. h. zur *Sekundärelektronenemission*.

Zum Elektronenaustritt aufgrund auftreffender Photonen (*Photoionisation*) können grundsätzlich nur Photonen beitragen, deren Energie die Austrittsarbeit des Kathodenmaterials überschreitet. Diese Photonen entstehen im Entladungsvolumen infolge der Elektronenstoßanregung der Molekel des Prozessgases und dem anschließenden Übergang der Molekel in den Grundzustand. Zur Berechnung der Photonendichte im Volumen wird angenommen, dass die Anregungsrate proportional zur Ionisationsrate $S_{ion} = \alpha n_e v_e$ ist [Bra90, Mor97b] und die Lebensdauer τ_i der angeregten Molekelzustände bei Atmosphärendruck etwa 0,45 ns beträgt [Ste99]. Für die zur Zeit t im Volumenelement dV emittierte Photonenanzahl N_{ph} gilt demnach:

$$N_{ph} = \frac{1}{\tau_i} \int_0^t \alpha n_e v_e \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_i}\right) dt' dV \quad (2.10)$$

Der auf ein Flächenelement dA der Kathodenoberfläche auftreffende Anteil dieser Photonen ergibt sich aus $dA \cos \varphi / (4\pi r^2)$, wobei r den Abstand zwischen dV und dA darstellt und φ den Winkel, unter dem das Flächenelement zum Volumenelement angeordnet ist (Abb. 2.6). Die Anzahl N_e^{ph} der am Oberflächenelement dA herausgelösten Elektronen aufgrund der in dV emittierten Photonen ergibt sich dann wie folgt:

$$N_e^{ph} = \gamma_{ph} \frac{dA \cos \varphi}{4\pi r^2} N_{ph} \quad (2.11)$$

γ_{ph} ist der Koeffizient der Sekundärelektronenemission und gibt die Anzahl der emittierten Sekundärelektronen pro Photon an, das auf die Kathodenoberfläche trifft. Zur Berechnung der Teilchendichte der Photoelektronen an der Kathode muss berücksichtigt werden, dass die herausgelösten Elektronen pro Zeiteinheit in ein Volumen $dA v_e^A$ hineindriften, wobei v_e^A die Elektronendriftgeschwindigkeit an der Kathode darstellt. Durch Integration über das gesamte Entladungsvolumen V erhält man mit $\cos \varphi = x/r$ die Teilchendichte der Photoelektronen an der Kathodenoberfläche:

$$n_e^{ph} = \frac{\gamma_{ph}}{v_e^A} \int_V \frac{x}{4\pi r^3} \frac{1}{\tau_i} \int_0^t \alpha n_e v_e \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_i}\right) dt' dV \quad (2.12)$$

Der γ_{ph} -Koeffizient hängt vom Kathodenmaterial und dessen Oberflächenbeschaffenheit ab und ist eine Funktion der Photonenenergie. Im Rahmen des Entladungsmodells wird der γ_{ph} -Koeffizient jedoch als konstanter, integraler Parameter betrachtet, der auch den Faktor zwischen Anregungs- und Ionisationsrate und die Absorptionseigenschaften des Prozessgases berücksichtigt.

Neben Photonen führen auch positive Ionen zur Sekundärelektronenemission an der Kathode. Die Anzahl positiver Ionen, die pro Zeit-

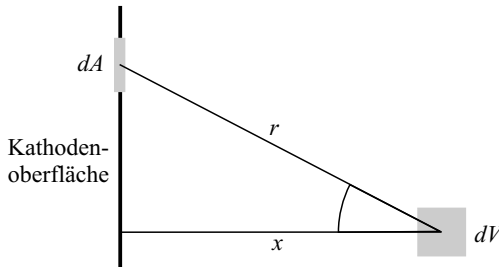


Abb. 2.6: Skizze zur Bestimmung der Photoionisation an der Kathodenoberfläche.

und Flächeneinheit auf die Kathodenoberfläche trifft, berechnet sich zu $n_p^A v_p^A$, wobei n_p^A und v_p^A die Teilchendichte und Driftgeschwindigkeit der positiven Ionen an der Kathode darstellen. Unter Berücksichtigung der Wahrscheinlichkeit γ_{ion} zur Auslösung eines Elektrons ergibt sich für die Teilchendichte der herausgelösten Elektronen:

$$n_e^{ion} = \gamma_{ion} n_p^A \frac{v_p^A}{v_e} \quad (2.13)$$

Auch der γ_{ion} -Koeffizient hängt von den Eigenschaften der Kathode und der Energie der positiven Ionen ab. Die in verschiedenen Quellen angegebenen γ -Koeffizienten variieren im Bereich von ca. 0,001 bis 0,1 [Phe99], eine genauere Festlegung ist aufgrund der Vielzahl der Einflussparameter nicht möglich. Aus diesem Grund werden die Koeffizienten durch Vergleich von Simulationsergebnissen mit gemessenen Kennwerten der Entladung angepasst (Kap. 4.2.3).

2.1.5 Ladungsträgerbilanz an den Elektrodenoberflächen

An den Oberflächen der Entladungsanordnung müssen Absorption oder Akkumulation von Ladungsträgern und die Sekundärelektronenemission in die Ladungsträgerbilanz aufgenommen werden. Diese Bilanz ist für die verschiedenen Ladungsträger (Elektronen, positive und negative Ionen) und für die Fälle einer als Kathode oder Anode fungierenden Oberfläche aufzustellen (Tab. 2.1).

	metallische Oberfläche	dielektrische Oberfläche
Kathode (-)	$n_e = n_e^{ion} + n_e^{ph}$ n_p : Absorption $n_n = 0$	$n_e = n_e^{ion} + n_e^{ph}$ n_p : Akkumulation $n_n = 0$
Anode (+)	n_e : Absorption $n_p = 0$ n_n : Absorption	n_e : Akkumulation $n_p = 0$ n_n : Akkumulation

Tab. 2.1: Randbedingung für die Teilchendichten von Elektronen (n_e), positiven (n_p) und negativen Ionen (n_n) an den Grenzen der Entladungsanordnung.

Die Teilchendichte der Elektronen an der Kathode ist durch die Erzeugungsrate von Sekundärelektronen bestimmt (Kap. 2.1.4). An der dielektrischen Kathode ist dabei zu beachten, dass durch die Auslösung

von Elektronen auf der dielektrischen Oberfläche eine positive Flächenladungsdichte entsteht. Die Teilchendichten negativer Ionen an der kathodischen Oberfläche bzw. positiver Ionen an der anodischen Oberfläche sind Null, da Ionen dort nicht erzeugt werden.

Elektronen, die eine metallische Anode erreichen, werden von dieser aufgenommen. Negative Ionen geben beim Aufprall auf die Anodenoberfläche ein Elektron ab, das ebenfalls von der Anode aufgenommen wird. Positive Ionen werden beim Aufprall auf eine metallische Kathode durch Rekombination mit einem Elektron aus der Elektrode neutralisiert. In allen drei Fällen kann man von einer Absorption bzw. Senke der Ladungsträger an der metallischen Elektrodenoberfläche sprechen, da die Ladungsträger nicht mehr zur Raumladungsdichte beitragen.

Ladungsträger, die die dielektrische Oberfläche erreichen, werden auf dieser als Oberflächenladung akkumuliert. Hierbei kann angenommen werden, dass sich die Ladungsträger auf dem Dielektrikum innerhalb von wenigen Millisekunden nicht bewegen [Cri98]. Eine Verminderung der Oberflächenladungsdichte kann im Rahmen dieser Annahme nur durch Akkumulation von Ladungsträgern der entgegengesetzten Polarität erfolgen.

2.1.6 Bestimmung der elektrischen Feldstärke

Die Berechnung der elektrischen Feldstärke in der Entladungsanordnung lässt sich als quasistationäres Problem behandeln, bei dem sich die elektrische Feldstärke $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ aus dem Gradienten des elektrischen Potentials $\phi(\mathbf{r}, t)$ ergibt:

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi \quad (2.14)$$

Das elektrische Potential lässt sich mit Hilfe der Poisson-Gleichung berechnen. Bei Oberflächenentladungsanordnungen sind neben den metallischen Elektroden grundsätzlich zwei Medien vorhanden, ein Gasraum und ein Dielektrikum. Für den Gasraum wird die Permittivität des Vakuums angesetzt, so dass die Poisson-Gleichung in Abhängigkeit von den Teilchendichten der geladenen Teilchen im Gasraum wie folgt angegeben werden kann:

$$\Delta \phi = -\frac{e}{\varepsilon_0} (n_p - n_e - n_n) \quad (\text{im Gasraum}) \quad (2.15)$$

Das Dielektrikum wird als ideales, raumladungsfreies Medium mit einer Permittivität $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ betrachtet. Die Poisson-Gleichung wird zur Laplace-Gleichung:

$$\Delta \phi = 0 \quad (\text{im Dielektrikum}) \quad (2.16)$$

Am Übergang zwischen den beiden Medien sind die Grenzbedingungen des elektrischen Felds zu beachten. Zum einen muss an der Grenze zwischen Gasraum (g) und Dielektrikum (d) die Tangentialkomponente der elektrischen Feldstärke stetig sein:

$$E_t^g - E_t^d = 0 \quad (\text{an der Grenze}) \quad (2.17)$$

Des Weiteren ist die Normalkomponente der dielektrischen Verschiebung $\mathbf{D} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E}$ bis auf die an der Grenze vorhandene Oberflächenladungsdichte σ stetig. Im Fall des Übergangs zwischen Gasraum und Dielektrikum bedeutet dies für die Normalkomponente der elektrischen Feldstärke:

$$E_n^g - \varepsilon_r E_n^d = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \quad (\text{an der Grenze}) \quad (2.18)$$

Die Randbedingungen an den metallischen Elektroden sind durch die jeweils anliegenden Potentiale definiert. In der Oberflächenentladungsanordnung sind zur Bestimmung des elektrischen Potentials bzw. der elektrischen Feldstärke i. Allg. weitere Randbedingungen an den offenen Grenzen der Anordnung notwendig (vgl. Abb. 3.2, S. 31). Die hierzu notwendigen Annahmen und Berechnungsmethoden werden im Abschnitt 3.3 diskutiert.

2.1.7 Berücksichtigung von Nichtgleichgewichtseffekten

In der Local Field Approximation (LFA) wird angenommen, dass die Elektronenenergieverteilung im Gleichgewicht mit der lokalen reduzierten Feldstärke ist. Abweichungen von dieser Annahme treten bei den hier betrachteten Prozessgasdrücken nur im Bereich extrem steiler Feldstärkegradienten auf, wie sie im Kathodenfallgebiet auftreten (vgl. Kap. 2.1.2).

Werden Elektronen in einem elektrischen Feld mit einer konstanten Feldstärke beschleunigt, so relaxiert die mittlere Elektronenenergie $W_e(t)$ mit der Zeit exponentiell auf den Gleichgewichtswert $W_e(\infty)$ [Bra90]:

$$W_e(t) = W_e(\infty) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right] \quad (2.19)$$

Als Relaxationszeit t_r , nach der der Gleichgewichtswert bis auf eine Abweichung von 5% erreicht ist, wird das Dreifache der Zeitkonstante τ_r definiert. Die Relaxationszeit t_r liegt in Luft bei Atmosphärendruck und Feldstärken oberhalb von 100 Td, wie sie in der Entladung i. Allg. auftreten, in der Größenordnung von 10 ps [Bra90, Eli91].

Da die mittlere Elektronenenergie näherungsweise linear von der reduzierten Feldstärke abhängt [Bra90, Eli91], wird zur Berücksichtigung von Nichtgleichgewichtseffekten im Rahmen der LFA angenommen, dass aufgrund von Relaxationsvorgängen vor der Kathode nicht die lokale reduzierte Feldstärke E/n sondern eine *fiktive Feldstärke* E^*/n auf die Elektronen wirkt. Sekundärelektronen, die sich im Abstand x vor der Kathode mit einer Driftgeschwindigkeit v_{ex} in x-Richtung von der Kathode weg bewegen, sind näherungsweise eine Zeitdauer x/v_{ex} der lokalen Feldstärke ausgesetzt. In diesem Fall kann die fiktive Feldstärke wie die Elektronenenergie (Gl. 2.19) bestimmt werden:

$$\frac{E^*}{n} = \frac{E}{n} \left[1 - \exp \left(-\frac{x}{v_{ex} \tau_r} \right) \right] \quad (2.20)$$

Unter Annahme eines Feldstärkeabfalls im Kathodenfallraum von 1000 Td auf 100 Td innerhalb von $5 \mu\text{m}$ und einer Relaxationszeit t_r von 10 ps ergibt sich der in Abbildung 2.7 angegebene Verlauf der fiktiven Feldstärke. Bis auf ein kleines Gebiet von $1 \mu\text{m}$ vor der Kathode haben die Nichtgleichgewichtseffekte einen vernachlässigbaren Einfluss auf die fiktive Feldstärke.

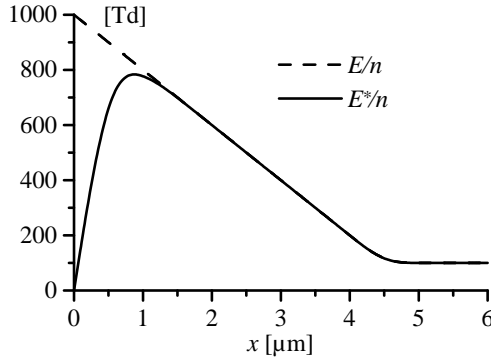


Abb. 2.7: Reduzierte Feldstärke E/n und fiktive Feldstärke E^*/n im Kathodenfallraum im Abstand x vor der Kathode.

2.2 Modellierung der plasmachemischen Vorgänge

Die in Gleichung 2.9 (S. 14) angegebenen Quellen der geladenen Teilchen berücksichtigen nur die für die Kontinuitätsgleichungen wichtige

Erhaltung von Ladungen. Nicht berücksichtigt werden dabei die Produktion verschiedener positiver oder negativer Ionen (z. B. von N_2^+ , O_2^+ bzw. O^- , O_2^- in Luft), Ionenrekombinationen und Reaktionen von Ionen mit neutralen Gasmolekeln. Zur Berechnung der chemischen Vorgänge während und nach der Entladungstätigkeit müssen darüber hinaus Dissoziationsprozesse und Reaktionen zwischen neutralen Molekeln des Prozessgases berücksichtigt werden. Die aufgeführten Reaktionen werden im Folgenden unter dem Begriff der *plasmachemischen Vorgänge* zusammengefasst. Zur ihrer Modellierung werden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt:

Nulldimensionales Modell: Die im nächsten Abschnitt dargestellten Ratengleichungssysteme in Sauerstoff und Luft beschreiben die Wechselwirkungsprozesse der Plasmakomponenten in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke und der Gastemperatur. Durch Vorgabe von zeitabhängigen Feldstärke- und Temperaturverläufen lässt sich dieses Modell direkt zur Berechnung der Vorgänge im Ozonerzeuger einsetzen, wobei alle Größen gemittelt über das Entladungsvolumen betrachtet werden. Hiermit lassen sich Einflüsse verschiedener Parameter, wie Gasdruck, Temperatur und elektrische Feldstärke, auf die Ozonerzeugung getrennt voneinander untersuchen. Aufgrund des nulldimensionalen Ansatzes ist der Rechenzeitaufwand gering, so dass sich der Einfluss zahlreicher aufeinander folgender Entladungspulse bestimmen lässt.

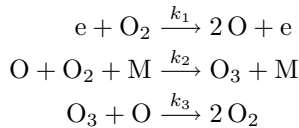
Ortsaufgelöstes Modell: Werden die mit Hilfe des Drift-Diffusions-Modells berechneten Verteilungen der Ladungsträger und der elektrischen Feldstärke als Voraussetzung bei der Lösung der Ratengleichungssysteme berücksichtigt, kann neben der zeitlichen auch die räumliche Entwicklung der Plasmakomponenten im Ozonerzeuger bestimmt werden. Werden darüber hinaus die Diffusion der plasmachemischen Komponenten und die Temperaturverteilung im Entladungsraum (Kap. 2.2.2 und 2.2.3) berücksichtigt, können die Vorgänge in einer Oberflächenentladung ohne weitere Annahmen ortsaufgelöst untersucht werden. Diese Methode ist jedoch rechenzeitaufwendig, eine Berücksichtigung aufeinander folgender Perioden der angelegten Spannung nicht praktikabel.

2.2.1 Ratengleichungssysteme

In Sauerstoff wird ein Gleichungssystem mit 92 Reaktionsgleichungen benutzt, um die Wechselwirkungen zwischen Elektronen, O_2 -Molekülen,

O-Atomen, O₃-Moleküle im Grundzustand und im angeregten Schwingungszustand, den Ionen O₂⁺, O₃⁻, O₂⁻, O⁻ und den elektronisch angeregten Molekeln O(¹D), O₂(A³Σ_u⁺), O₂(B³Σ_u⁻) zu beschreiben. In Luft werden insgesamt 119 Gleichungen verwendet, die neben den in Sauerstoff berücksichtigten Komponenten auch N₂, N, N₂⁺, den metastabil angeregten Zustand N₂(A³Σ_u⁺) und die Stickoxide N₂O, NO, N₂O₅, NO₂, NO₃ berücksichtigen (siehe Anhang).

Die verwendeten Systeme der Reaktionsgleichungen und die zugehörigen Ratenkoeffizienten sind verschiedenen Quellen entnommen und wurden erfolgreich zur Beschreibung der plasmachemischen Vorgänge bei der Ozoneerzeugung eingesetzt [Eli86, Bra90, Kos92, Low95]. Die Aufstellung der Ratengleichungssysteme zur Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Plasmabestandteile soll im Folgenden am Beispiel von drei Reaktionsgleichungen dargestellt werden:



Der Ratenkoeffizient k_1 ist von der reduzierten Feldstärke abhängig, die Koeffizienten k_2 und k_3 von der Gastemperatur. Die zeitlichen Änderungen der Teilchendichten bzw. Konzentrationen [O] und [O₃] können mit den beiden folgenden gekoppelten Differentialgleichungen bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \frac{d[O]}{dt} &= 2 k_1 [e][O_2] - k_2 [O][O_2][M] - k_3 [O_3][O] \\ \frac{d[O_3]}{dt} &= k_2 [O][O_2][M] - k_3 [O_3][O] \end{aligned}$$

Analog werden für alle betrachteten Komponenten des Plasmas unter Berücksichtigung der im Anhang aufgeführten Reaktionen Differentialgleichungen aufgestellt. Insgesamt ergibt sich jeweils ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem für Sauerstoff und Luft, mit dem die Konzentrationen der Plasmakomponenten zu jedem Zeitpunkt berechnet werden können.

2.2.2 Diffusionskoeffizient

Die neutralen Plasmakomponenten verteilen sich im Entladungsvolumen hauptsächlich aufgrund von Diffusionsvorgängen, da der Einfluss eines thermischen Auftriebs vernachlässigt werden kann [Oki99]. Bei typischen

Strömungsgeschwindigkeiten des Prozessgases im Ozonерzeuger zwischen 1 cm/s und 10 cm/s [Haa99] bewegt sich das Gas innerhalb einer Periodendauer der angelegten Wechselspannung von 10 kHz eine Strecke von 1 μm bis 10 μm und kann demnach in diesem Zeitraum als ruhend angesehen werden.

Da die Teilchenmassen der verschiedenen Plasmakomponenten in der gleichen Größenordnung liegen, unterscheiden sich ihre Diffusionskoeffizienten nicht grundlegend voneinander [D'A67]. Aus diesem Grund wird der Selbstdiffusionskoeffizient in Sauerstoff zur Berechnung der Diffusionsvorgänge herangezogen. Dieser ergibt sich in Abhängigkeit vom Gasdruck p und der Gastemperatur T wie folgt [D'A67]:

$$D = D_0 \frac{p_0}{p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,808} \quad (2.21)$$

$$D_0 = 1913,4 \text{ m}^2/\text{s} ; \quad p_0 = 1,013 \text{ bar} ; \quad T_0 = 273,15 \text{ K}$$

2.2.3 Temperaturberechnung

Die Ratenkonstanten der chemischen Reaktionsgleichungen hängen von der Temperatur ab. Zur näherungsweisen Berechnung der raum- und zeitabhängigen Gastemperatur T wird angenommen, dass die von den Ladungsträgern aufgrund ihrer Driftbewegung in das Gasvolumen eingekoppelte Leistungsdichte während der Entladungstätigkeit vollständig in Wärme umgesetzt wird. Der Druck im Gasraum wird dabei als konstant angenommen, der Einfluss von Druckwellen oder Konvektion vernachlässigt [Küc89].

In der Oberflächenentladungsanordnung wird der Wärmeleitungsprozess zwischen dem Prozessgas, der metallischen Oberflächenelektrode, dem Dielektrikum und der flächigen Gegenelektrode mit Hilfe der Wärmeleitungsgleichung beschrieben:

$$c \varrho \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(\lambda \nabla T) = p_w \quad (2.22)$$

λ ist die Wärmeleitfähigkeit, c die spezifische Wärmekapazität und ϱ die Massendichte des jeweiligen Mediums. Für Sauerstoff und Luft wird von einer konstanten molaren Wärmekapazität $C_p = 29 \text{ J}/(\text{mol K})$ und einer temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit ausgegangen, die im Bereich von 273 K bis 373 K linear von 0,024 auf 0,031 W/(mK) ansteigt [D'A67]. Die in das Gasvolumen eingekoppelte Leistungsdichte p_w bestimmt sich aus den Stromdichten \mathbf{j}_e , \mathbf{j}_p und \mathbf{j}_n der Ladungsträger und der Verteilung der elektrischen Feldstärke \mathbf{E} : $p_w = (\mathbf{j}_e + \mathbf{j}_p + \mathbf{j}_n) \cdot \mathbf{E}$.

3 Berechnungsverfahren und Randbedingungen

Um das Entladungsmodell für die Simulation von Oberflächenentladungen einsetzen zu können, sind zur Lösung der Kontinuitätsgleichungen und zur Berechnung der elektrischen Feldstärke verschiedene numerische Algorithmen erforderlich, die neben den notwendigen Randbedingungen in diesem Kapitel diskutiert werden. Darüber hinaus werden zwei Verfahren zur Berechnung des in der Anordnung fließenden Entladungsstroms vorgestellt und die Lösung des Ratengleichungssystems der plasmachemischen Vorgänge beschrieben.

3.1 Randbedingungen bei der Simulation

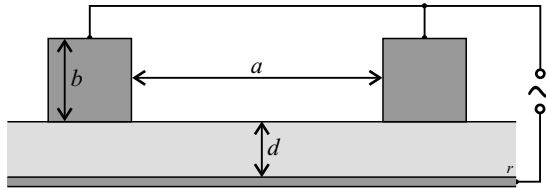
Die Randbedingungen werden u. a. durch die geometrischen Abmessungen und die Materialeigenschaften der Oberflächenentladungsanordnung bestimmt, die im Folgenden beschrieben werden. Des Weiteren wird die Symmetrie und Diskretisierung der Entladungsanordnung diskutiert.

3.1.1 Oberflächenentladungsanordnung

Die bei der Simulation angenommene Oberflächenentladungsanordnung entspricht einem Modellozonerzeuger, der im Rahmen der Arbeit [Haa99] konstruiert und experimentell untersucht worden ist. Die Anordnung besteht aus einer ca. 30 cm \times 70 cm großen dielektrischen Platte, auf deren Oberseite bis zu 20 parallele Oberflächenelektroden mit einer Länge von 65 cm angeordnet sind. Auf der Unterseite der dielektrischen Barriere befindet sich eine plane, gekühlte Gegenelektrode. Abbildung 3.1 zeigt den Bereich von zwei Oberflächenelektroden in einem zu den Oberflächenelektroden senkrechten Schnitt mit den zugehörigen Daten.

Die dielektrische Barriere hat eine Dicke von 2 mm und besteht aus Natron-Kalkglas (Fensterglas) mit einer relativen Dielektrizitätskonstanten von 8,4. Die quadratischen Oberflächenelektroden aus Silberstahl besitzen eine Kantenlänge von 3 mm und sind in einem lichten Abstand von 12 mm auf der dielektrischen Barriere angeordnet. Die für die Berechnung der Temperaturverteilung wichtigen Eigenschaften der Materialien sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Die Untersuchungen an dem Modellozonerzeuger wurden i. Allg. mit einer sinusförmigen Betriebsspannung mit einer Amplitude von 12 kV und einer Frequenz von 1 kHz durchgeführt. Diese Frequenz führt bei ei-



Relative Dielektrizitätskonstante der Barriere	ε_r	8,4
Dicke der dielektrischen Barriere	d	2 mm
Kantenlänge der quadratischen Oberflächenelektroden	b	3 mm
Lichter Abstand zwischen benachbarten Elektroden	a	12 mm

Abb. 3.1: Skizze der verwendeten Oberflächenentladungsanordnung.

ner kontinuierlichen Simulation der Entladungstätigkeit und der plasma-chemischen Vorgänge aufgrund der großen Periodendauer zu unverhältnismäßig langen Rechenzeiten (vgl. Kap. 3.4). Aus diesem Grund wird in der Simulation eine sinusförmige Betriebsspannung mit einer Frequenz von 10 kHz vorausgesetzt, die auch in kommerziellen Oberflächenozonergeneratoren zum Einsatz kommt. Unterschiede in der Entladungsentwicklung und bei der Ozonsynthese konnten bisher für Frequenzen bis etwa 20 kHz nicht festgestellt werden [Haa99, Hum98].

Als Prozessgase werden wie in den experimentellen Untersuchungen Sauerstoff und Luft bei 1,0 bar und 1,7 bar verwendet.

	Natron-Kalkglas	Silberstahl
λ [W/(m K)]	1,16	15
c [J/(kg K)]	800	500
ϱ [kg/m ³]	2480	7850

Tab. 3.1: Verwendete Werte für die Wärmeleitfähigkeit λ , die spezifische Wärmekapazität c und die Massendichte ϱ [Grö63].

3.1.2 Symmetrie der Entladungsanordnung

In der beschriebenen Oberflächenentladungsanordnung ist die Länge der Oberflächenelektroden deutlich größer als der lichte Abstand der Elektroden zueinander, so dass die Anordnung bezüglich einer Achse parallel zu den Oberflächenelektroden als symmetrisch angesehen werden kann. Die Modellierung der Oberflächenentladung kann aus diesem Grund in einer zweidimensionalen Ebene senkrecht zu den Oberflächenelektroden

durchgeführt werden. Hierbei wird vorausgesetzt, dass sich die Oberflächenentladungen, wie bei negativer Impulsspannung experimentell gefunden, homogen entlang der Elektroden verteilen. Bei positiver Impulsspannung werden jedoch Kanäle auf dem Dielektrikum gefunden (Abb. 1.2, S. 4), die nur im Mittel zu einer homogenen Bedeckung des Dielektrikums mit Entladungen führen. Jedoch lässt sich auch in diesem Fall aus folgenden Gründen eine zweidimensionale Modellierung einsetzen:

- Die Simulationsergebnisse beschreiben näherungsweise die Entladungsvorgänge in der Mitte eines Kanals auf der dielektrischen Oberfläche. Auf der Basis von experimentell ermittelten Verteilungen der Entladungskanäle auf dem Dielektrikum lassen sich die Simulationsergebnisse entsprechend interpretieren.
- Ergebnisse von Modellierungsarbeiten ähnlicher Entladungstypen zeigen, dass die Entladungsentwicklung auch bei einer Reduktion der räumlichen Dimensionen in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen berechnet werden kann. Z. B. wurde das dreidimensionale Problem einer Koronaentladung eindimensional modelliert, wobei die typische gepulste Stromform in Übereinstimmung mit Messergebnissen gefunden werden konnte [Mor97a]. Auch im Fall der koplanaren Entladung konnte mit Hilfe einer zweidimensionalen Simulation eine Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen erzielt werden [Gib00a].

3.1.3 Diskretisierungsgitter

Aufgrund gleicher Randbedingungen sind Oberflächenentladungen, die von verschiedenen Elektroden ausgehen, im Rahmen der Simulation identisch. Jeweils in der Mitte der Elektroden und der Elektrodenzwischenräume liegen aus diesem Grund spiegelsymmetrische Randbedingungen vor, so dass die Simulation, insbesondere die Feldberechnung, nur im Bereich zwischen diesen beiden Grenzen, im sog. *Simulationsbereich* (Abb. 3.2), durchgeführt werden muss. Es wird nur die Oberflächenentladung betrachtet, die sich auf einer Seite einer einzelnen Elektrode entwickelt. Der Einfluss der weiteren Elektroden und -entladungen auf die Feldverteilung wird durch die Randbedingungen berücksichtigt.

Im Simulationsbereich wird ein Koordinatensystem eingeführt, dessen Ursprung im *Triple-Junction-Punkt* liegt, an dem die Elektrode, das Dielektrikum und der Gasraum aneinander grenzen. Die

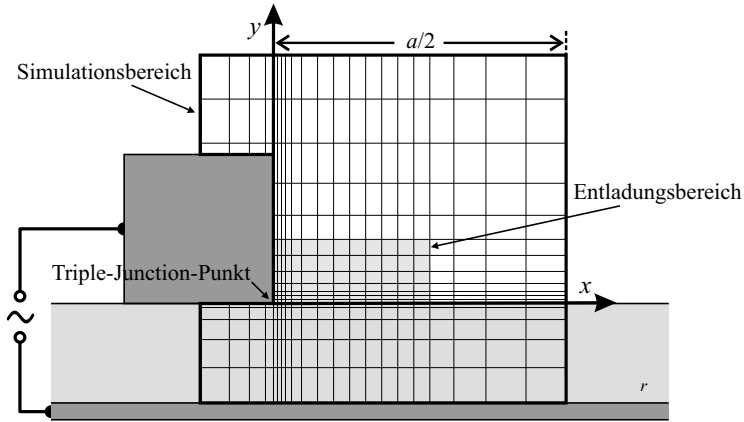


Abb. 3.2: Diskretisierung des Simulationsbereichs in der Umgebung einer Oberflächenelektrode (vgl. Abb. 3.1), der Entladungsbereich ist grauschattiert.

x-Achse verläuft entlang der dielektrischen Oberfläche, die y-Achse entlang einer Seitenfläche der Oberflächenelektrode senkrecht zur dielektrischen Oberfläche (Abb. 3.2).

Aufgrund der Feldstärkeverhältnisse können sich Oberflächenentladungen nur in einem kleinen Raumbereich oberhalb der Dielektrikums-oberfläche ausbreiten. Die y-Ausdehnung bzw. Höhe dieses Raumbereichs, der im Folgenden als *Entladungsbereich* bezeichnet wird, konnte in Voruntersuchungen auf maximal $200\ \mu\text{m}$ festgelegt werden [Gib00b]. Die Länge des Entladungsbereichs wächst mit der angelegten Spannung und kann maximal den halben Elektrodenabstand erreichen.

Die Kontinuitätsgleichungen werden ausschließlich im Entladungsbereich gelöst, da nur dort die Ladungsträgerdichten ungleich Null sind. Hierzu wird in diesem Bereich ein strukturiertes, zweidimensionales Gitter mit rechteckigen Gitterzellen und einer Gitterzellengröße von $4\ \mu\text{m}$ bis $8\ \mu\text{m}$ eingeführt (Abb. 3.2). Um mögliche Elektrodenfälle auflösen zu können, wird die Gitterzellengröße in den Bereichen vor den Oberflächen auf $1\ \mu\text{m}$ bis $2\ \mu\text{m}$ verkleinert.

Zur Berechnung des elektrischen Potentials bzw. der elektrischen Feldstärke im Entladungsbereich bieten sich im Wesentlichen zwei Möglichkeiten an: die *Ersatzladungsmethode* und die *Methode der finiten Differenzen* (Kap. 3.3). Während mit der Ersatzladungsmethode die elektrische Feldstärke direkt an den Gitterpunkten im Entladungsbereich berechnet werden kann, ist für die Methode der finiten Differenzen auf-

grund der benötigten Randbedingungen eine Erweiterung des Gitters notwendig. Hierzu wird das Gitter im Simulationsbereich bis zu den spiegelsymmetrischen Grenzen links und rechts, der metallischen Gegenelektrode unten und einer hinreichend weit entfernten Grenze oben fortgeführt, wobei die Gitterzellengröße bis auf $50\,\mu\text{m}$ vergrößert wird (Abb. 3.2). Näheres zu den gewählten Randbedingungen des Potentials wird im Zusammenhang mit der Methode der finiten Differenzen im Abschnitt 3.3.2 erläutert.

3.2 Lösung der Kontinuitätsgleichungen

Das im Abschnitt 2.1.2 vorgestellte Modell der Entladung beinhaltet für jede Sorte von geladenen Teilchen (Elektronen, positive und negative Ionen) eine Kontinuitätsgleichung, die im eindimensionalen Fall unter Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten D die folgende Form annimmt (vgl. Gl. 2.8, S. 14):

$$\frac{\partial}{\partial t} n(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} (n(x, t) v(x, t)) - D \frac{\partial^2}{\partial x^2} n(x, t) = S(x, t) \quad (3.1)$$

$n(x, t)$ stellt hierbei die von Zeit t und Ort x abhängige Teilchendichte, $v(x, t)$ die Driftgeschwindigkeit und $S(x, t)$ den Quellterm der Teilchen dar.

Bei der Lösung der Kontinuitätsgleichungen müssen die berechneten Teilchendichten physikalisch sinnvoll, d. h. positiv sein und dürfen gleichzeitig nicht durch numerische Diffusion verfälscht werden. Die numerische Diffusion ist eine Eigenschaft numerischer Algorithmen, die wie eine physikalische Diffusion zur Verringerung von Gradienten der Teilchendichten führt. Da insbesondere im Fall der Elektronenbewegung die physikalische Diffusion vernachlässigbar ist und infolgedessen in der Entladung steile Gradienten der Ladungsträgerdichten auftreten, darf die numerische Diffusion bei der Lösung der Kontinuitätsgleichungen nur einen geringen Einfluss haben. Aus diesem Grund sind Algorithmen niedriger Ordnung, wie z. B. der Donar-Cell-Algorithmus [Pre92], und i. Allg. auch kommerzielle Gleichungslöser, die zur Simulation von Gasströmungen konzipiert wurden, für die Simulation der hier betrachteten Entladungsvorgänge nicht geeignet. Algorithmen hoher Ordnung, z. B. der Lax-Wendroff-Algorithmus [Pre92], sind ebenfalls ungeeignet, da sie bei hohen Gradienten zu Oszillationen und negativen Teilchendichten führen [Boo75].

Abhilfe schaffen *Flux-Corrected-Transport*-Algorithmen, kurz FCT-Algorithmen, die erstmalig von Boris und Book [Bor73] vorgeschlagen wurden und eine geringe numerische Diffusion ohne das Phänomen von Oszillationen, d. h. zusätzlichen Extrema in der Dichteverteilung, verbinden. Allgemein lässt sich die Anwendung eines FCT-Algorithmus in jedem Zeitschritt mit dem folgenden Schema beschreiben [Zal79]:

1. Berechnung der Teilchenbewegung mit einem Algorithmus niedriger Ordnung, so dass keine negativen Teilchendichten und keine zusätzlichen Extrema auftreten.
2. Berechnung der Teilchenbewegung mit einem Algorithmus hoher Ordnung, der ein Ergebnis mit geringer numerischer Diffusion liefert.
3. Bestimmung der sog. antidiffusiven Flüsse, die die Lösung der niedrigen Ordnung in die Lösung der hohen Ordnung überführen.
4. Korrektur der antidiffusiven Flüsse, so dass bei minimaler numerischer Diffusion keine Extrema bzw. Oszillationen erzeugt werden.
5. Anwendung der korrigierten, antidiffusiven Flüsse zur Berechnung der endgültigen Lösung.

Der vierte Schritt, die Korrektur oder Begrenzung der antidiffusiven Flüsse, stellt den entscheidenden Schritt eines FCT-Algorithmus dar. Hiermit ist es möglich, die Vorteile verschiedener Algorithmen miteinander zu kombinieren. In dieser Arbeit wird der *Phoenical LPE*¹-*SHASTA*²-Algorithmus verwendet, der sich durch geringe Phasenfehler auszeichnet. Dieser Algorithmus ist im Detail in [Mor84] und [Mor85] beschrieben und dort für die Anwendung auf einem Gitter mit variablen Gitterzellenabständen erweitert worden.

Für die Stabilität des Algorithmus muss das folgende Zeitschrittkriterium erfüllt sein, das bei vorgegebenem Gitterzellenabstand Δx und bekannter Driftgeschwindigkeit v eine Einschränkung für den Berechnungszeitschritt Δt bedeutet:

$$\Delta t \leq \frac{\Delta x}{2|v|} \quad (3.2)$$

Der eindimensionale FCT-Algorithmus wird mit Hilfe der time-splitting-Methode [Pre92] zur Lösung der Kontinuitätsgleichungen im zweidimensionalen Entladungsbereich (Abb. 3.2, S. 31) eingesetzt.

¹low phase error

²sharp and smooth transport algorithm

3.3 Berechnung der elektrischen Feldstärke

Bei der Auswahl von Methoden zur Bestimmung der elektrischen Feldstärke in der Oberflächenentladungsanordnung sind folgende Punkte zu beachten:

- Am linken und rechten Rand des Diskretisierungsgitters (Abb. 3.2, S. 31) können spiegelsymmetrische Randbedingungen angenommen werden, wobei am oberen Rand die Randbedingungen nicht festgelegt sind.
- Da die Bestimmung der Feldverteilung in jedem Zeitschritt erfolgen muss (vgl. Kap. 3.4), ist die erforderliche Rechenzeit ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl der Feldberechnungsmethode.

Diese Aspekte werden in unterschiedlicher Weise von der Ersatzladungsmethode und der Methode der finiten Differenzen erfüllt.

3.3.1 Ersatzladungsmethode

Beim Ersatzladungsverfahren wird eine endliche Zahl von Ladungen, sog. *Ersatzladungen*, so im Raum angeordnet und in ihrer Größe variiert, dass eine vorgegebene Potentialverteilung angenähert wird. Im Fall der Oberflächenentladungsanordnung wird die metallische Oberflächelektrode durch N Ersatzladungen Q_l ersetzt, die im Inneren der Elektrode angeordnet sind (Abb. 3.3). Die Potentiale der einzelnen Ladungen überlagern sich linear, so dass sich das Potential ϕ_k am Punkt P_k wie folgt berechnet:

$$\phi_k = \sum_{l=1}^N p_{kl} Q_l \quad (3.3)$$

Die *Potentialkoeffizienten* p_{kl} sind Funktionen der Abstände $r_{kl} = |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|$ zwischen dem Punkt P_k und der Ersatzladung Q_l und sind für die Lösung im 2-dimensionalen (2-D) bzw. 3-dimensionalen (3-D) Raum, der bis auf die Ladungen Q_l leer ist, wie folgt definiert [Zho93]:

$$\begin{array}{ll} \text{2-D:} & p_{kl} = \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \ln \frac{1}{r_{kl}} \\ \text{3-D:} & p_{kl} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{kl}} \end{array} \quad (3.4)$$

Die Ladungen Q_l werden bei vorgegebenen Positionen der Ersatzladungen durch die Lösung der Gleichung 3.3 für $k=1 \dots N$ bestimmt, wobei die Potentiale ϕ_k an den Orten P_k bekannt sein müssen. Im vorliegenden Fall liegen die Punkte P_k auf dem Rand der Oberflächelektrode mit

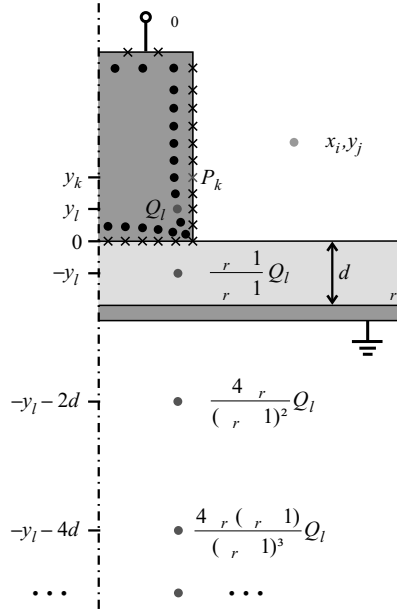


Abb. 3.3: Anordnung der Ersatzladungen Q_l , der Punkte P_k auf dem Rand der Elektrode und der Spiegelladungen am Beispiel einer einzelnen Ersatzladung.

dem Potential ϕ_0 , so dass $\phi_k = \phi_0$ für alle k gilt (Abb. 3.3). Insgesamt ergibt sich das folgende Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} p_{11} & \cdots & p_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ p_{N1} & \cdots & p_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_1 \\ \vdots \\ Q_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_0 \\ \vdots \\ \phi_0 \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Durch Lösung dieses Gleichungssystems erhält man die Ersatzladungen Q_l , mit denen sich das elektrische Potential außerhalb der quadratischen Elektrode unter der Annahme eines leeren Raums näherungsweise berechnen lässt. Der Einfluss des Dielektrikums und der metallischen Gegenelektrode auf die Potentialverteilung kann mit Hilfe von Spiegelladungen beschrieben werden. Bei einer relativen Dielektrizitätskonstanten ε_r und einer Dicke d des Dielektrikums gilt für den Potentialkoeffizienten p_{kl} zwischen der Ersatzladung Q_l am Ort $\mathbf{r}_l = (x_l, y_l)$ und dem Punkt

$P_k = (x_k, y_k)$ die folgende Bestimmungsgleichung [Sch91] (vgl. Abb. 3.3):

$$\begin{aligned}
 p_{kl} = p(x_k, x_l, y_k, y_l) = & \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \left[\ln \frac{1}{\sqrt{(x_k - x_l)^2 + (y_k - y_l)^2}} \right. \\
 & - \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 1} \ln \frac{1}{\sqrt{(x_k - x_l)^2 + (y_k + y_l)^2}} \\
 & \left. - \frac{4\epsilon_r}{(\epsilon_r + 1)^2} \sum_{m=1}^{\infty} \left(-\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 1} \right)^{m-1} \ln \frac{1}{\sqrt{(x_k - x_l)^2 + (y_k + y_l + 2dm)^2}} \right] \quad (3.6)
 \end{aligned}$$

Hierbei beschreibt der erste Term, der mit dem Potentialkoeffizienten im leeren Raum nach Gleichung 3.4 übereinstimmt, den direkten Einfluss der Ladung Q_l auf das Potential ϕ_k am Punkt P_k . Der zweite Term berücksichtigt eine Spiegelladung im Dielektrikum, die bei einem unendlich in den negativen y-Halbraum ausgedehnten Dielektrikum die Wirkung einer Polarisierung beschreiben würde. Da das Dielektrikum in dem vorliegenden Fall nur eine endliche Dicke d besitzt und von der geerdeten Gegenelektrode begrenzt wird, müssen zur Einhaltung der Grenzbedingungen der elektrischen Feldgrößen an den beiden Mediengrenzen (siehe Kap. 2.1.6) theoretisch unendlich viele Spiegelladungen berücksichtigt werden, die im dritten Term, dem Summenterm in Gleichung 3.6, zusammengefasst sind. Bei der programmtechnischen Realisierung wird die Anzahl der Spiegelladungen so hoch gewählt, dass der Einfluss weiterer Spiegelladungen vernachlässigbar klein ist.

Mit diesen Potentialkoeffizienten ist die Berechnung der Potential- und Feldverteilung in der Oberflächenentladungsanordnung ohne Berücksichtigung von Raumladungen möglich. Eine während der Entladungstätigkeit im Entladungsbereich vorhandene Raumladungsverteilung $\rho(x, y)$ wird bei der Bestimmung der Ersatzladungen durch die Einführung eines zusätzlichen Terms in Gleichung 3.3 berücksichtigt. Hierbei werden die in Gleichung 3.6 eingeführten Potentialkoeffizienten nicht nur für die Ersatzladungen sondern auch für die Raumladungsdichte benutzt, so dass für das Potential ϕ_k am Punkt P_k gilt:

$$\begin{aligned}
 \phi_k = & \sum_{l=1}^N p_{kl} Q_l + \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} p_{kij} \rho(x_i, y_j) \Delta x_i \Delta y_j \quad (3.7) \\
 p_{kij} = & p(x_k, x_i, y_k, y_j)
 \end{aligned}$$

Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Raumladungsdichte im Raumbe-
reich $x_1 \dots x_{N_x}$ und $y_1 \dots y_{N_y}$ diskretisiert ist, wobei $\Delta x_i \Delta y_i$ den Flächen-

inhalt der Gitterzelle (i, j) darstellt. Eine auf dem Dielektrikum vorhandene Flächenladungsdichte wird in diesem Zusammenhang ebenfalls wie eine Raumladiumsdichte behandelt. Durch Lösung der Gleichungen 3.7 für $k = 1 \dots N$ mit $\phi_k = \phi_0$ für alle k lassen sich die Ersatzladungen und somit das Potential und die elektrische Feldstärke in Abhängigkeit der Raumladiumsdichte bestimmen.

In Abbildung 3.3 sind neben den Spiegelladungen auch die Positionen der Ersatzladungen Q_l und der Punkte P_k auf dem Rand der Elektrodenoberfläche für eine Hälfte des Elektrodenquerschnitts angedeutet. Bei der Anwendung der Ersatzladungsmethode sind in einer Elektrodenhälfte $N = 82$ Ersatzladungen angeordnet, wobei der Einfluss der zweiten Elektrodenhälfte, der benachbarten Elektroden und der Raumladiumsdichten in den entsprechenden Entladungsbereichen durch Ausnutzung der Symmetrieverhältnisse berücksichtigt wird.

Die Ersatzladungsmethode ermöglicht die Berechnung der elektrischen Feldgrößen bei gegebenem Potential der Elektrodenoberfläche ohne Angabe von Randbedingungen. Jedoch benötigt diese Methode einen hohen Rechenaufwand, da in jedem Zeitschritt das Gleichungssystem 3.5 gelöst werden muss. Darüber hinaus muss zur Bestimmung des Potentials bzw. der elektrischen Feldstärke für jeden Punkt im Entladungsgebiet über alle Ersatzladungen und die Raumladiumsdichte unter Berücksichtigung der Potentialkoeffizienten integriert werden. Aus diesen Gründen wird die Ersatzladungsmethode nur zur Bestimmung der Potentialverteilung am oberen Rand des in Abbildung 3.2 dargestellten Gitters (Kap. 3.3.2) und zur Berechnung des Entladungsstroms (Kap. 3.5.1) verwendet.

Eine effektivere Bestimmung der Verteilung des elektrischen Potentials innerhalb des Simulationsbereichs ermöglicht bei bekannten Randbedingungen die Methode der finiten Differenzen, die im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

3.3.2 Methode der finiten Differenzen

Beim finiten Differenzenverfahren wird das Potential $\phi(x, y)$ in eine Taylorreihe entwickelt, die nach der zweiten Ordnung abgebrochen wird [Str93, Zho93]. Diese Entwicklung wird im Folgenden für die Potentialberechnung an der Grenze zwischen Gasraum und Dielektrikum unter Berücksichtigung einer Flächenladungsdichte angewandt (Abb. 3.4). An der Mediengrenze werden fünf kreuzförmig angeordnete Punkte $P_0 = (0, 0)$, $P_1 = (h, 0)$, $P_2 = (0, h)$, $P_3 = (-h, 0)$ und $P_4 = (0, -h)$ im

Abstand h voneinander betrachtet. Dabei gelten die folgenden Randbedingungen für das Potential bzw. die elektrischen Feldgrößen:

1. Stetigkeit des Potentials:

$$\phi_{0a} = \phi_{0b} = \phi_0 \quad \phi_{1a} = \phi_{1b} = \phi_1 \quad \phi_{3a} = \phi_{3b} = \phi_3, \quad (3.8)$$

2. Stetigkeit der Tangentialkomponente der elektrischen Feldstärke $E_x = \partial\phi/\partial x$ (vgl. Gl. 2.17, S. 23):

$$\left. \frac{\partial\phi}{\partial x} \right|_{0a} = \left. \frac{\partial\phi}{\partial x} \right|_{0b} = \left. \frac{\partial\phi}{\partial x} \right|_0, \quad (3.9)$$

3. Unstetigkeit der Normalkomponente der dielektrischen Verschiebung $D_y = \varepsilon \partial\phi/\partial y$ aufgrund einer Oberflächenladungsdichte σ_0 (vgl. Gl. 2.18, S. 23):

$$\varepsilon_b \left. \frac{\partial\phi}{\partial y} \right|_{0b} - \varepsilon_a \left. \frac{\partial\phi}{\partial y} \right|_{0a} = \sigma_0. \quad (3.10)$$

Die Indizes a und b bezeichnen jeweils die entsprechenden Größen in einem infinitesimal kleinen Abstand von der Grenzschicht in dem jeweiligen Medium. Für die Potentiale an den Punkten $P_1 \dots P_4$ lassen sich

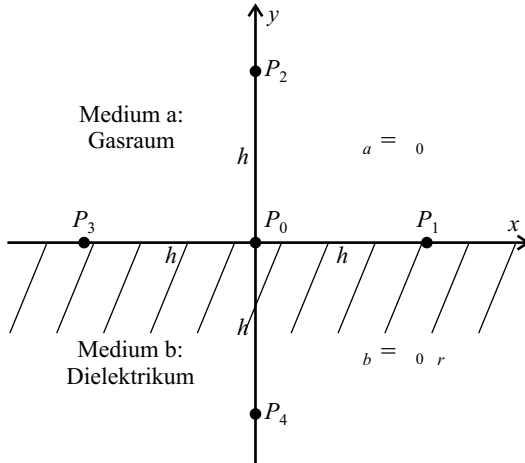


Abb. 3.4: Anordnung der Punkte im Koordinatensystem zur Herleitung der Viereckformel.

in Abhängigkeit des Potentials am Punkt P_0 die folgenden Näherungsformeln angeben:

$$\begin{aligned}
 \phi_{1a} &= \phi_{0a} + h \left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_{0a} + \frac{h^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right|_{0a} & \phi_{1b} &= \phi_{0b} + h \left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_{0b} + \frac{h^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right|_{0b} \\
 \phi_{3a} &= \phi_{0a} - h \left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_{0a} + \frac{h^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right|_{0a} & \phi_{3b} &= \phi_{0b} - h \left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_{0b} + \frac{h^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right|_{0b} \\
 \phi_2 &= \phi_{0a} + h \left. \frac{\partial \phi}{\partial y} \right|_{0a} + \frac{h^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right|_{0a} & \phi_4 &= \phi_{0b} - h \underbrace{\left. \frac{\partial \phi}{\partial y} \right|_{0b}}_{\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_b} \left. \frac{\partial \phi}{\partial y} \right|_{0a}} + \frac{h^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right|_{0b}
 \end{aligned}$$

Durch geschickte Wahl einer Linearkombination der verschiedenen Potentiale lässt sich bei Anwendung der Randbedingungen (Gl. 3.8 – 3.10) eine Bestimmungsgleichung für das Potential ϕ_0 finden, in der sich die in h linearen Terme gegenseitig aufheben. Die Terme zweiter Ordnung fallen aufgrund der nicht vorhandenen Raumladungsdichte im Punkte P_0 ebenfalls weg:

$$\begin{aligned}
 &(\varepsilon_a + \varepsilon_b)\phi_1 + (\varepsilon_a + \varepsilon_b)\phi_3 + 2\varepsilon_a\phi_2 + 2\varepsilon_b\phi_4 \\
 &= \varepsilon_a\phi_{1a} + \varepsilon_b\phi_{1b} + \varepsilon_a\phi_{3a} + \varepsilon_b\phi_{3b} + 2\varepsilon_a\phi_2 + 2\varepsilon_b\phi_4 \\
 &= 4\phi_0(\varepsilon_a + \varepsilon_b) + h^2 \left[\underbrace{\varepsilon_a \left(\left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right|_{0a} + \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right|_{0a} \right)}_{\Delta \phi|_{0a} = 0} + \underbrace{\varepsilon_b \left(\left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right|_{0b} + \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right|_{0b} \right)}_{\Delta \phi|_{0b} = 0} \right] + 2\sigma_0 h
 \end{aligned}$$

Hieraus folgt die Bestimmungsgleichung für das Potential ϕ_0 am Punkt P_0 in Abhängigkeit der Potentiale an den Punkten $P_1 \dots P_4$ und der Oberflächenladungsdichte σ_0 :

$$\phi_0 = \frac{1}{4} \left[\phi_1 + \phi_3 + \frac{2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b} (\varepsilon_a\phi_2 + \varepsilon_b\phi_4) \right] + \frac{\sigma_0 h}{2(\varepsilon_a + \varepsilon_b)} \quad (3.11)$$

Analog lässt sich für das Potential ϕ_0 in einem homogenen, raumladungsbehafteten Medium mit Dielektrizitätskonstante ε die folgende Gleichung herleiten [Zho93]:

$$\phi_0 = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \phi_i + \frac{\rho_0 h^2}{4\varepsilon} \quad (3.12)$$

Das Potential am Punkt P_0 ergibt sich aus dem Mittelwert der Potentialwerte an den umliegenden Punkten und der Raumladungsdichte

ρ_0 am Punkt P_0 . Da die dritte Ordnung der Taylorreihe wie die erste verschwindet [Str93], erfüllen die auch als *Viereckformeln* bezeichneten Gleichungen 3.11 und 3.12 die Entwicklung des Potentials bis zur dritten Ordnung. Auf ähnliche Weise lassen sich auch bei unterschiedlichen Abständen der Punkte Viereckformeln für die Bestimmung des Potentials herleiten [Str93, Zho93].

Durch iterative Anwendung der entsprechenden Viereckformeln lässt sich das Potential im zweidimensionalen Simulationsbereich der Oberflächenentladungsanordnung an den Gitterpunkten des in Abbildung 3.2 (S. 31) dargestellten Diskretisierungsgitters bestimmen. Die Randbedingungen werden dabei wie folgt festgelegt:

Das Potential der flächigen Gegenelektrode wird zu Null gewählt, das Potential der Oberflächenelektrode entspricht der angelegten Spannung (Dirichlet-Randbedingung). Die obere Berandung des Simulationsbereichs (Abb. 3.2, S. 31) wird so weit von der Entladung entfernt gewählt, dass die Ladungsverteilung im Entladungsraum einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Potential am oberen Rand hat. Das Randpotential wird einmalig mit Hilfe der Ersatzladungsmethode bestimmt und ist bei Änderung der angelegten Spannung proportional zum Potential der Oberflächenelektrode. An den verbleibenden seitlichen Grenzen werden spiegelsymmetrische Randbedingungen benutzt, d. h. die Normalableitung des Potentials verschwindet dort (Neumann-Randbedingung).

In jedem Iterationsschritt werden die Viereckformeln auf alle Punkte im Gitter zeilenweise angewandt. Hierbei werden die im gleichen Iterationsschritt aktualisierten Potentialwerte benachbarter Punkte sofort verwendet (Gl. 3.13). Die Iterationen werden so lange durchgeführt, bis die maximale Änderung des Potentials einen Grenzwert unterschreitet. Zur schnelleren Konvergenz wird das *SOR-Iterationsverfahren*³ angewandt, bei dem das Potential $\phi_{i,j}^k$ in der k -ten Iteration wie folgt berechnet wird [Zho93]:

$$\phi_{i,j}^k = \phi_{i,j}^{k-1} + \alpha_{\text{SOR}} R_{i,j} \quad (3.13)$$

$$R_{i,j} = \frac{1}{4}(\phi_{i+1,j}^{k-1} + \phi_{i,j+1}^{k-1} + \phi_{i-1,j}^k + \phi_{i,j-1}^k + \frac{\rho_{i,j} h^2}{\epsilon}) - \phi_{i,j}^{k-1}$$

Für einen Relaxationsfaktor $\alpha_{\text{SOR}} = 1$ geht das SOR-Verfahren in das Gauss-Seidel-Iterationsverfahren über [Zho93]. Für $1 < \alpha_{\text{SOR}} < 2$ konvergiert das Verfahren wesentlich schneller, wobei die beste Wahl des Relaxationsfaktors stark von der Anordnung und dem gewählten Gitter abhängt.

³successive overrelaxation

3.4 Zeitschrittsteuerung

Bei der numerischen Simulation der Entladungsentwicklung sind zwei verschiedene Kriterien zur Bestimmung des möglichen Zeitschritts zu beachten. Zum einen muss für eine stabile Lösung der Kontinuitätsgleichung mit Hilfe des FCT-Algorithmus das in Gleichung 3.2 (S. 33) angegebene Kriterium erfüllt sein:

$$\Delta t \leq \frac{\Delta x}{2|v|}$$

Bei einem minimalen Gitterzellenabstand Δx von $1\text{ }\mu\text{m}$, einer Elektronendriftgeschwindigkeit v von etwa $8 \cdot 10^7\text{ cm/s}$ in Luft bei einer angenommenen Feldstärke von 1000 Td im Kathodenfallraum ergibt dieses Kriterium einen maximalen Zeitschritt Δt von ca. $0,6\text{ ps}$.

Zum anderen muss bei der Bestimmung der Feldstärke ein Zeitschrittkriterium eingehalten werden. Die Gesamtstromdichte \mathbf{j}_g im Plasma setzt sich zusammen aus der Verschiebestromdichte und den Stromdichten der Ladungsträger:

$$\mathbf{j}_g = \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mathbf{j}_e + \mathbf{j}_p + \mathbf{j}_n \quad (3.14)$$

Die Stromdichten sind in einer stoßdominierten Entladung proportional zur elektrischen Feldstärke \mathbf{E} , wobei die Proportionalitätsfaktoren, die Beweglichkeiten μ , als feldunabhängig angesehen werden:

$$\mathbf{j}_g = \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + e(n_e\mu_e + n_p\mu_p + n_n\mu_n)\mathbf{E} \quad (3.15)$$

Hierbei handelt es sich um eine Differentialgleichung zur Bestimmung der elektrischen Feldstärke in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichten. Die Zeitkonstante dieser Gleichung ist die *Maxwell-Relaxationszeit* [Boe97]:

$$\tau_M = \frac{\varepsilon_0}{e(n_e\mu_e + n_p\mu_p + n_n\mu_n)} \quad (3.16)$$

Der Zeitschritt, mit dem die elektrische Feldstärke berechnet wird, muss kleiner als die Maxwell-Relaxationszeit sein, die bei einer Elektronendichte von 10^{15} cm^{-3} und einer Elektronenbeweglichkeit von $530\text{ cm}^2/(\text{Vs})$ in Luft bei einer Feldstärke von 1000 Td einen Wert von 1 ps annimmt.

Die aus beiden Zeitschrittkriterien gewonnen Zeitschritte sind somit in der Größenordnung von einer Picosekunde. Die Zeitdauer von Entladungsphänomenen liegt im Nanosekunden-Bereich, die für

die Ozonerzeugung relevanten Reaktionen haben Zeitkonstanten im Mikrosekunden-Bereich und die Periodendauer der angelegten Spannung kann bis in den Millisekunden-Bereich reichen. Um während einer gesamten Periode der angelegten Spannung eine kontinuierliche Simulation des Entladungs- und Ozonerzeugungsvorgangs durchführen zu können, sind bis zu 10^9 Zeitschritte notwendig, was einer Rechenzeit von mehreren Wochen mit einer handelsüblichen Workstation entspricht.

3.5 Berechnung des externen Stroms

Der elektrische Strom, der im äußeren Stromkreis einer Entladungsanordnung während der Entladungstätigkeit fließt, stellt einen der wichtigsten Parameter beim Vergleich von Berechnung und Experiment dar. Zur Bestimmung des externen Stroms werden zur gegenseitigen Verifikation zwei grundsätzlich unterschiedliche Methoden verwendet. Beide Methoden gehen von einer Entladungsanordnung aus, die an einer starren Spannungsquelle angeschlossen ist, d. h. die Entladungsentwicklung hat keinen Einfluss auf die Potentiale der metallischen Elektroden.

3.5.1 Stromberechnung mit der Ersatzladungsmethode

Der Gesamtstrom I_g , der in der Zuleitung der Elektrode bei geerdeter Gegenelektrode fließt, setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Dies ist zum einen ein Leitungsstrom I_l , der durch die Stromdichte \mathbf{j} derjenigen Ladungsträger entsteht, die die Elektrode aufgrund von Sekundäremissionsprozessen verlassen oder von ihr aufgenommen werden. Der zweite Anteil, der induzierte Strom I_i , beschreibt die Ladungsänderung der Elektrode, die zur Aufrechterhaltung eines konstanten Elektrodenpotentials bei Änderung der Raumladungsverteilung $\rho(x, y)$ in der Entladungsanordnung nötig ist. Dieser Strom wird mit Hilfe des Gaußschen Satzes berechnet, so dass insgesamt gilt:

$$I_g = I_l + I_i = \int_A \mathbf{j} \cdot d\mathbf{A} + \frac{d}{dt} \int_A \mathbf{D} \cdot d\mathbf{A} \quad (3.17)$$

A ist hierbei die Oberfläche der Elektrode.

Im Rahmen der numerischen Simulation lässt sich der Leitungsstrom I_l aus der Änderung der im Entladungsvolumen vorhandenen Ladungen zu zwei Zeitpunkten t_n und $t_{n+1} = t_n + \Delta t$ bestimmen (vgl. Gl. 3.7, S. 36):

$$I_l = -\frac{1}{\Delta t} \sum_{i=1}^{Nx} \sum_{j=1}^{Ny} (\rho^{n+1}(x_i, y_j) - \rho^n(x_i, y_j)) \Delta x_i \Delta y_j \quad (3.18)$$

Eine auf dem Dielektrikum vorhandene Oberflächenladungsdichte wird in diesem Zusammenhang wie eine Raumladungsdichte behandelt.

Der influenzierte Strom I_i lässt sich mit Hilfe der Ersatzladungsmethode berechnen, bei dessen Einsatz die Elektrode durch diskrete Punktladungen Q_l ersetzt wird (Kap. 3.3.1). Die Summe der Ersatzladungen stellt die Gesamtladung der Elektrode dar, die Änderung der Gesamtladung den influenzierten Strom I_i :

$$I_i = \frac{1}{\Delta t} \sum_{l=1}^N (Q_l^{n+1} - Q_l^n) \quad (3.19)$$

Im Fall eines veränderlichen Elektrodenpotentials beinhaltet dieser Term auch den Verschiebestromanteil aufgrund der jeweils in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials bestimmten Ersatzladungen.

3.5.2 Stromberechnung mit der Sato-Gleichung

Die *Sato-Gleichung* [Sat80, Mor99] lässt sich aus der Energieerhaltungsgleichung ableiten und hat bei Vernachlässigung des Diffusionsstroms für eine Entladungsanordnung mit einer Kapazität C und einer anliegenden Spannung $U(t)$ die folgende Form [Mor99]:

$$I_g = e \int_V (n_p \mathbf{v}_p - n_e \mathbf{v}_e - n_n \mathbf{v}_n) \frac{\mathbf{E}_L}{U} dV + C \frac{\partial U}{\partial t} \quad (3.20)$$

Demnach bestimmt sich der externe Gesamtstrom I_g aus der Stromdichte der Ladungsträger $\mathbf{j} = e(n_p \mathbf{v}_p - n_e \mathbf{v}_e - n_n \mathbf{v}_n)$, die mit der Verteilung des Laplace-Feldes \mathbf{E}_L der Anordnung gewichtet wird. Das Laplace-Feld stellt die Feldverteilung in der Entladungsanordnung ohne Einfluss freier Ladungen dar, so dass der Quotient \mathbf{E}_L/U nur von der Geometrie der Anordnung abhängt und einmalig für eine beliebige Spannung U bestimmt wird. Zu dem Strom der Ladungsträger, dem eigentlichen Entladungsstrom, kommt der kapazitive Verschiebestrom.

3.6 Berechnung plasmachemischer Vorgänge

Das System der plasmachemischen Ratengleichungen stellt ein Differentialgleichungssystem dar, bei dem sich die Zeitkonstanten, mit denen sich die Variablen (hier die Teilchendichten der plasmachemischen Komponenten) ändern, um mehrere Größenordnungen voneinander unterscheiden. Während z. B. Elektronenstoßprozesse im ns-Bereich ablaufen, liegt

die Zeitkonstante der Ozonbildungsreaktion im Bereich von μs . Das Differentialgleichungssystem wird deshalb als steif bezeichnet.

Bei der numerischen Lösung mit einem expliziten Algorithmus kann es bei einer ungeeigneten Wahl der Zeitschritte zu Instabilitäten der Lösung kommen. Umgangen wird diese Problematik i. Allg. durch die Benutzung eines semi-impliziten Extrapolationsverfahren [Pre92], mit dem eine stabile Lösung auch bei großen Zeitschritten möglich ist. Im Fall des im Abschnitt 2.2 dargestellten nulldimensionalen Modells wird diese Methode angewandt. Bei der Lösung des ortsabhängigen Modells ist ein hinreichend kleiner Zeitschritt durch die Entladungssimulation vorgegeben, so dass ein schnellerer, expliziter Runge-Kutta-Algorithmus [Pre92] eingesetzt werden kann.

Für die Berechnung der ortsabhängigen Temperatur im Entladungsvolumen und der Diffusion der Plasmakomponenten wird ein aufsteigendes Differenzenverfahren [Pre92] benutzt.

4 Zeitliche und räumliche Entladungsentwicklung

Die zeitliche und räumliche Entwicklung von Barrierenentladungen auf dielektrischen Oberflächen unter Berücksichtigung der auf dem Dielektrikum akkumulierten Oberflächenladungen wird mit dem in Kapitel 2 beschriebenen Entladungsmodell und den in Kapitel 3 dargestellten numerischen Algorithmen berechnet. Hierbei wird die Entladungsentwicklung in den Prozessgasen Luft und Sauerstoff sowohl während negativer und positiver Impulsspannung als auch im Wechselspannungsbetrieb untersucht.

Diese Untersuchungen erfordern jedoch zunächst eine geeignete Festlegung der Koeffizienten der Sekundärelektronenerzeugung. Hierzu werden Simulationen mit verschiedenen γ -Koeffizienten durchgeführt und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. In den folgenden Abschnitten werden zunächst die hierfür notwendigen experimentellen Untersuchungsmethoden, die Anfangsverteilung der Feldstärke in der Oberflächenentladungsanordnung und der grundsätzliche Verlauf einer Simulation beschrieben.

4.1 Zur experimentellen Untersuchung der Entladungsentwicklung

Die in der Simulation angenommene Oberflächenentladungsanordnung entspricht einem Modellozonerzeuger, der in der Arbeit [Haa99] hinsichtlich der Effizienz der Ozonerzeugung experimentell untersucht und optimiert wurde. Ein Teil der experimentellen Ergebnisse wird im Kapitel 5 mit Simulationsergebnissen verglichen.

Zur Verifikation der Simulationsergebnisse der Entladungsentwicklung werden zusätzlich experimentelle Untersuchungen an einer kleineren Oberflächenentladungsanordnung durchgeführt. Die Anordnung besteht aus zwei parallelen Oberflächenelektroden aus Silberstahl mit quadratischem Querschnitt, die auf einer 25 cm \times 6 cm großen Fensterglas-Platte angeordnet sind. Auf der Rückseite der dielektrischen Barriere befindet sich eine großflächige Gegenelektrode aus Aluminium. Die weiteren Daten der Entladungsanordnung sind in Abbildung 3.1 (S. 29) angegeben.

Die Enden und Außenseiten der Oberflächenelektroden sind mit Silikonkautschuk isoliert, so dass Entladungen nur im Raum zwischen den beiden Elektroden auf einer effektiven Länge von 10 cm auftreten

können. Im mittleren Teil einer der Oberflächen Elektroden befindet sich zur Untersuchung eines begrenzten Entladungsgebiets ein 3 mm langes Elektrodenteilstück, das durch ca. 0,2 mm dicke Epoxidharzschichten vom Rest der Elektrode isoliert ist.

Zur experimentellen Untersuchung der Entladungsentwicklung werden die folgenden Messgrößen erfasst:

- Spannung zwischen Oberflächen Elektroden und Gegenelektrode
- Entladungsstrom des Elektrodenteilstücks
- Strahlungsemission im Bereich des Elektrodenteilstücks

Die Strahlungsemission der Oberflächenentladung wird mit einem Photomultiplier (Hamamatsu R955) gemessen, der einen spektralen Empfindlichkeitsbereich von 200 nm bis 750 nm besitzt. Das dynamische Verhalten des Photomultipliers ist für die Untersuchung kurzzeitiger Entladungsphänomene im Nanosekunden-Bereich ausgelegt. Mit Hilfe eines Blenden- und Fokussierungssystems wird erreicht, dass nur die Strahlungsemission im Bereich des Elektrodenteilstücks bis zur Mitte zwischen den parallelen Oberflächen Elektroden erfasst wird. Die genannten Messgrößen werden in Abhängigkeit der folgenden Parameter untersucht:

- Gasart: synthetische Luft und Sauerstoff
- Gasdruck: 1,0 bar und 1,7 bar
- Spannungsart: negative und positive Impulsspannung und Wechselspannung

Die Impulsspannung wird mit Hilfe eines Stoßspannungsgenerators erzeugt. Die Anstiegsflanke der Stoßspannung ist dabei der Viertelperiode einer Wechselspannung mit einer Amplitude von 12 kV und einer Frequenz von 10 kHz angepasst, die auch im Wechselspannungsbetrieb verwendet wird (siehe z. B. Abb. 4.8, S. 58). Die Verwendung der Impulsspannung ermöglicht die experimentelle Untersuchung der Entladungsentwicklung bei ungeladener Dielektrikums oberfläche, wie sie in der Simulation als Anfangsbedingung vorliegt.

Neben den genannten Untersuchungen wird die Lichtemission von Oberflächenentladungen im Wechselspannungsbetrieb in Umgebungsluft bei Normaldruck mit Hilfe einer CCD-Kamera aufgenommen.

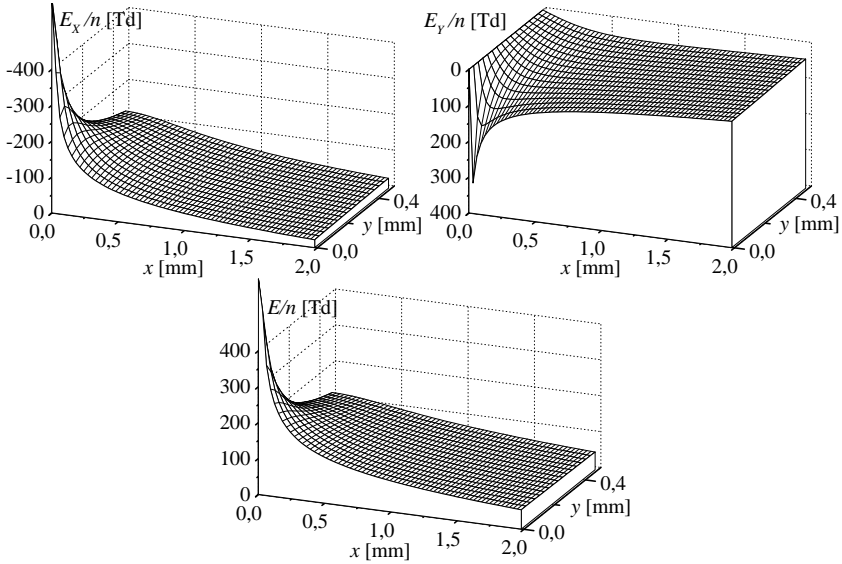


Abb. 4.2: Verteilung der Komponenten E_x/n , E_y/n und des Betrags $E/n = \sqrt{E_x^2 + E_y^2}/n$ der reduzierten Feldstärke in der Nähe eines Triple-Junction-Punkts der Oberflächenentladungsanordnung (weiß gerahmt in Abb. 4.1) für eine Spannung von $-4,6\text{ kV}$ und einen Druck von $1,0\text{ bar}$.

Feldstärke von ca. 100 Td bis zu einem Abstand von etwa $0,8\text{ mm}$ vom Triple-Junction-Punkt überschritten. In diesem *kritischen Volumen* ist der effektive Ionisationskoeffizient größer Null, so dass eine Elektronenvervielfachung stattfinden kann.

4.2.2 Verlauf einer Simulation

In der Oberflächenentladungsanordnung kann sich eine selbstständige Entladung nur dann entwickeln, wenn der Verlust von Elektronen durch eine entsprechende Produktion kompensiert bzw. überkompensiert wird. Elektronen gehen verloren, wenn sie aus dem kritischen Volumen herausdriften, an der metallischen Elektrode absorbiert bzw. an der dielektrischen Barriere akkumuliert werden. Die Produktion von Elektronen hängt vom effektiven Ionisationskoeffizienten und der Sekundärelektronenerzeugung an der Kathode ab.

Um den Vorgang des Entladungseinsatzes zu erfassen, wird die Simulation etwa 1 kV unterhalb der Einsatzspannung gestartet und der Betrag

der anliegenden Spannung kontinuierlich vergrößert. Hierbei wird ein schwach vorionisiertes Entladungsgebiet mit konstanten Anfangsdichten der Elektronen und positiven Ionen von jeweils 1000 cm^{-3} vorausgesetzt.

Zuerst kommt es i. Allg. zu einem schnellen Abfall des Entladungsstroms (Abb. 4.3), da insbesondere die Elektronen der vorgegebenen Anfangsverteilung rasch aus dem kritischen Volumen herausdriften. Die zurückbleibenden positiven Ionen führen zu einer permanenten Produktion von Elektronen an der Kathode, so dass auch unterhalb der Einsatzspannung ein geringer Strom fließt, der in Abbildung 4.3 nur in der halblogarithmischen Auftragung zu erkennen ist. Bei Erreichen der Einsatzspannung der Entladung wächst der Entladungsstrom plötzlich innerhalb weniger Nanosekunden über mehrere Größenordnungen an (in Abb. 4.3 bei 3147 ns bzw. $-4,62 \text{ kV}$) und erreicht einen Betrag im Bereich von 10 mA/cm bis 100 mA/cm , der auch in experimentellen Untersuchungen gefunden wird (siehe z. B. Abb. 4.9, S. 59).

Die Anfangsdichte der Ladungsträger ist so klein und die Zeit vor dem Entladungseinsatz so groß gewählt, dass die Einsatzspannung von diesen Anfangsbedingungen nicht abhängt und bei vorgegebener Spannungsform nur eine Funktion der γ -Koeffizienten ist. Nach dem ersten Entladungseinsatz, der Zündung der Entladung, wird die Simulation kontinuierlich fortgesetzt, um die Akkumulation von Ladungsträgern auf der dielektrischen Oberfläche berücksichtigen und die Entstehung aufeinander-

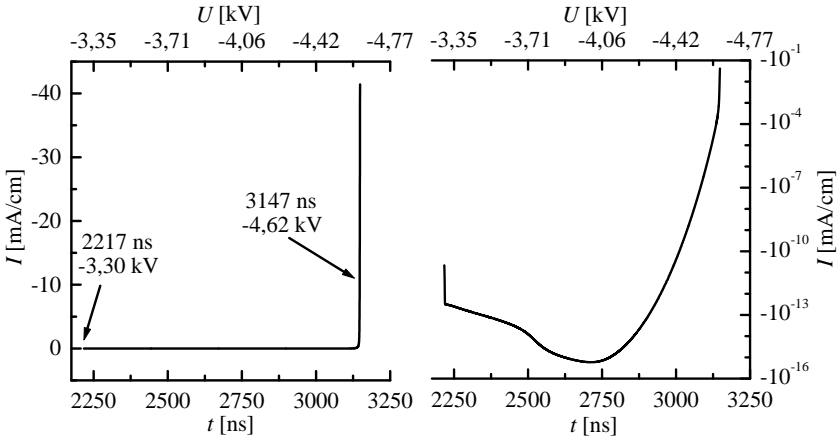


Abb. 4.3: Auf die Leiterlänge bezogener Entladungsstrom I in Abhängigkeit der Zeit t bzw. der anliegenden Spannung U , linear (links) bzw. halb-logarithmisch (rechts) aufgetragen (Luft; 1,0 bar; $\gamma_{ion} = \gamma_{ph} = 10^{-2}$).

der folgender Entladungspulse untersuchen zu können.

In den Berechnungen wird immer von einer zeitabhängigen Spannung ausgegangen, die auf einer Wechselfspannung mit einer Frequenz von 10 kHz und einer Amplitude von 12 kV basiert. Als *positive* bzw. *negative Impulsspannung* wird in diesem Zusammenhang die von Null ansteigende bzw. abfallende Viertelperiode der Wechselfspannung bezeichnet. Die angelegte Spannung U bezieht sich hierbei immer auf die Oberflächen-elektroden, die flächige Gegenelektrode ist geerdet. Der Entladungsstrom I wird auf die Leiterlänge bezogen und als Strom definiert, der in die Entladungsanordnung hineinfließt.

4.2.3 Festlegung der Sekundäremissionskoeffizienten

Wie im Abschnitt 2.1.4 dargelegt, sind die Koeffizienten der Sekundärelektronenemission durch Photonen (γ_{ph}) und positive Ionen (γ_{ion}) vom Kathodenmaterial, dessen Oberflächenbeschaffenheit und den Eigenschaften des Prozessgases abhängig. Darüber hinaus ist die Wahrscheinlichkeit für einen Elektronenaustritt eine Funktion der Energie des auftreffenden Photons bzw. positiven Ions. Da ein theoretischer Ansatz zur Bestimmung der Sekundärelektronenemission für die betrachteten Randbedingungen nicht vorliegt und Messergebnisse aufgrund der vielen Einflussparameter nicht zuverlässig sind, wird in dieser Arbeit ein experimentell orientierter Ansatz zur Bestimmung der Koeffizienten der Sekundärelektronenemission gewählt.

Hierzu werden Simulationen mit unterschiedlichen γ -Koeffizienten durchgeführt und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Zum Vergleich wird die Einsatzzspannung des ersten Entladungspulses, die *Zündspannung*, herangezogen, da sie experimentell einfach zu bestimmen ist und in der Simulation von den γ -Koeffizienten abhängt.

Aus den Entladungsströmen, die am Elektrodenteilstück gemessen werden (Kap. 4.1), ergeben sich in Abhängigkeit des Prozessgases und des Gasdrucks für negative und positive Impulsspannungen die in den Abbildungen 4.4 und 4.5 angegebenen Bereiche und Mittelwerte der Zündspannungen. Die großen Schwankungsbereiche von etwa 1 kV, in denen die Zündspannungen gefunden werden, haben im Wesentlichen zwei Ursachen:

Auf der einen Seite ist zur Zündung der Entladung die Anwesenheit eines Initialelektrons im kritischen Volumen notwendig. Aufgrund der relativ geringen Entstehungsrate von Initialelektronen kann es zum Zündverzöger kommen, der eine statistisch verteilte Erhöhung der Zünd-

spannung bewirkt. Auf der anderen Seite kann während der experimentellen Untersuchungen eine Restoberflächenladung auf der dielektrischen Oberfläche nicht vollständig ausgeschlossen werden. Da die Einzelversuche einer Versuchsreihe mit gleicher Spannungspolarität hintereinander durchgeführt werden, kann es bei nicht vollständig abgeflossener Oberflächenladung zur Erhöhung der experimentell ermittelten Zündspannung kommen.

Beide Faktoren haben in der Simulation keinen Einfluss auf den Entladungseinsatz. Die mit Hilfe des Entladungsmodells berechneten Zündspannungen sollten aus diesem Grund mit den kleinsten experimentell ermittelten Werten übereinstimmen. Für Luft und Sauerstoff bei 1,0 bar und 1,7 bar werden in Abhängigkeit der Koeffizienten γ_{ph} und γ_{ion} die Zündspannungen mit der im Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Methode bestimmt. Hierbei wird der γ_{ion} -Koeffizient im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-1} und der γ_{ph} -Koeffizient von 10^{-4} bis 10^{-1} variiert.

Es zeigt sich, dass die Zündspannung in der Simulation näherungsweise linear vom Logarithmus der γ -Koeffizienten abhängt (Abb. 4.4 und 4.5). Die Zündspannung steigt z. B. für $\gamma_{ph} = 10^{-4}$ jeweils um etwa 1 kV an, wenn der γ_{ion} -Koeffizient um eine Größenordnung verringert wird. Dieses generelle Verhalten stimmt mit der Townsend-Theorie für homogene Elektrodenanordnungen überein [Hes76].

Für $\gamma_{ion} = 10^{-1}$ ergeben sich in der Simulation im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen deutlich zu kleine Zündspannungen. Aus diesem Grund wird die Wahl des γ_{ion} -Koeffizienten für die hier betrachtete Oberflächenentladungsanordnung auf den Bereich von 10^{-3} bis 10^{-2} eingeschränkt, was auch durch den in [Ste99] benutzten γ_{ion} -Koeffizienten von $5 \cdot 10^{-3}$ gestützt wird.

Aus den experimentellen Ergebnissen ergeben sich für Luft bei gleichem Gasdruck und gleicher Spannungspolarität Zündspannungen, die im Vergleich mit den Werten für Sauerstoff gleich groß oder bis ca. 10% kleiner sind. Dies zeigt sich auch anhand gemessener Paschenkurven, die in Luft für pd -Werte unterhalb von ca. $7 \cdot 10^{-3}$ bar·cm kleinere Durchschlagspannungen als in Sauerstoff zeigen [Hes76].

In der Simulation ergeben sich bei identischen γ -Koeffizienten für Luft Zündspannungen, die etwa 20% über den Werten für Sauerstoff liegen. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass der effektive Ionisationskoeffizient in Luft oberhalb der kritischen Feldstärke mit einer geringeren Steigung anwächst als der entsprechende Koeffizient in Sauerstoff (Abb. 2.5, S. 18). Dies führt trotz der fast identischen kritischen Feldstärke zu einer geringeren Produktion von Ladungsträgern in Luft

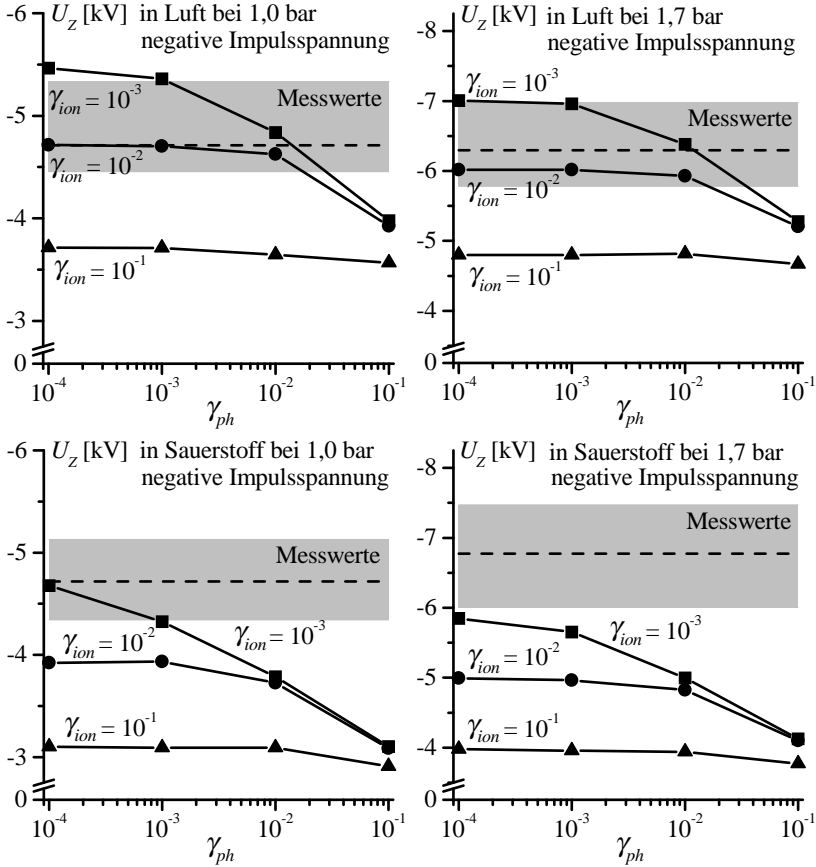


Abb. 4.4: Zündspannung U_Z in Luft und Sauerstoff bei negativer Impulsspannung, experimentell bestimmt (--- : Mittelwert, : Schwankungsbereich) und in Abhängigkeit der γ -Koeffizienten berechnet.

und somit zu einem Entladungseinsatz, der bei gleichen γ -Koeffizienten bei höheren Spannungen stattfindet.

In Luft und Sauerstoff treten vergleichbare Zündspannungen nur dann auf, wenn die γ -Koeffizienten in Luft um ein bis zwei Größenordnungen größer als in Sauerstoff gewählt werden. Deshalb wird der γ_{ion} -Koeffizient in Luft mit einem Wert von 10^{-2} und in Sauerstoff mit einem Wert von 10^{-3} festgelegt. Die γ_{ph} -Koeffizienten sind in Luft ebenfalls um ein bis zwei Größenordnungen größer als in Sauerstoff (Tab. 4.1). Dies lässt sich auf die in Luft verstärkt auftretende ionisierende UV-Strahlung

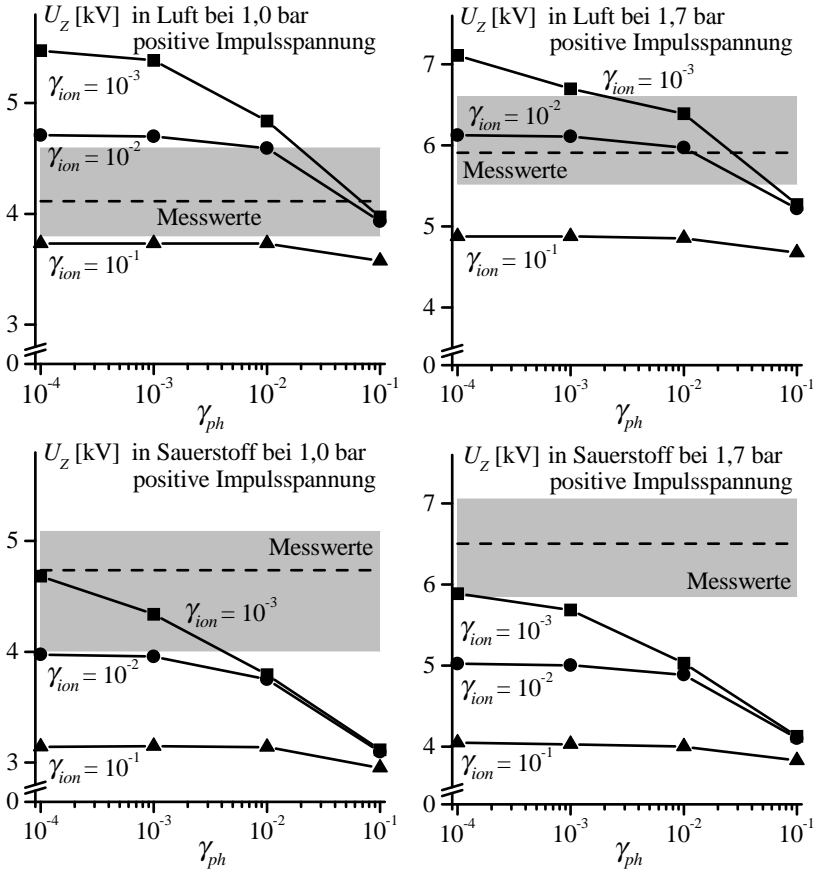


Abb. 4.5: Zündspannung U_Z in Luft und Sauerstoff bei positiver Impulsspannung, experimentell bestimmt (--- : Mittelwert, : Schwankungsbereich) und in Abhängigkeit der γ -Koeffizienten berechnet.

zurückführen, die von angeregten Stickstoff-Molekülen $N_2(C^3\Pi_u)$ ausgeht [Kul00]. In Sauerstoff ist die Strahlungsintensität im Fall der Entladungstätigkeit kleiner, was durch die Messung der Photoionisation im Volumen bestätigt wird, die in Sauerstoff bis zu einem Faktor zehn geringer ist als in Luft [Pen70].

Die gemessenen Werte der Zündspannung steigen bei einer Druckerhöhung von 1,0 bar auf 1,7 bar um den Faktor 1,4 an. In der Simulation ergibt sich in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten bei unveränderten γ -Koeffizienten ein Faktor von 1,3 zwischen den Zünd-

Impulsspannung	Prozessgas	Gasdruck	γ_{ion}	γ_{ph}
negativ	Luft	1,0 bar	10^{-2}	10^{-2}
		1,7 bar	10^{-2}	$10^{-3}-10^{-2}$
	Sauerstoff	1,0 bar	10^{-3}	10^{-3}
		1,7 bar	10^{-3}	10^{-4}
positiv	Luft	1,0 bar	10^{-2}	10^{-1}
		1,7 bar	10^{-2}	$10^{-2}-10^{-1}$
	Sauerstoff	1,0 bar	10^{-3}	10^{-3}
		1,7 bar	10^{-3}	10^{-4}

Tab. 4.1: Verwendete γ -Koeffizienten.

spannungen bei 1,0 bar und 1,7 bar. Die nicht zum Druck proportionale Änderung der Zündspannung lässt sich auf die Sekundärelektronenemission zurückführen, die sich im Gegensatz zum effektiven Ionisationskoeffizienten nicht proportional zum Druck bzw. der Teilchendichte im Gas verändert. Eine bessere Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Zündspannungswerten für die unterschiedlichen Druckwerte ergibt sich, wenn das bei erhöhtem Druck verstärkt auftretende „Quenching“ der angeregten Zustände [Kul00], d. h. der strahlungslose Übergang aufgrund von Stößen im Gas, mit einem bei 1,7 bar verkleinertem γ_{ph} -Werte berücksichtigt wird (Tab. 4.1).

Die mit Hilfe der Simulation ermittelten Werte der Zündspannung zeigen keine signifikante Abhängigkeit von der Spannungspolarität. In den experimentellen Untersuchungen werden bei positiver Impulsspannung in Luft und Sauerstoff betragsmäßig geringfügig kleinere Zündspannungen gemessen als bei negativer Impulsspannung. Zu erklären ist dies mit unterschiedlichen Eigenschaften der dielektrischen und metallischen Oberfläche bezüglich der Sekundärelektronenemission. Die Austrittsarbeit von Glasmaterialien wird mit 3,6 eV [Hib76] kleiner angegeben als bei metallischen Oberflächen mit 4,0 eV bis 4,5 eV, so dass der γ_{ph} -Koeffizient bei positiver Impulsspannung für eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten im Fall von Luft größer gewählt werden muss (Tab. 4.1).

Mit den in Tabelle 4.1 zusammengefassten γ -Koeffizienten werden Berechnungen durchgeführt und die Ergebnisse mit experimentellen Daten verglichen. Im Folgenden wird insbesondere die Entladungsentwicklung in Luft bei Normaldruck anhand der Simulationsergebnisse analysiert.

4.3 Entladungsentwicklung in Luft

Aufgrund der unterschiedlichen Driftgeschwindigkeiten und Stoßeigenschaften der Ladungsträger und den verschiedenartigen Eigenschaften von metallischen und dielektrischen Materialien in der Oberflächenentladungsanordnung muss grundsätzlich zwischen der Entladungsentwicklung bei negativer und positiver Polarität der Oberflächenelektroden unterschieden werden. Um in beiden Fällen die Mechanismen der Entladungsentwicklung getrennt voneinander analysieren zu können, werden die Entladungsentwicklungen bei negativer und positiver Impulsspannung mit Hilfe der Simulation untersucht. Hierbei wird zu Beginn des Impulsspannungsverlaufs von einer ungeladenen Dielektrikumsoberfläche ausgegangen.

Im Allgemeinen werden Barrierenentladungsanordnungen im Dauerbetrieb mit Wechselspannung betrieben, so dass die Entladungsentwicklung durch Oberflächenladungen vorangegangener Entladungen mit umgekehrter Polarität beeinflusst wird. Deshalb wird die Entladungsentwicklung auch während einer vollständigen Periode der angelegten Wechselspannung berechnet.

4.3.1 Negative Impulsspannung

Bei negativer Impulsspannung ist die metallische Oberflächenelektrode negativ und übernimmt die Funktion der Kathode. Sekundärelektronen bewegen sich demnach von der metallischen Oberfläche in Richtung der dielektrischen Oberfläche, vervielfachen sich auf ihrem Weg und werden auf der dielektrischen Oberfläche akkumuliert.

Die Simulation der Entladungsentwicklung in Luft bei Normaldruck ergibt im Verlauf der negativen Impulsspannung mit einer Amplitude von 12 kV einen aus fünf einzelnen Strompulsen bestehenden Entladungsstrom (Abb. 4.6). Der erste Puls entsteht bei der Zündspannung von $-4,6 \text{ kV}$ und führt zu einer Aufladung der dielektrischen Oberfläche bis zu einer Entfernung von ca. $0,8 \text{ mm}$ vom Triple-Junction-Punkt (Abb. 4.7). Die Oberflächenladung führt zu einer Verringerung der Feldstärke im Entladungsbereich und somit zu einem Verlöschen des Entladungspulses.

Bei einer anliegenden Spannung von $-6,6 \text{ kV}$ entsteht ein weiterer Entladungspuls, der im Vergleich zur ersten Stufe eine geringere Amplitude besitzt und in Abbildung 4.6 in der Vergrößerung zu erkennen ist. Während dieses Entladungspulses kommt es nur im elektrodennahen Raum zur Entladungstätigkeit und zur Erhöhung der Oberflächenladung

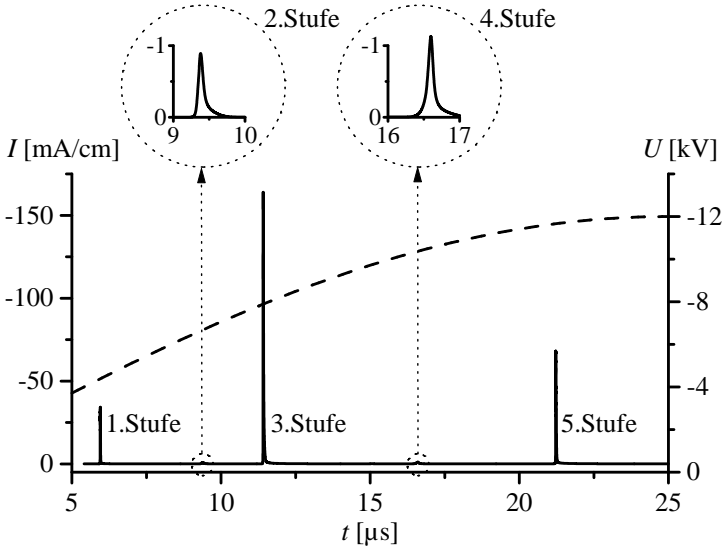


Abb. 4.6: Auf die Leiterlänge bezogener Entladungsstrom I im Verlauf der negativen Impulsspannung U (Luft; 1,0 bar).

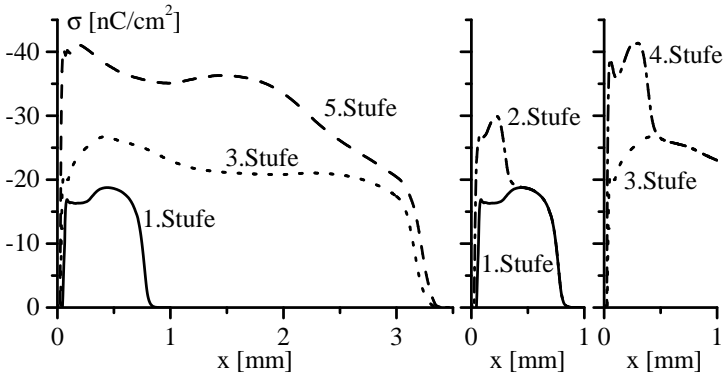


Abb. 4.7: Auf dem Dielektrikum akkumulierte Flächenladungsdichte σ nach den einzelnen in Abb. 4.6 gezeigten Entladungsstufen (negative Impulsspannung; Luft; 1,0 bar).

(Abb. 4.7). Eine weitere Ausbreitung der Oberflächenladung bis zu einer Entfernung von 3,2 mm vom Triple-Junction-Punkt findet in der dritten Entladungsstufe statt, die sich bei einer Spannung von -7,8 kV entwickelt. Bis zur Amplitude der angelegten Spannung folgen ein weiterer

kleiner Entladungspuls ($-10,4\text{ kV}$), der wie der zweite zur Erhöhung der Oberflächenladung im elektrodennahen Raum führt, und ein Entladungspuls ($-11,7\text{ kV}$), der im Bereich bis etwa $2,5\text{ mm}$ zu einer signifikanten Erhöhung der Flächenladungsdichte führt.

Die in der Simulation berechneten Flächenladungsdichten liegen mit Werten zwischen 20 nC/cm^2 und 40 nC/cm^2 in einem Bereich, der auch in experimentellen Untersuchungen gefunden werden konnte [Sav99, Gib00b]. Die Ausdehnung der Oberflächenladung auf der dielektrischen Oberfläche ist im Vergleich mit experimentellen Werten etwas geringer. Während bei einer Spannung von -8 kV experimentell eine Ausdehnung der Oberflächenladung von $4,0\text{ mm}$ bis $4,5\text{ mm}$ gefunden wurde [Ric93, Gib00b], zeigt sich in der Simulation eine Ausdehnung von ca. $3,2\text{ mm}$ (3. Stufe bei $-7,8\text{ kV}$, Abb. 4.6 und 4.7), die sich auch bis zur Amplitude der anliegenden Spannung nicht erhöht. Zurückzuführen ist dieser Unterschied wahrscheinlich auf die Tatsache, dass die experimentellen Untersuchungen an Entladungsanordnungen mit einzelnen Oberflächenelektroden durchgeführt wurden, wobei in der Simulation die Entladungsausbreitung durch die benachbarte Oberflächenelektrode und der entsprechenden Entladung beeinflusst wird.

Auch für die in der Entladung umgesetzten Wirkladung wird eine weitgehende Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment gefunden. Die Wirkladung ergibt sich aus dem Entladungsstrom durch Integration über die Zeit, wobei der Verschiebestromanteil herausgefiltert wird. Aus dem gemessenen Entladungsstrom des 3 mm langen Elektrodenteilstücks (vgl. S. 46) ergibt sich in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Messungen [Ric95, Ric96] ein Gesamtwirkladungsumsatz von ca. 9 nC/cm (Abb. 4.8). In der Simulation liegt der Gesamtwirkladungsumsatz mit ca. 6 nC/cm zwar unter dem gemessenen Wert, jedoch zeigt sich ein vergleichbares stufenförmiges Wachstum der Ladung und insbesondere für die Entladungsstufe bei $-7,8\text{ kV}$ ein fast identischer Wert des Ladungsumsatzes (Simulation: $3,9\text{ nC/cm}$, Messung: $3,6\text{ nC/cm}$). Die in der Simulation auftretenden kleinen Zwischenstufen sind aufgrund des zu geringen Signal-Rausch-Abstands in der experimentellen Untersuchung nicht zu detektieren.

In der Messung sind für Spannungen oberhalb von -8 kV weitere Entladungsstufen sichtbar, die jedoch durch Störungen überlagert sind. In der Simulation wird hingegen neben einer kleinen Zwischenstufe nur noch eine weitere Entladungsstufe gefunden. Gründe für die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment werden in Abschnitt 4.5 diskutiert.

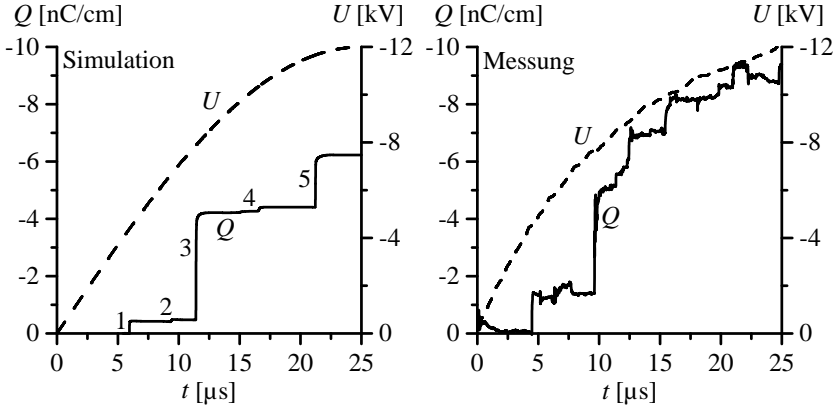


Abb. 4.8: Auf die Leiterlänge bezogene umgesetzte Wirkladung Q im Verlauf der negativen Impulsspannung (Luft; 1,0 bar).

Zur Analyse der Entladungsentwicklung werden im Folgenden die ersten drei Entladungsstufen im Verlauf der negativen Impulsspannung im Detail beschrieben, wobei die Elektronen- bzw. Ladungsdichten im Entladungsraum, die Verteilungen der Feldstärke und die Vorgänge an den Oberflächen der Entladungsanordnung dargestellt werden.

Erste Entladungsstufe

Der Strom der ersten Entladungsstufe besitzt auf die Leiterlänge bezogen eine Amplitude von -34 mA/cm und eine Halbwertsbreite von 11 ns (Abb. 4.9). Im Vergleich mit dem experimentellen Verlauf des Entladungsstroms zeigt sich eine gute Übereinstimmung, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Messung aufgrund des transienten Entladungsvorgangs gestört wird. Die ebenfalls in Abbildung 4.9 dargestellten berechneten Sekundärelektronenströme I_{ph} und I_{ion} geben die durch Photonen bzw. positive Ionen an der Kathode ausgelösten Elektronenströme an. Es zeigt sich, dass in der Anfangsphase bis etwa zum Maximum des Strompulses die Photoemission an der Kathode überwiegt. Der γ_{ion} -Prozess dominiert hingegen den Abfall des Strompulses bis zum vollständigen Verlöschen der Entladungsstufe.

Während der Entladungsentwicklung werden an der kathodischen Oberflächen Elektrode Sekundärelektronen ausgelöst und in Richtung des anodischen Dielektrikums beschleunigt. Aufgrund der überkritischen Feldstärke kommt es im Bereich nahe des Triple-Junction-Punkts durch Stoßionisationsprozesse zur Produktion von Elektronen und positiven

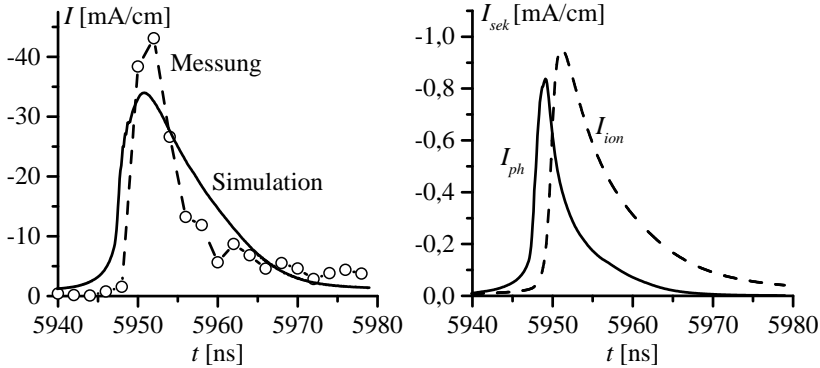


Abb. 4.9: Auf die Leiterlänge bezogener Entladungsstrom I und die Sekundärelektronenströme I_{ph} und I_{ion} der durch Photonen bzw. positive Ionen ausgelösten Sekundärelektronen während der ersten Entladungsstufe (negative Impulsspannung; Luft; 1,0 bar).

Ionen. Die entstehenden Elektronen bewegen sich in Richtung der dielektrischen Anode und werden auf der Dielektrikumsoberfläche akkumuliert. In der Anfangsphase der Entladung bildet sich im Abstand von etwa 0,15 mm vom Triple-Junction-Punkt an der Oberfläche der dielektrischen Barriere das Maximum der Elektronendichte aus (Abb. 4.10, 5946 ns).

Positive Ionen und die bei den Elektronenstoßprozessen entstehenden Photonen führen zur erneuten Produktion von Sekundärelektronen, so dass sich bei ausreichender Feldstärke der Entladungsprozess verstärken und verselbstständigen kann. Das Maximum der Elektronendichte breitet sich in dieser Phase der Entladung in Richtung der Kathode aus (Abb. 4.10, 5948 ns). Im Bereich direkt vor der Kathode erreicht die Elektronendichte zum Zeitpunkt 5950 ns ihren maximalen Wert und verringert sich danach bis zum Ende der Entladungsstufe wieder.

Gleichzeitig mit dem Anstieg und Abfall der Elektronendichte vor der Kathode breiten sich die Elektronen in positive x-Richtung entlang der dielektrischen Oberfläche aus (Abb. 4.10, 5948 ns – 5960 ns). Die höchsten Elektronendichten oberhalb von 10^{13} cm^{-3} werden hierbei innerhalb einer etwa $12 \mu\text{m}$ hohen Schicht an der dielektrischen Oberfläche erreicht. Ausgehend von diesem Bereich, der im Folgenden auch als *Entladungskanal* bezeichnet wird, fällt die Elektronendichte mit der Höhe über dem Dielektrikum exponentiell ab. Mit zunehmender Ausbreitung der Entladung auf der dielektrischen Oberfläche verringert sich die Elektronendichte (Abb. 4.10, 5960 ns – 5975 ns) und die Entladungsstufe verlöscht.

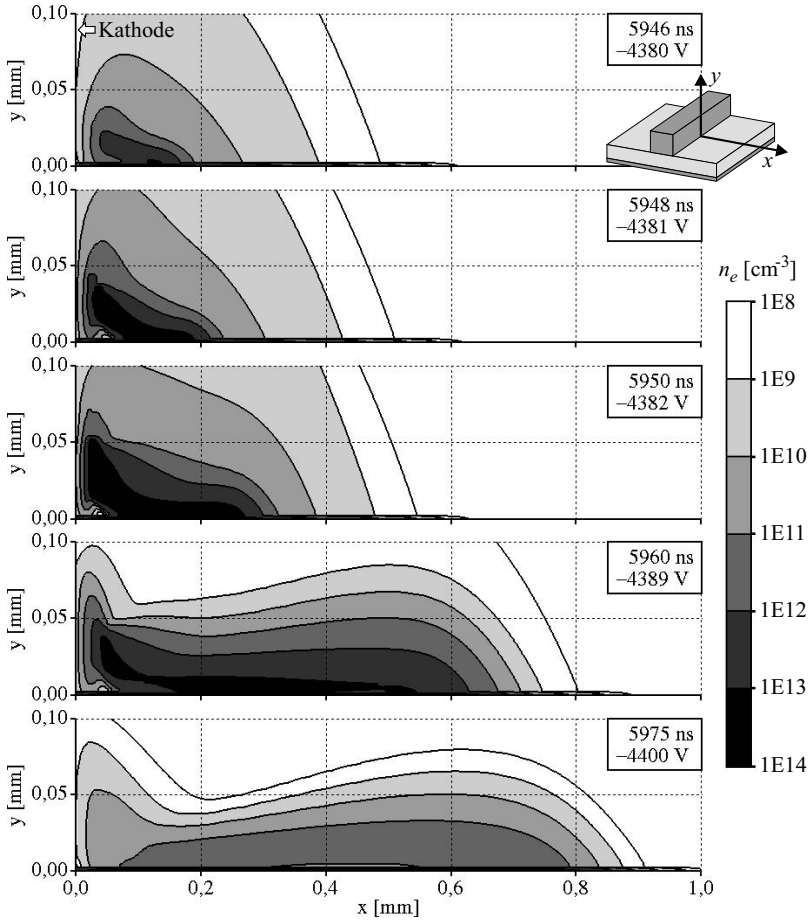


Abb. 4.10: Verteilung der Elektronendichte n_e während der ersten Entladungsstufe (negative Impulsspannung; Luft; 1,0 bar).

Die Entladungsentwicklung nahe der Kathode wird durch einen Kathodenfall bestimmt, dem ein kathodengerichteter Streamer vorausgeht. Während die durch Stoßionisation gebildeten Elektronen zur dielektrischen Anode driften, verharren die positiven Ionen im betrachteten Zeitbereich von wenigen Nanosekunden im Entladungsvolumen vor der Kathode. Hierdurch bildet sich eine positive Raumladungszone vor der negativen Kathode, die auf der einen Seite im Bereich zwischen Raumladungszone und Kathode zu einer Feldstärkerhöhung und auf der an-

deren Seite zwischen Raumladungszone und Anode zu einer Feldstärkeverringerung führt (Abb. 4.11, 5948 ns). Als Resultat dieser Feldstärkeverteilung wird die Produktion von Elektronen und positiven Ionen vor der Kathode verstärkt, während im übrigen Bereich die Produktion von Ladungsträgern nachlässt. Die positive Raumladungszone wandert auf diese Weise auf die Kathode zu und führt bei Erreichen der Kathodenoberfläche zur Ausbildung eines Kathodenfalls (Abb. 4.11, 5950 ns).

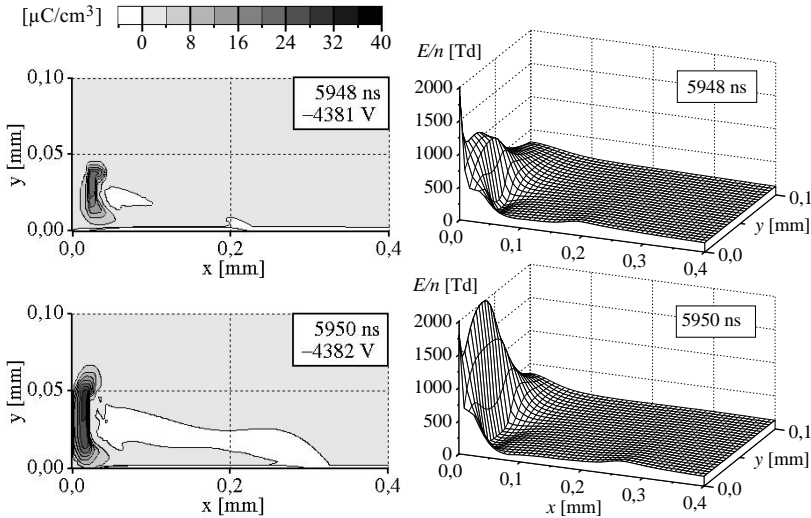


Abb. 4.11: Verteilung der Raumladungsdichte ρ und des Betrags der reduzierten Feldstärke E/n im Strommaximum der ersten Entladungsstufe (negative Impulsspannung; Luft; 1,0 bar).

Der Kathodenfall ist gekennzeichnet durch einen hohen Potentialabfall vor der Kathode. Daraus resultiert eine hohe Feldstärke an der Kathode, die ihren Maximalwert von 1900 Td zum Zeitpunkt 5950 ns an der Kathodenoberfläche in einer Höhe von ca. $40\ \mu\text{m}$ erreicht (Abb. 4.11 und 4.12). Innerhalb von 4 ns (5946 ns – 5950 ns) baut sich die Feldstärke bis zu ihrem Maximalwert vor der Kathode auf und verringert sich vergleichsweise langsam innerhalb der folgenden 25 ns auf einen Wert, der mit der Anfangsfeldstärke vergleichbar ist. Der maximale Spannungsabfall vor der Kathode, der eigentliche Kathodenfall, beträgt ca. 550 V und fällt über eine Distanz von ca. $15\ \mu\text{m}$ in x-Richtung ab (Abb. 4.12). Diese Ausdehnung wird auch als Dicke des Kathodenfallraums bezeichnet und entspricht der Ausdehnung der positiven Raumladungszone bzw.

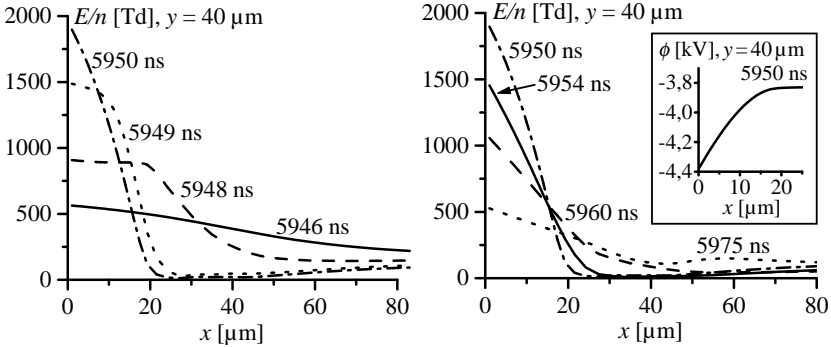


Abb. 4.12: Betrag der reduzierten Feldstärke E/n und Potential ϕ vor der metallischen Kathode in einer Höhe von $40 \mu\text{m}$ über der dielektrischen Oberflächen während der ersten Entladungsstufe (negative Impulsspannung; Luft; 1,0 bar).

des Bereichs erhöhter Feldstärke.

Während der Entstehung des Kathodenfalls wird die Entladung hauptsächlich durch die Photoemission von Sekundärelektronen aus der Kathodenoberfläche bestimmt. Zum Zeitpunkt des maximalen Kathodenfalls (5950 ns) wird der maximale Sekundärstrom der Photoelektronen erreicht (Abb. 4.9, S. 59). Nachdem der kathodengerichtete Streamer und damit die positiven Ionen die Kathode erreicht haben, ist hingegen die Sekundärelektronenemission durch positive Ionen dominierend und bestimmt den weiteren Anstieg und schließlich den Abfall des Entladungsstroms (Abb. 4.9, S. 59).

Die Ausbreitung der Entladung entlang der dielektrischen Oberfläche ist mit einem Feldstärkemaximum verbunden, das sich an der Spitze der Entladungsstufe direkt auf der dielektrischen Oberfläche befindet (Abb. 4.11, Abb. 4.13). Hervorgerufen wird diese Felderhöhung hauptsächlich durch die auf dem Dielektrikum akkumulierte Ladungsdichte, da der Entladungskanal neutral oder schwach negativ geladen ist und nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Feldverteilung besitzt. Dieser Mechanismus wird im Folgenden auch als *schwacher Streamermechanismus* und die Spitze der Entladung als *Streamerkopf* bezeichnet.

Schon in der Anfangsphase des Entladungspulses kommt es durch die Akkumulation von Elektronen auf der dielektrischen Oberfläche zur Verringerung der Feldstärke im Bereich zwischen $x = 0,05 \text{ mm}$ und $x = 0,15 \text{ mm}$ und infolgedessen zur Ausbildung eines lokalen Feldstärkemaximums (Abb. 4.13, 5946 ns). In der folgenden Phase der Kathoden-

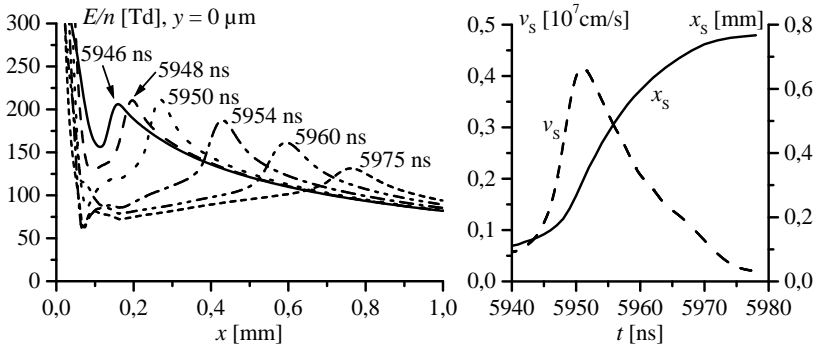


Abb. 4.13: Betrag der reduzierten Feldstärke E/n an der dielektrischen Oberfläche sowie Position x_s und Geschwindigkeit v_s des Feldstärkemaximums bzw. Streamerkopfs während der ersten Entladungsstufe (negative Impulsspannung; Luft; 1,0 bar).

fallbildung (bis 5950 ns) vergrößert sich das Feldstärkemaximum von einem anfänglichen Wert von 206 Td auf 212 Td und fällt in der weiteren Entladungsphase wieder ab bis auf etwa 130 Td.

Im Bereich zwischen dem Feldstärkemaximum und dem Triple-Junction-Punkt reduziert sich die Feldstärke aufgrund der Anlagerung von Elektronen auf dem Dielektrikum auf einen Wert zwischen 75 Td und 120 Td (Abb. 4.13, 5950 ns – 5975 ns). Die Geschwindigkeit der Entladungsausbreitung auf dem Dielektrikum erreicht während des Kathodenfalls den maximalen Wert von ca. $0,4 \cdot 10^7$ cm/s und verringert sich dann mit fortschreitender Ausbreitung bis die Entladungsstufe verlöscht (Abb. 4.13).

Zweite Entladungsstufe

Die zweite Entladungsstufe besitzt im Vergleich zur ersten Stufe einen Entladungsstrom mit einer deutlich geringeren Amplitude von 0,9 mA/cm aber mit einer signifikant größeren Halbwertsbreite von 80 ns (Abb. 4.6, S. 56).

Anhand der Verteilungen von Elektronendichte bzw. Ladungsdichte während des Strommaximums wird deutlich, dass es während der zweiten Entladungsstufe nicht zur Entwicklung eines Kathodenfalls kommt (Abb. 4.14). In der positiven Raumladungszone vor der Kathode werden maximale Ladungsdichten von $2,5 \mu\text{C}/\text{cm}^3$ erreicht, die etwa einen Faktor 12 kleiner sind als die Werte, die während der ersten Entladungsstufe gefunden werden (Abb. 4.11, S. 61). Darüber hinaus ist die Raum-

ladungszone über einen größeren Bereich verteilt und hat aus diesem Grund keinen entscheidenden Einfluss auf die Feldverteilung vor der Kathode. Insgesamt handelt es bei der zweiten Entladungsstufe um einen Ausgleichsvorgang nahe des Triple-Junction-Punkts, der kaum als Entladung bezeichnet werden kann.

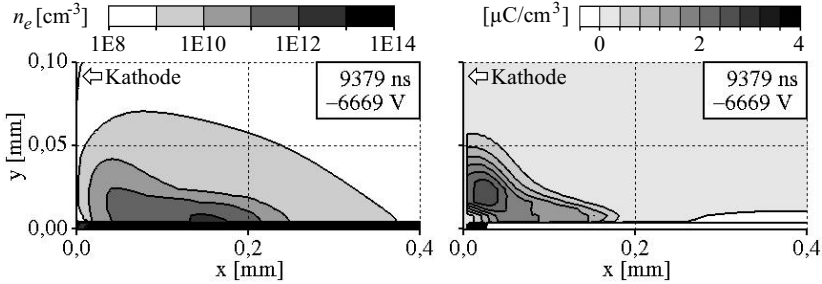


Abb. 4.14: Elektronendichte n_e und Raumladungsdichte ρ während der zweiten Entladungsstufe im Maximum des Entladungsstroms (Luft; 1,0 bar).

Dritte Entladungsstufe

Infolge der beiden vorausgegangenen Entladungsstufen und der dabei auf der dielektrischen Oberfläche zurückgebliebenen Oberflächenladungsdichte (Abb. 4.7, S. 56) ergibt sich für die dritte Entladungsstufe die in Abbildung 4.15 dargestellte Anfangsverteilung der reduzierten Feldstärke. Im Bereich vor der Kathode bis zu einem Abstand von ca. 0,8 mm in x-Richtung ist die Feldstärke signifikant reduziert, so dass sich in diesem Bereich im Vergleich zur Anfangsfeldstärke (ohne Einfluss von Oberflächenladungen, Abb. 4.2, S. 48) eine verhältnismäßig gleichförmige Feldverteilung mit Feldstärken zwischen 160 Td und 210 Td einstellt.

Der Entladungsstrom der dritten Entladungsstufe besitzt eine Amplitude von -164 mA/cm und eine Halbwertsbreite von 17 ns. Beim Vergleich des berechneten Entladungsstroms mit dem gemessenen Photomultiplier-Signal zeigt sich insbesondere während des Anstiegs und des ersten Abfalls des Strompulses eine gute Übereinstimmung. Im weiteren Verlauf des Pulses fällt das Signal des Photomultipliers langsamer ab als der berechnete Strom. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Lichtemission und Strom der Oberflächenentladung nicht proportional zueinander sind. Während eine Entladungstätigkeit nahe der Elektrode einen größeren Strom erzeugt als in einer gewissen Entfernung von der Elektrode, ist die Lichtemission in beiden Fällen identisch.

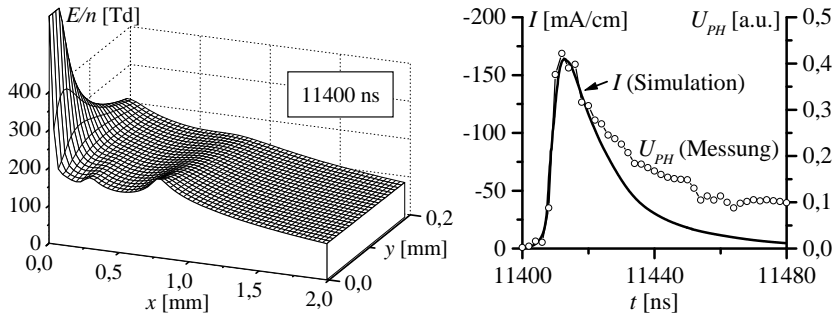


Abb. 4.15: Anfangsfeldstärke E/n , auf die Leiterlänge bezogener Entladungsstrom I der dritten Entladungsstufe und gemessenes Photomultiplier-Signal U_{PH} (negative Impulsspannung; Luft; 1,0 bar).

Ein Nachleuten aufgrund von Fluoreszenz, das in Niederdruckentladungen auftritt [Car99], ist aufgrund des hohen Drucks unwahrscheinlich. Der Photomultiplier registriert hauptsächlich die Molekülbandenstrahlung des ersten negativen und des zweiten positiven Systems von Stickstoff [Bra90, Vin99], deren Lebensdauern in Luft bei 1 bar mit 0,083 ns bzw. 0,58 ns angegeben werden [Iku76] und aus diesem Grund nicht zur signifikanten Verbreiterung der erfassten Strahlungsemission der Entladung beitragen.

Die Entwicklung der dritten Entladungsstufe unterscheidet sich nicht grundsätzlich von der ersten Entladungsstufe. In der Anfangsphase der Entladung (Abb. 4.16, 11406 ns) bildet sich im Abstand von ca. 0,4 mm vor der Kathode ein Maximum der Elektronendichte auf der dielektrischen Oberfläche aus, das sich innerhalb von 2 ns zur Kathodenoberfläche ausbreitet (kathodengerichteter Streamer). Hier kommt es zum Zeitpunkt 11410 ns zur Bildung eines Kathodenfalls (Abb. 4.17). Gleichzeitig breitet sich die Elektronendichte in einem Kanal mit einer Höhe von $20\text{ }\mu\text{m}$ bis $30\text{ }\mu\text{m}$ auf der dielektrischen Oberfläche bis zu einem Abstand von über 3 mm aus. Im Verlauf dieser Entladungsausbreitung verringert sich die Elektronendichte im Entladungskanal sukzessive und es kommt nach ca. 80 ns zum Verlöschen des Entladungspulses.

Im Gegensatz zum ersten Entladungspuls kommt es während der dritten Entladungsstufe auch zu einer signifikanten Ausbreitung der Entladung entlang der Kathodenoberfläche bis in eine Höhe von $100\text{ }\mu\text{m}$. Hiermit verbunden ist die Verbreiterung des Kathodenfallraums in y -Richtung, die in Abbildung 4.17 anhand der reduzierten Feldstärke an

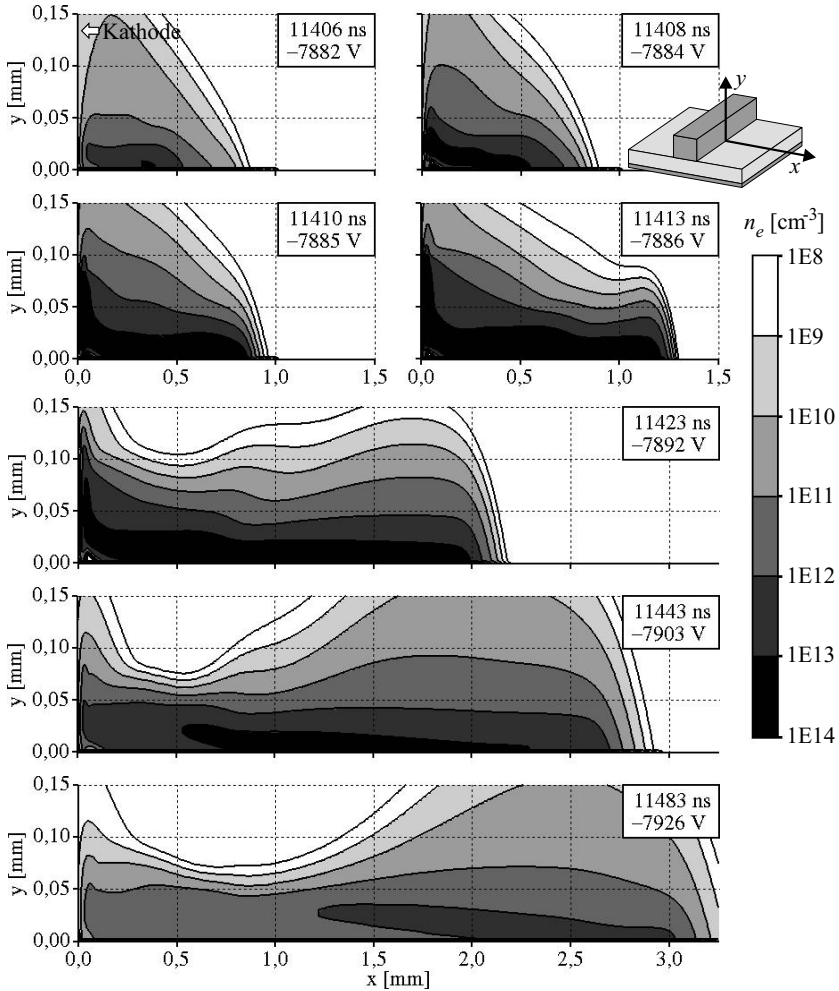


Abb. 4.16: Verteilung der Elektronendichte n_e während der dritten Entladungsstufe (negative Impulsspannung; Luft; 1,0 bar).

der Kathodenoberfläche dargestellt ist. Von einer anfänglichen Breite von ca. $80\ \mu\text{m}$ (bestimmt bei $1500\ \text{Td}$) zum Zeitpunkt $11410\ \text{ns}$ verbreitert sich der Kathodenfallraum in den folgenden $3\ \text{ns}$ auf ca. $100\ \mu\text{m}$, wobei die maximale Feldstärke von $2410\ \text{Td}$ auf $2020\ \text{Td}$ absinkt. Die entsprechenden Werte während der ersten Entladungsstufe sind mit ca. $50\ \mu\text{m}$ bzw. $1900\ \text{Td}$ deutlich kleiner (Abb. 4.11, $5950\ \text{ns}$, S. 61).

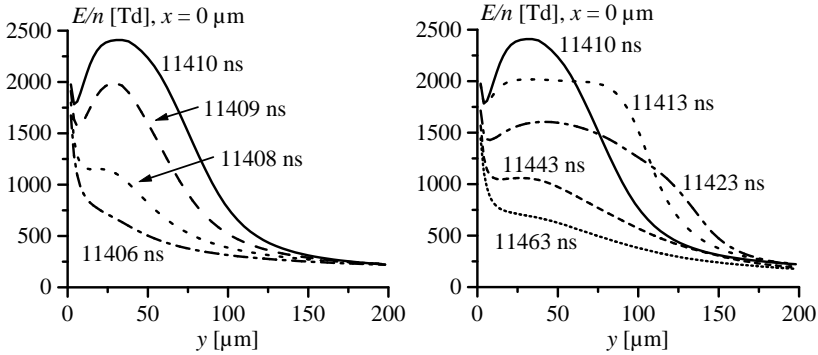


Abb. 4.17: Betrag der reduzierten Feldstärke E/n an der metallischen Kathode während der dritten Entladungsstufe bei Entstehung (links) und Rückgang (rechts) des Kathodenfalls (negative Impulsspannung; Luft; 1,0 bar).

Die Ausbreitung der Entladung entlang der dielektrischen Oberfläche ist wie im ersten Entladungspuls mit einem schwachen Streamermechanismus verbunden, der in diesem Fall zum Zeitpunkt 11409 ns bei $x = 0,8 \text{ mm}$ aus dem dort bestehenden Feldstärkemaximum hervorgeht (Abb. 4.18). Das Feldstärkemaximum wächst bis auf 260 Td an (11410 ns, 11413 ns) und bewegt sich mit einer maximalen Geschwindigkeit von etwa $1,1 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$. Bis zum Ende der Entladungsausbreitung bei ca. 3,1 mm und dem endgültigen Verlöschen des Entladungspulses reduziert sich das Maximum der Feldstärke auf ca. 130 Td und die Feldstärke im Bereich zwischen Streamerkopf und Kathode auf Werte von ca. 50 Td (Abb. 4.19, links).

Im Gegensatz zum ersten Entladungspuls breitet sich die dritte Entladungsstufe infolge der lokalen Feldstärkeerhöhung am Streamerkopf auch in einen Bereich aus, in dem die Anfangsfeldstärke unterhalb der kritischen Feldstärke von 100 Td liegt. Ab einem Abstand von ca. 2 mm vom Triple-Junction-Punkt unterschreitet die Anfangsfeldstärke die kritische Feldstärke und fällt bis 3 mm auf ca. 70 Td ab (Abb. 4.18, 11409 ns). Aufgrund der Akkumulation von Ladungsträgern auf dem Dielektrikum kommt es im weiteren Verlauf der Entladung zu einer Erhöhung der Feldstärke in diesem Bereich (Abb. 4.18, ab 11423 ns), so dass sich die Entladung weiter ausbreiten kann.

Die y -Komponente der reduzierten Feldstärke (senkrecht zur Dielektrikumsoberfläche) verringert sich während der Entladungsstufe infolge der Akkumulation von Ladungsträgern auf dem Dielektrikum bis auf

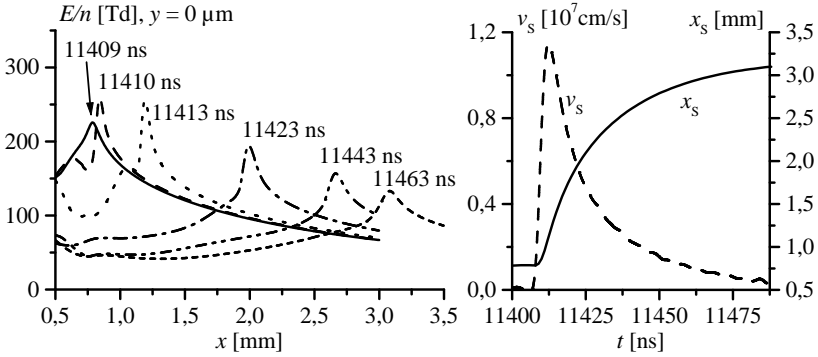


Abb. 4.18: Betrag der reduzierten Feldstärke E/n an der dielektrischen Oberfläche sowie Position x_s und Geschwindigkeit v_s des Feldstärkemaximums bzw. Streamerkopfs während der dritten Entladungsstufe (negative Impulsspannung; Luft; 1,0 bar).

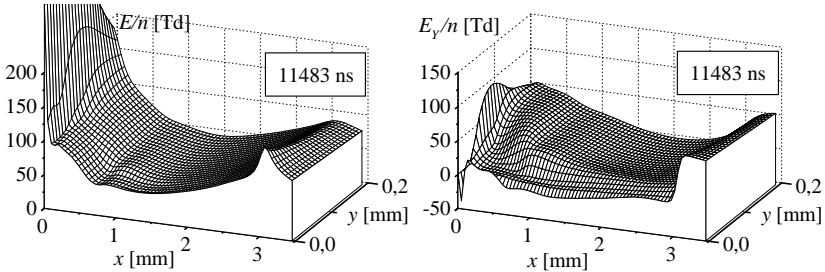


Abb. 4.19: Betrag E/n und y-Komponente E_y/n der reduzierten Feldstärke nach der dritten Entladungsstufe (negative Impulsspannung; Luft; 1,0 bar).

Null, so dass eine weitere Akkumulation verhindert wird (Abb. 4.19, rechts). Die jeweils nach den Entladungsstufen auf dem Dielektrikum zurückbleibende Flächenladungsdichte stellt aus diesem Grund für die jeweilige Spannung die Sättigungsladungsdichte dar, die nicht überschritten werden kann.

Vierte und fünfte Entladungsstufe

Bei der vierten Entladungsstufe handelt es sich wie bei der zweiten um einen Ausgleichsvorgang in der Nähe des Triple-Junction-Punkts. Die fünfte Stufe entwickelt sich ähnlich wie die dritte Entladungsstufe, wobei Stromamplitude und Wirkladungsumsatz etwa halb so groß sind.

4.3.2 Positive Impulsspannung

Im Verlauf der positiven Impulsspannung ergibt sich wie bei negativer Impulsspannung ein pulsformiger Entladungsstrom. Er besteht aus drei einzelnen Entladungspulsen, die sich bei angelegten Spannungen von 3,9 kV, 8,0 kV und 11,9 kV mit Amplituden von 125 mA/cm, 145 mA/cm und 167 mA/cm in der Entladungsanordnung bilden (Abb. 4.20).

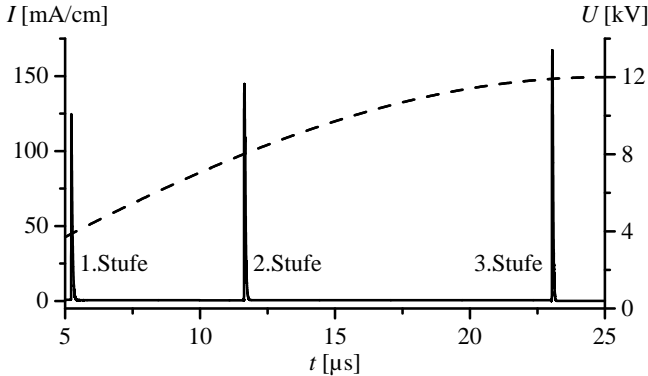


Abb. 4.20: Auf die Leiterlänge bezogener Entladungsstrom I im Verlauf der positiven Impulsspannung (Luft; 1,0 bar).

Die umgesetzte Wirkleistung besitzt im Vergleich mit gemessenen Werten am Elektrodenteilstück (vgl. Kap. 4.1) eine ähnliche stufenförmige Entwicklung und den gleichen Gesamtladungsumsatz (Abb. 4.21), der mit ca. 20 nC/cm deutlich größer ist als bei negativer Impulsspannung (9 nC/cm, Abb. 4.8, S. 58). Dies wird durch experimentelle Ergebnisse bestätigt [Ric95, Ric96]. Auch sind Einsatzspannung und Ladungsumsatz der ersten Entladungsstufe im Prinzip identisch (Simulation: 5,8 nC/cm, Messung: 6,4 nC/cm).

Abweichungen findet man hingegen hinsichtlich der Anzahl der Entladungsstufen. Während in der Simulation nur drei Stufen auftreten, sind in der experimentellen Untersuchung fünf zu erkennen. Dies lässt sich auf die Kanalstruktur der Entladung bei positiver Polarität zurückführen und wird in Abschnitt 4.5 diskutiert.

Abbildung 4.22 zeigt die nach den einzelnen Entladungsstufen auf der dielektrischen Oberfläche akkumulierte Oberflächenladung, die in allen drei Fällen ausgehend vom Triple-Junction-Punkt zunächst geringfügig abfällt und am Ende des geladenen Bereichs ein scharfes Maximum aufweist. Die Entstehung dieser Maxima ist auf die besonderen Verhältnisse

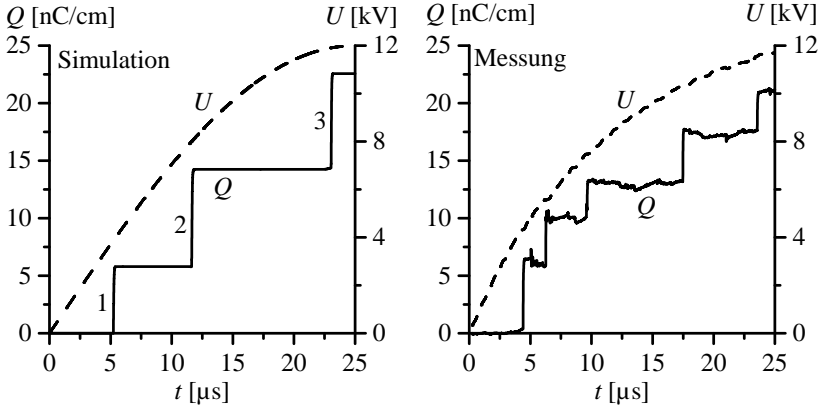


Abb. 4.21: Auf die Leiterlänge bezogene umgesetzte Wirkleistung Q im Verlauf der positiven Impulsspannung (Luft; 1,0 bar).

am Kopf der Entladungsstufen zurückzuführen und wird später diskutiert.

Die durch die Simulation bestimmte Oberflächenladungsdichte der ersten Entladungsstufe stimmt mit einem mittleren Wert von 15 nC/cm^2 mit experimentellen Untersuchungen überein, in denen für einen einzelnen positiven Spannungspuls in einer vergleichbaren Anordnung eine fast konstante Oberflächenladungsdichte von ca. 16 nC/cm^2 gefunden wurde [Gib00b]. Das Maximum der Flächenladungsdichte am Ende des Entladungskanals kann nach wenigen Sekunden experimentell nicht mehr

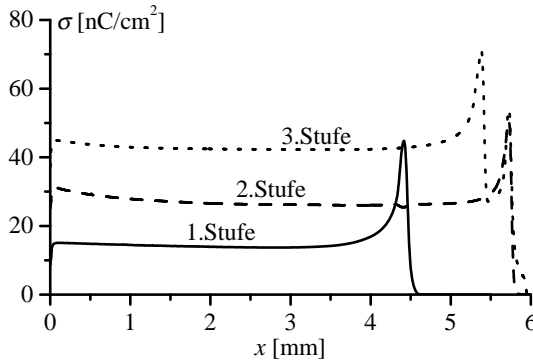


Abb. 4.22: Auf dem Dielektrikum akkumulierte Flächenladungsdichte σ nach den einzelnen in Abb. 4.20 gezeigten Entladungsstufen (positive Impulsspannung; Luft; 1,0 bar).

festgestellt werden, da es durch die Oberflächenleitfähigkeit abgebaut wird.

Die weiteren Entladungsstufen führen jeweils zu einer Erhöhung der Oberflächenladungsdichte um ca. 15 nC/cm^2 , so dass die im Spannungsmaximum vorhandene Flächenladungsdichte von 45 nC/cm^2 mit den Verhältnissen in der negativen Polarität nahe der Elektrode (Abb. 4.7, S. 56) vergleichbar ist.

Die erste Entladungsstufe erreicht bei einer anliegenden Spannung von $3,9 \text{ kV}$ eine Ausdehnung von $4,5 \text{ mm}$ auf der dielektrischen Oberfläche. Dieser Wert ist deutlich größer als die Ausdehnung bei negativer Polarität (vgl. Abb. 4.7, S. 56) und wird durch experimentelle Untersuchungen bestätigt, in denen sich an einer Anordnung mit einer einzelnen Elektrode eine Entladungslänge von 8 mm bei 4 kV ergab [Gib00b]. Die zweite Entladungsstufe breitet sich bis zu ca. 6 mm aus, was in der hier betrachteten Entladungsanordnung mit einem leichten Abstand der Elektroden von 12 mm die maximal mögliche Ausdehnung darstellt. Die dritte Entladungsstufe erreicht mit $5,5 \text{ mm}$ fast die gleiche Ausdehnung.

Der auf die Leiterlänge bezogene Entladungsstrom der ersten Stufe (Abb. 4.23) besitzt im Vergleich zu den Strompulsen bei negativer Polarität eine relativ große Halbwertsbreite von 39 ns (vgl. z. B. Abb. 4.15, 17 ns), die näherungsweise auch in den experimentellen Untersuchungen gefunden wurde.

Infolge der überkritischen Feldstärke kommt es im Bereich vor der Elektrode durch Stoßionisationsprozesse zur Produktion von Elektronen und positiven Ionen, so dass sich direkt vor der Anode ein

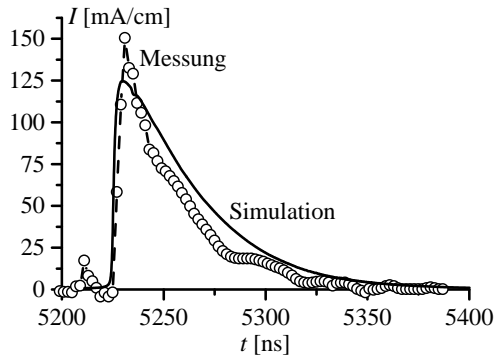


Abb. 4.23: Auf die Leiterlänge bezogener Entladungsstrom I während der ersten Entladungsstufe (positive Impulsspannung; Luft; $1,0 \text{ bar}$).

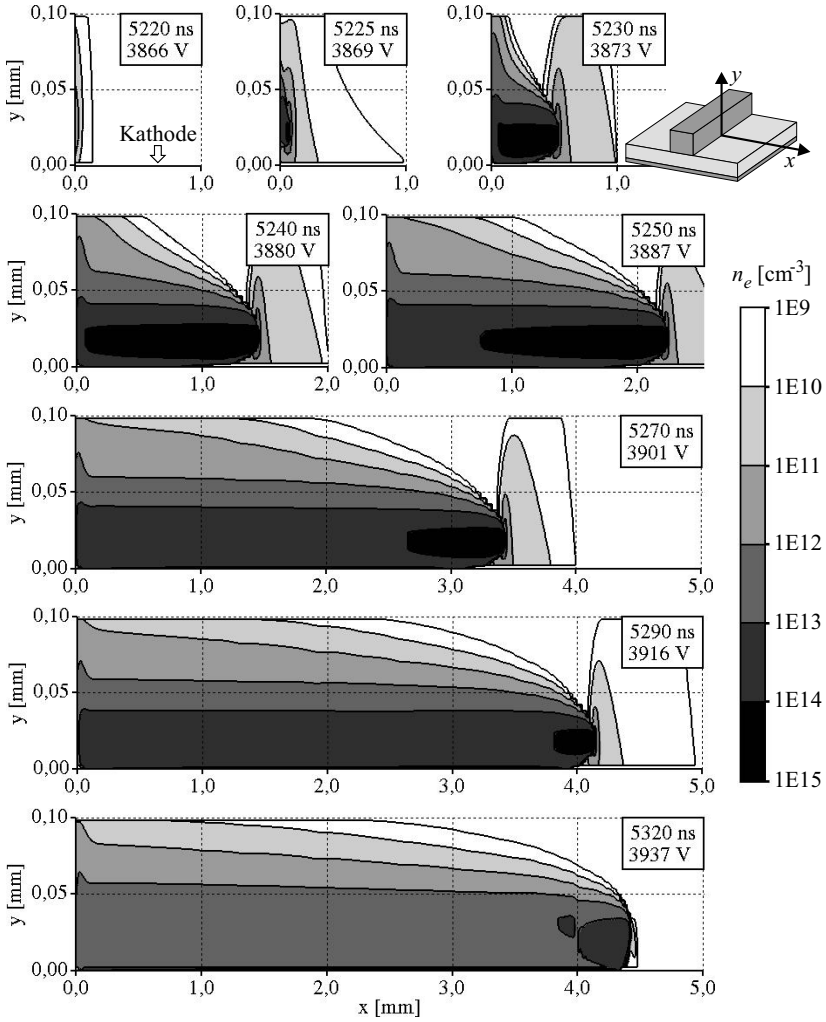


Abb. 4.24: Verteilung der Elektronendichte n_e während der ersten Entladungsstufe (positive Impulsspannung; Luft; 1,0 bar).

Maximum der Elektronendichte bildet (Abb. 4.24, 5220 ns). Während die Elektronen zur Anode abdriften und dort absorbiert werden, verbleiben die positiven Ionen im Raum vor der Anode und führen dort zu einer positiven Raumladungszone, aus der sich im weiteren Verlauf der Entladungsstufe ein positiver Streamer herausbildet (Abb. 4.24, 5230 ns).

Die Entladung breitet sich innerhalb eines Kanals von ca. $40\text{ }\mu\text{m}$ Höhe (Elektronendichte größer 10^{13} cm^{-3}) entlang der dielektrischen Oberfläche aus, wobei der Kopfbereich bis kurz vor Ende der Entladungsstufe fast unverändert bleibt (Abb. 4.24, 5240 ns – 5290 ns). Vor dem Kopf der Entladung bildet sich infolge der an der dielektrischen Oberfläche durch Photonen herausgelösten Elektronen ein vorionisiertes Gebiet mit Elektronendichten von ca. 10^9 cm^{-3} bis 10^{11} cm^{-3} . Hinter dem Kopf im Streamerkanal verringert sich die Elektronendichte langsam. Nach etwa 100 ns kommt es zum Stillstand der Entladungsausbreitung und zum Verlöschen der Entladungsstufe (Abb. 4.24, 5320 ns).

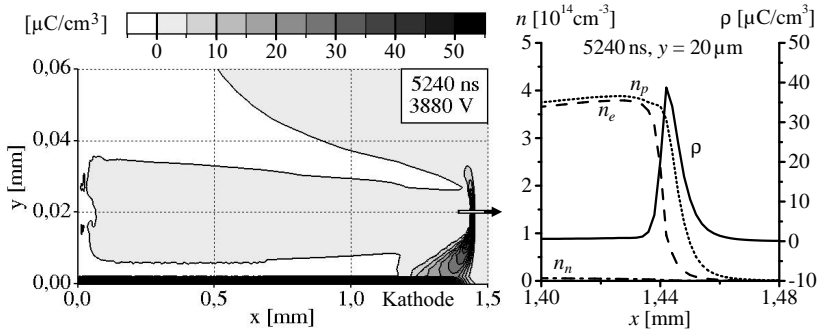


Abb. 4.25: Raumladungsdichte ρ und Teilchendichten der Elektronen (n_e), positiven (n_p) und negativen Ionen (n_n) während der ersten Entladungsstufe (positive Impulsspannung; Luft; 1,0 bar).

Die Raumladungsdichte während der Entladungsentwicklung bei positiver Polarität (Abb. 4.25) verdeutlicht den Streamercharakter der Entladung. Vor dem Kopf der Entladung bei $x = 1,44\text{ mm}$ zeigt sich in einer Höhe von etwa $20\text{ }\mu\text{m}$ eine schmale positive Raumladungszone mit Ladungsdichten bis zu $40\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^3$, die sich infolge der Driftbewegung der Elektronen in negative x-Richtung bildet. Diese Raumladungszone führt an der Spitze des Entladungskanals zu einer maximalen x-Komponente der reduzierten Feldstärke von ca. 700 Td (Abb. 4.26 und 4.27).

Aufgrund der Diffusion der Elektronen ist das Zentrum des Entladungskanals schwach positiv geladen (Abb. 4.25), während die Außenbereiche schwach negativ sind. Die Raumladungen in diesem Gebiet sind jedoch so gering, dass der Betrag der Feldstärke im Streamerkanal nur bei etwa 10 Td liegt (in Abb. 4.26 nicht aufgelöst). Vergleichbare Feldstärkeverteilungen im Bereich des Streamerkopfs und im Kanal sind auch bei der Simulation positiver Streamer in Koronaentladungen gefunden wor-

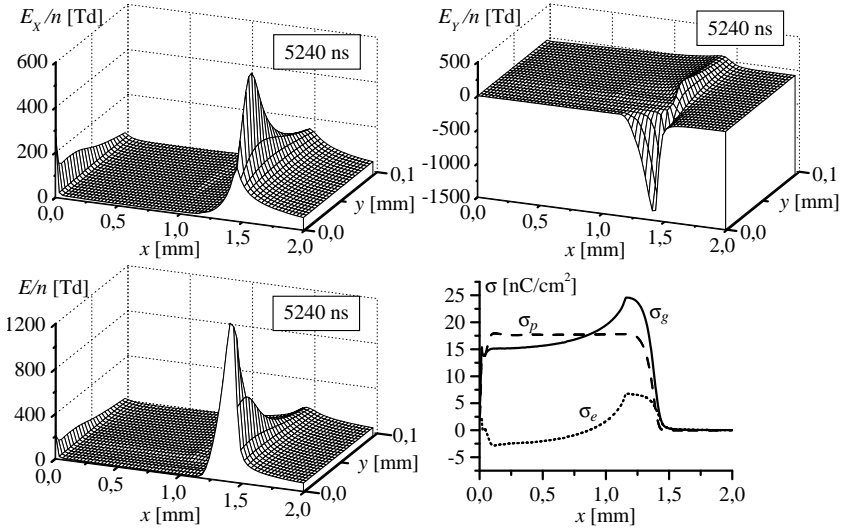


Abb. 4.26: Verteilung der Komponenten und des Betrags der reduzierten Feldstärke und Oberflächenladungsdichte der Elektronen (σ_e), der positiven Ionen (σ_p) und sämtlicher Ladungsträger ($\sigma_g = \sigma_e + \sigma_p + \sigma_n$) während der ersten Entladungsstufe zum Zeitpunkt $t = 5240$ ns (positive Impulsspannung; Luft; 1,0 bar).

den [Bab96, Mor97b]. Die schmale Raumladungszone vor dem Streamerkopf weitet sich bis zur dielektrischen Oberfläche auf eine Breite von etwa 0,2 mm auf (Abb. 4.25). In diesem Bereich bildet sich infolgedessen ein Kathodenfall, der einen Spannungsabfall von 290 V und eine Dicke von $12 \mu\text{m}$ besitzt. Maximal wird eine reduzierte Feldstärke von ca. 1400 Td erreicht (Abb. 4.26).

Aufgrund des Kathodenfalls und der Sekundärelektronenemission an der dielektrischen Oberfläche sind die Prozesse, die zur Akkumulation von Ladungsträgern auf der dielektrischen Oberfläche führen, komplizierter als bei negativer Polarität. Im Bereich des Kathodenfalls driften positive Ionen zur dielektrischen Oberfläche und führen dort zu einer positiven Flächenladungsdichte. Gleichzeitig werden Sekundärelektronen aus der dielektrischen Oberfläche herausgelöst, so dass eine zusätzliche positive Flächenladungsdichte entsteht (Abb. 4.26).

Sobald sich der Streamerkopf mit der positiven Raumladungszone und dem zugehörigen Kathodenfallraum auf der dielektrischen Oberfläche fortbewegt hat, verändern sich die Verhältnisse an der Oberfläche. Die fehlende positive Raumladung vor der dielektrischen Oberfläche

führt zu einem Rückfluss von Elektronen auf die Oberfläche, so dass sich hinter dem Streamerkopf im Kanal die y-Komponente der reduzierten Feldstärke bei Null einstellt (Abb. 4.26).

Aufgrund dieses Mechanismus sinkt die Flächenladungsdichte von 25 nC/cm^2 im Kathodenfallraum auf einen Wert von 15 nC/cm^2 im Kanalbereich ab. Zum Ende der ersten Entladungsstufe bleibt aus diesem Grund auf dem Dielektrikum ein Maximum der Oberflächenladungsdichte zurück (Abb. 4.22, S. 70), das infolge des Stillstands des Entladungskopfs einen vergleichsweise hohen Wert von 45 nC/cm^2 erreicht. Eine Kompensation dieser Flächenladungsdichte durch den Rückfluss von Elektronen ist nicht möglich, da in diesem Bereich nur geringe Elektronendichten erreicht werden.

Die Ausbreitung des Streamers entlang der dielektrischen Oberfläche lässt sich anhand des Maximums der x-Komponente der reduzierten Feldstärke am Streamerkopf verfolgen (Abb. 4.27). In der Anfangsphase der Entladung erreicht der Streamerkopf eine maximale Geschwindigkeit von ca. 10^7 cm/s (Abb. 4.27), die mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Entladung bei negativer Polarität vergleichbar ist (Abb. 4.18, S. 68). Im weiteren Verlauf der Entladung verringert sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit nahezu linear, bis die Entladung in einem Abstand von $4,5 \text{ mm}$ vom Triple-Junction-Punkt stehen bleibt. Das Maximum der x-Komponente der reduzierten Feldstärke bleibt trotz der Reduzierung der Geschwindigkeit zunächst konstant und fällt erst kurz vor Ende der Entladungsstufe ab (Abb. 4.27).

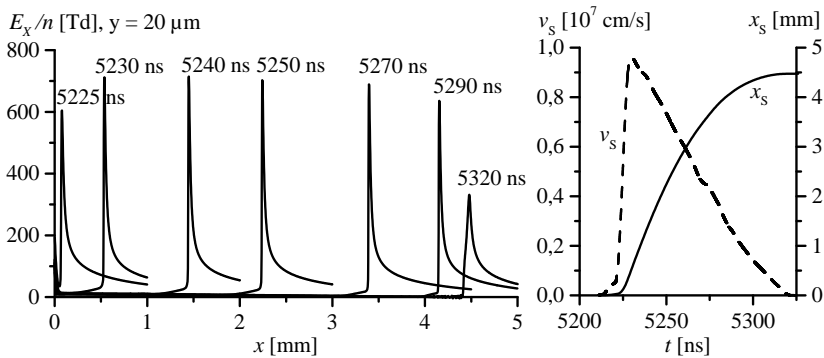


Abb. 4.27: x-Komponente der reduzierten Feldstärke E/n an der dielektrischen Oberfläche sowie Position x_s und Geschwindigkeit v_s des Feldstärkemaximums bzw. Streamerkopfs während der ersten Entladungsstufe (positive Impulsspannung; Luft; 1,0 bar).

Während die Raumladungs- und Feldstärkeverteilungen der positiven Oberflächenentladung mit den Verhältnissen bei der Streamerentwicklung in Koronaentladungen vergleichbar sind, ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenentladung um etwa eine Größenordnung kleiner [Mor97b, Ser01, Bab96]. Die geringere Geschwindigkeit der Oberflächenentladung ist auf die Sekundärelektronenemission an der dielektrischen Oberfläche zurückzuführen, die ein Verharren des Streamerkopfs bewirkt. Erst wenn es aufgrund der akkumulierten Oberflächenladung zu einer Verschiebung des Kathodenfalls auf der Oberfläche kommt, kann sich der Streamerkopf weiterbewegen. Deutlich wird dies an der Tatsache, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Entladung bei negativer Polarität, die vollständig durch die Akkumulation von Ladungsträgern bestimmt wird, mit der Geschwindigkeit bei positiver Polarität übereinstimmt.

Im Verlauf der positiven Impulsspannung (Abb. 4.20, S. 69) treten zwei weitere Entladungsstufen auf, die trotz der positiv vorgeladenen dielektrischen Oberfläche die gleichen Eigenschaften wie die erste Stufe besitzen.

4.3.3 Wechsellspannung

Im Wechsellspannungsbetrieb wird die Entladungsentwicklung durch Oberflächenladungen vorausgegangener Entladungen mit umgekehrter Polarität beeinflusst. Das in Abbildung 4.28 dargestellte Photomultipliersignal zeigt die Entladungstätigkeit während einer Periode der angelegten Wechsellspannung beginnend im Spannungsminimum. Zu diesem Zeitpunkt ist die dielektrische Oberfläche negativ aufgeladen. Mit steigender Spannung nimmt die Feldstärke zwischen den Elektroden und dem negativ geladenen Dielektrikum zu, so dass es deutlich vor dem Spannungsnulldurchgang, bei etwa $-5,9\text{ kV}$, zum Entladungseinsatz kommt. Zu diesem Zeitpunkt sind die Elektroden gegenüber der negativ vorgeladenen Oberfläche positiv geladen, im Folgenden wird deshalb von Entladungen bei positiver Polarität gesprochen (vgl. Abb. 4.28). Bis zum Maximum der angelegten Spannung tritt eine Vielzahl von Entladungen auf, wobei sich mit abnehmender Spannungsteilheit die Dichte der Entladungspulse verringert.

Anhand von CCD-Aufnahmen (Abb. 4.28), die mit einer Belichtungszeit von $5\text{ }\mu\text{s}$ im Bereich zwischen zwei Elektroden gemacht wurden, lässt sich erkennen, dass die Oberflächenentladungen im Spannungsanstieg der Wechsellspannung in verästelten Entladungskanälen

auftreten, wie sie auch anhand von Staubfiguren nach Beanspruchung mit positiver Impulsspannung (Abb. 1.3, S. 5) gefunden werden konnten. Die Entladungskanäle wachsen in ihrer Länge mit der angelegten Spannung zunächst schnell an und werden dann aufgrund der benachbarten Elektroflächenelektrode gebremst, wie anhand mehrerer CCD-Aufnahmen herausgefunden werden konnte (Abb. 4.29).

Verringert sich die an den Elektroflächenelektroden anliegende Spannung wieder, so kommt es aufgrund der nun positiv vorgeladenen dielektrischen Oberfläche vor dem Spannungsnulldurchgang bei einer Spannung von 5,6 kV erneut zum Einsatz der Entladungstätigkeit, die sich bis zum Spannungsminimum fortsetzt. In diesem Bereich zeigen die CCD-Aufnahmen helle Fußpunkte von Entladungen, die von dort aus fächerförmig auseinander laufen. Die Länge der Elektroflächenentladungen ist im Wechselspannungsbetrieb in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen [Gib96, Haa99] in beiden Polaritäten näherungsweise gleich (Abb. 4.29). Die bei negativer Impulsspannung mit Hilfe der Staubfigu-

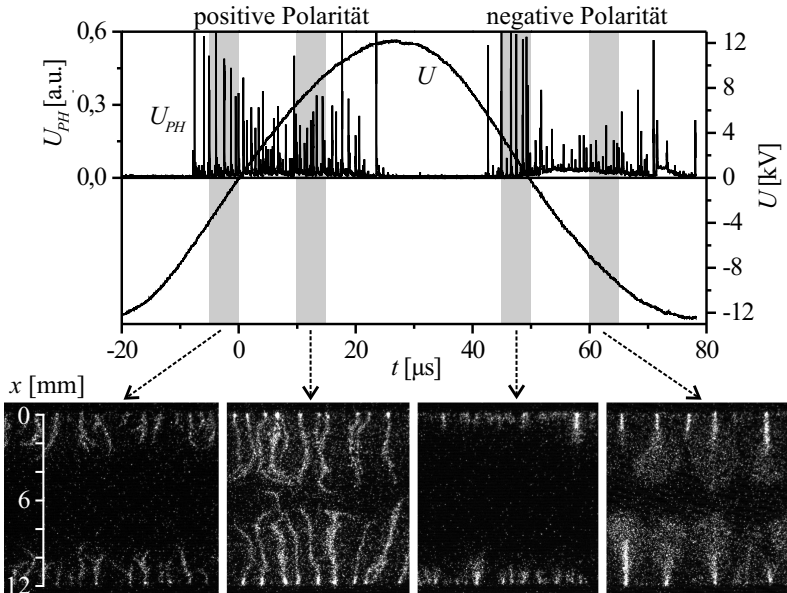


Abb. 4.28: Im Bereich des 3 mm breiten Elektroflächenteilstücks gemessenes Photomultipliersignal U_{PH} und CCD-Kamera-Aufnahmen im Bereich zwischen zwei Elektroflächenelektroden (lichter Abstand 12 mm) mit einer Belichtungszeit von $5 \mu s$ (Wechselspannung; Luft; 1,0 bar).

renteknik gefundene homogene Ladungsbedeckung (Abb. 1.2, S. 4) wird hier nicht beobachtet, da im Wechselspannungsbetrieb durch die vorausgegangenen Entladungen bei positiver Polarität eine inhomogene, positive Oberflächenladung auf dem Dielektrikum zurückgeblieben ist. Bei negativer Polarität zünden die Entladungen dann bevorzugt in Bereichen positiver Flächenladungsdichten.

Eine weitere Erklärung für die Unterschiede bei den beiden Untersuchungsmethoden ist die Tatsache, dass Staubfiguren erst nach dem Entladungsvorgang bei spannungsloser Anordnung gebildet werden können. Daher kommt es in der Nähe der Oberflächen Elektroden zu Rückentladungen, so dass dieser Bereich, in dem die Ansätze der Entladungen bei negativer Polarität liegen, nicht untersucht werden kann. Da die Entladungskanäle fächerförmig auseinander laufen, kann sich am Ende einer Entladungsgeneration eine nahezu homogene Ladungsverteilung im Bereich zwischen den Elektroden bilden.

Für die Simulation der Entladungstätigkeit im Wechselspannungsbetrieb wird die Entladungssimulation bei positiver Impulsspannung (Kap. 4.3.2) im Spannungsmaximum mit der zu diesem Zeitpunkt auf dem Dielektrikum akkumulierten Oberflächenladungsdichte (Abb. 4.23, S. 71) fortgesetzt und während des gesamten Spannungsabfalls bis zum Spannungsminimum durchgeführt (Abb. 4.30). Hierbei ergibt sich der Entladungseinsatz bei einer Spannung von 6,6 kV in weitgehender Übereinstimmung mit den experimentellen Untersuchungen (5,6 kV). Insgesamt entstehen im folgenden Spannungsverlauf neun Entladungspulse

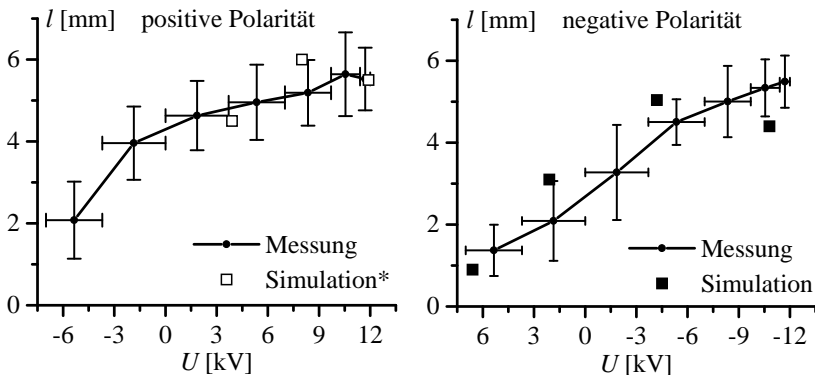


Abb. 4.29: Länge l der Oberflächenentladungen in Abhängigkeit der angelegten Spannung U (Wechselspannung bzw. *positive Impulsspannung; Luft; 1,0 bar).

mit unterschiedlichen Amplituden, die aufgrund der Akkumulation von Elektronen auf der dielektrischen Barriere zunächst zu einer Kompensation der vorhandenen positiven Ladung und schließlich zu einer negativen Oberflächenladung auf dem Dielektrikum führen (Abb. 4.30). Die Flächenladungsdichte erreicht in der Nähe der Elektrode betragsmäßig einen Wert von ca. 40 nC/cm^2 , der sich auch bei der Ladungsentwicklung bei positiver und negativer Impulsspannung ergibt (Abb. 4.7, S. 56).

Wie bei der Entladungsentwicklung auf ungeladenen Oberflächen kommt es zu einem stufenförmigen Wachstum der Entladung auf der Oberfläche, wobei die Entladungsausdehnung mit 5 mm deutlich größer ist als bei ungeladener Oberfläche (3,2 mm, Abb. 4.7, S. 56). Die größere Ausdehnung im Wechselspannungsbetrieb folgt aus der positiven Vor-

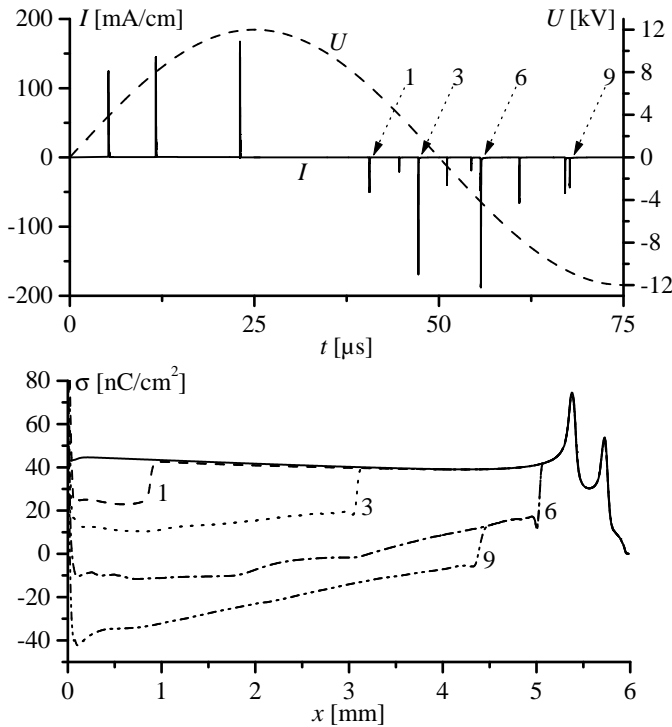


Abb. 4.30: Auf die Leiterlänge bezogener Entladungsstrom I und akkumulierte Oberflächenladungsdichte σ (Wechselspannung; Luft; 1,0 bar).

ladung der dielektrischen Oberfläche, die einer Erhöhung der angelegten Spannung gleich kommt. Die Entladungslängen der ersten, dritten, sechsten und neunten Entladungsstufe stimmen gut mit den experimentell ermittelten Längen überein (Abb. 4.29).

Die Entladungsentwicklung bei positiv vorgeladener Oberfläche wird von den gleichen Mechanismen bestimmt wie im Fall der ungeladenen Oberfläche. Im Verlauf der Entladungspulse entsteht ein kathodengerichteter Streamer, der bei Erreichen der Kathodenoberfläche zum Kathodenfall führt. Im Kathodenfall werden wie bei negativer Impulsspannung Feldstärkewerte von ca. 2000 Td erreicht. Gleichzeitig breitet sich die Oberflächenentladung entlang der dielektrischen Oberfläche aus, wobei am Kopf der Entladung ein Feldstärkemaximum zwischen 150 Td und 250 Td entsteht. Zu erkennen ist dies z. B. anhand der Elektronendichte während der dritten Entladungsstufe bei negativer Polarität im Wechselspannungsbetrieb (Abb. 4.31), die sich ähnlich wie die dritte Entladungsstufe bei negativer Impulsspannung (Abb. 4.16, S. 66) entwickelt.

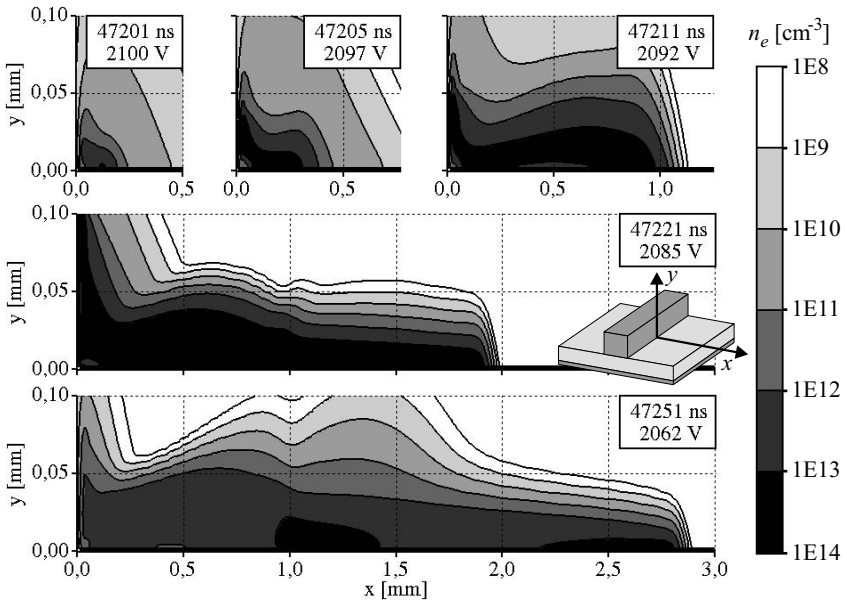


Abb. 4.31: Verteilung der Elektronendichte n_e während der dritten Entladungsstufe bei negativer Polarität (Wechselspannung; Luft; 1,0 bar).

4.4 Entladungsentwicklung in Sauerstoff

Die Entladungsentwicklung in Sauerstoff unterscheidet sich bei beiden Polaritäten nicht grundsätzlich von derjenigen in Luft. Insbesondere tritt auch in Sauerstoff das stufenförmige Wachstum der Oberflächenentladung auf [Hum01a, Hum01b], wobei die akkumulierten Ladungsdichten auf dem Dielektrikum die gleichen Werte erreichen wie in Luft.

Bei negativer Polarität tritt in jeder Entladungsstufe ein Kathodenfall mit vergleichbaren Eigenschaften an der metallischen Oberflächelektrode auf und die Ausbreitung der Entladung ist mit einem schwachen Streamermechanismus am Kopf der Entladung verbunden [Hum00a, Hum00b]. Unterschiede zwischen den beiden Prozessgasen sind hinsichtlich der Geschwindigkeit der Entladungsprozesse zu beobachten. Während die in Luft gefundenen Halbwertsbreiten der Entladungspulse zwischen 10 ns und 20 ns betragen (Abb. 4.9, S. 59 bzw. Abb. 4.15, S. 65), werden in Sauerstoff Halbwertsbreiten von 5 ns bis 10 ns erreicht [Hum01a]. Ähnliche Unterschiede konnten auch bei der Untersuchung von Volumenentladungen gefunden werden [Bra90].

Die unterschiedlichen Zeitkonstanten der Entladungsentwicklung sind darauf zurückzuführen, dass der effektive Ionisationskoeffizient in Sauerstoff infolge der größeren Elektronegativität bei Überschreiten der kritischen Feldstärke deutlich steiler ansteigt als in Luft (Abb. 2.5, S. 18). Dies führt dazu, dass die Entladungstätigkeit in Sauerstoff schneller einsetzt, da in Gebieten mit überkritischer Feldstärke mehr Elektronen produziert werden als im Fall von Luft bei vergleichbarer Feldstärke. Bei Unterschreiten der kritischen Feldstärke kommt es in Sauerstoff hingegen aufgrund der größeren Elektronegativität zu einem schnelleren Verlöschen der Entladung.

Auch die Mechanismen der Entladungsentwicklung bei positiver Polarität sind nicht vom Prozessgas abhängig. In Sauerstoff tritt ebenfalls ein positiver Streamer auf, der sich mit der gleichen maximalen Geschwindigkeit von 10^7 cm/s auf der dielektrischen Oberfläche ausbreitet. Die Feldstärkeverhältnisse am Kopf der Entladung sind hierbei fast identisch mit denen in Luft [Hum01a, Hum01b].

Die Geschwindigkeit der Entladungsentwicklung bei positiver Polarität bzw. die Halbwertsbreite der entsprechenden Strompulse unterscheidet sich in den beiden Prozessgasen nicht. In beiden Fällen wird eine Halbwertsbreite von ca. 40 ns (Abb. 4.23, S. 71 bzw. [Hum01a]) erreicht. Dies bestätigt die oben getroffene Aussage (siehe S. 76), dass die Geschwindigkeit der Entladungsausbreitung bei positiver Polarität durch

die Akkumulation der Ladungsträger auf dem Dielektrikum und der damit verbundenen Verschiebung des Kathodenfalls bestimmt und nicht durch den Streamermechanismus beeinflusst wird. Anderenfalls würde man aufgrund der unterschiedlichen effektiven Ionisationskoeffizienten unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten in Luft und Sauerstoff erwarten.

4.5 Bewertung der Ergebnisse

Anhand einzelner Entladungstropfpulse, der umgesetzten Wirkladung, der auf dem Dielektrikum akkumulierten Flächenladungsdichte und der Entladungslänge zeigt sich eine weitgehende Übereinstimmung zwischen Simulationsergebnissen und experimentellen Untersuchungsergebnissen verschiedener Quellen. Die vorhandenen, geringen Abweichungen werden in diesem Abschnitt diskutiert. Darüber hinaus werden im Folgenden Gründe für die unterschiedliche Entladungslänge bei negativer und positiver Polarität diskutiert.

4.5.1 Abweichungen zwischen Simulation und Experiment

Bei negativer Impulsspannung sind in der Simulation gegenüber dem Experiment weniger Entladungsstufen und ein insgesamt kleinerer Wirkladungsumsatz gefunden worden (Abb. 4.8, S. 58). Zurückführen lässt sich dies zum einen auf Messabweichungen, die durch Störungen infolge des transienten Entladungsvorgangs entstehen. Des Weiteren kommt es zur Beeinflussung der Strommessung am 3 mm breiten Elektroden-teilstück aufgrund der Influenzwirkung der Raum- und Flächenladungsdichten, die von gegenüberliegenden oder benachbarten Elektroden-teilen der Entladungsanordnung ausgehen (vgl. Kap. 4.1). Auch werden die in der Simulation angenommenen idealen Randbedingungen in den experimentellen Untersuchungen nicht vollständig eingehalten. So kann es aufgrund von Inhomogenitäten an den Oberflächenelektroden, insbesondere im Bereich des Elektroden-teilstücks, oder durch Verschmutzungen der dielektrischen Barriere zu Veränderungen der Zündbedingungen einzelner Entladungspulse kommen.

Bei positiver Impulsspannung ergibt sich in der Simulation ebenfalls eine kleinere Anzahl von Entladungsstufen als im Experiment, wobei der Gesamtwirkladungsumsatz vergleichbar ist (Abb. 4.21, S. 70). Neben den oben genannten Gründen muss in diesem Fall auch die Kanalstruktur der Oberflächenentladung bei positiver Polarität, die in der Simula-

tion mit einem zweidimensionalen Ansatz modelliert wird, berücksichtigt werden. Anhand der CCD-Aufnahmen (Abb. 4.28, S. 77) lässt sich abschätzen, dass an dem 3 mm breiten Elektrodenteilstück im Belichtungszeitraum von $5 \mu\text{s}$ etwa zwei bis drei Entladungskanäle auftreten. Diese Kanäle entwickeln sich u. U. nicht gleichzeitig, so dass im gemessenen Wirkladungsumsatz mehrere Entladungsstufen zu erkennen sind, die parallelen Entladungskanälen zugeordnet werden können. Der auf die Leiterlänge bezogene Gesamtladungsumsatz während der Viertelperiode kann mit Hilfe der zweidimensionalen Modellierung korrekt wiedergegeben werden, da die Dichte der Entladungskanäle so hoch ist, dass sich im Spannungsmaximum näherungsweise eine homogene Ladungsbedeckung bildet (Abb. 1.3, S. 5).

Darüber hinaus können auch die Eigenschaften der Spannungsquelle für die unterschiedliche Anzahl der experimentell und mit Hilfe der Simulation gefundenen Entladungsstufen verantwortlich sein. Bei der Modellierung wird die Spannungsquelle als starre Quelle angenommen und die kapazitiven und induktiven Eigenschaften der Entladungsanordnung und der Zuleitungen vernachlässigt. Aus diesem Grund steigt die Spannung an den Oberflächen Elektroden auch während einer Entladungsstufe kontinuierlich um 1% bis 2% an. Bei den experimentellen Untersuchungen ist diese ideale Voraussetzung nicht gegeben. Es konnten Spannungseinbrüche von bis zu 5% festgestellt werden, die zu einem vorzeitigen Ende einer gezündeten Entladungsstufe und einer geringeren Oberflächenladungsdichte führen. Insgesamt ergibt sich hieraus eine größere Anzahl von Entladungsstufen.

4.5.2 Entladungslängen bei positiver und negativer Polarität

Die Simulationsergebnisse bestätigen die experimentell bekannte Tatsache, dass im Impulsbetrieb die Länge von Oberflächenentladungen bei positiver Polarität der Elektroden deutlich größer ist als bei negativer Polarität [Gib00b]. Die Ursachen für die unterschiedlichen Entladungslängen lassen sich anhand der Simulationsergebnisse analysieren und sind in den Entladungsmechanismen zu finden. Bei positiver Polarität entsteht an der Spitze der Entladungsstufe ein ausgeprägter, positiver Streamer verbunden mit einem Kathodenfall an der dielektrischen Barriere. Infolge der hohen Feldstärken von bis zu 1400 Td am Entladungskopf kann sich die Entladung weit in Bereiche hinein ausbreiten, in denen zu Beginn der Entladungsstufe keine kritische Feldstärke vorliegt. Bei negativer Polarität kommt es an der Spitze der Entladung nur auf-

grund der Akkumulation von Ladungsträgern auf dem Dielektrikum zu einem Feldstärkemaximum, das im Bereich von 150 Td bis 260 Td liegt. Aufgrund dieser geringeren Feldstärkeerhöhung ist die Entladungsausbreitung im Wesentlichen auf den kritischen Bereich der unbeeinflussten Feldstärkeverteilung begrenzt.

Die Gründe für die unterschiedlichen Entladungsmechanismen sind durch die Entladungsanordnung gegeben. Eine signifikante Feldstärkeerhöhung ist mit einer Raumladungszone verbunden, die durch eine Trennung von negativen und positiven Ladungsträgern entsteht. Bei negativer Polarität bildet sich vor der metallischen Kathodenoberfläche infolge der Elektronendriftbewegung eine positive Raumladungszone, die zum Kathodenfall führt. An der Entladungsspitze kann sich keine signifikante Raumladungszone bilden, da sich die Elektronen, die zur dielektrischen Oberfläche driften, und die positiven Ionen, die im betrachteten Nanosekunden-Zeitraum im Entladungsgebiet verharren, ladungsmäßig kompensieren.

Bei positiver Polarität der Oberflächen Elektroden entsteht hingegen an der Spitze der Entladung ein Kathodenfall verbunden mit einer signifikanten Raumladung und einer Feldstärkeerhöhung. Im Unterschied zur negativen Polarität ist der Ort des Kathodenfalls nicht durch geometrische Randbedingungen festgelegt und kann sich auf der dielektrischen Oberfläche verschieben. Die Bewegung des Kathodenfallraums wird durch die Bildung einer Flächenladungsdichte auf dem Dielektrikum hervorgerufen, die nicht nur durch akkumulierte positive Ionen, sondern auch durch herausgelöste Sekundärelektronen entsteht (Abb. 4.26, S. 74).

Infolge der Driftbewegung der Elektronen zur metallischen Anode bildet sich auch direkt vor dem Kopf der Entladung eine schmale, positive Raumladungszone (Abb. 4.25, S. 73), die zu einer zusätzlichen Feldstärkeanhebung in diesem Bereich führt. Vor dem Streamerkopf entsteht infolge der Sekundärelektronenemission am Dielektrikum eine vorionisierte Zone (Abb. 4.24, S. 72), die die Entladungsausbreitung zusätzlich erleichtert.

5 Ozonerzeugung mit Oberflächenentladungen

Mit Hilfe der Ergebnisse zum dynamischen Verhalten von Oberflächenentladungen werden in diesem Kapitel die Prozesse bei der Ozonerzeugung untersucht. Hierbei werden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt (vgl. Kap. 2.2). Zum einen wird ein nulldimensionales Modell eingesetzt, dass die plasmachemischen Vorgänge über das Entladungsvolumen gemittelt beschreibt und aufgrund der geringen Berechnungszeit die Simulation einer Vielzahl von aufeinander folgenden Entladungspulsen zulässt. Zum anderen werden mit einem zweidimensionalen Modell die plasmachemischen Vorgänge in Abhängigkeit der Entladungsentwicklung orts aufgelöst untersucht.

Zur Interpretation der Simulationsergebnisse und zum Vergleich mit experimentellen Ergebnissen werden die folgenden Größen herangezogen:

- Die *Ozonkonzentration* $[O_3]$ gibt die Menge Ozon pro Volumeneinheit des Prozessgases an. Um eine Vergleichbarkeit bei unterschiedlichen Randbedingungen sicherzustellen, wird das betrachtete Gasvolumen auf Standardbedingungen für Druck ($p_0 = 1,013$ bar) und Temperatur ($T_0 = 273,15$ K) bezogen. Die Ozonkonzentration wird entsprechend in der Einheit g/Nm^3 (Normkubikmeter) angegeben.
- Die *Energieausbeute* A_{Ozon} gibt den Energieaufwand zur Erzeugung einer bestimmten Menge Ozon an und wird in der Einheit g/kWh angegeben.

Bei der Optimierung der Ozonproduktion können die Ozonkonzentration und die Energieausbeute nicht unabhängig voneinander betrachtet werden. Mit ansteigender Ozonkonzentration verringert sich in der Regel die Energieausbeute. Ein Vergleich bzw. eine Optimierung der Energieausbeute kann demnach nur bei identischen Ozonkonzentrationen durchgeführt werden.

5.1 Einfluss der Feldstärke

Die reduzierte Feldstärke bestimmt die Energieverteilung der Elektronen und somit die Wahrscheinlichkeit der Sauerstoffdissoziation in der Entladung. Unter Annahme einer vollständigen Umwandlung der produzierten Sauerstoffatome in Ozon lässt sich die maximale Energieausbeute der Ozonerzeugung aus Luft und Sauerstoff in Abhängigkeit der

reduzierten Feldstärke berechnen [Bra90]. Für Sauerstoff ergibt sich ein optimaler Bereich der Energieausbeute zwischen 100 Td und 250 Td, der durch experimentelle Untersuchungen bestätigt werden konnte [Gib00b].

Aufgrund der unterschiedlichen Elektronenenergieverteilungen (vgl. Abb. 2.3, S. 17) liegt der optimale Bereich für die Ozonerzeugung aus Luft bei höheren Feldstärken, im Bereich von 180 Td bis 300 Td [Bra90]. Niedrige reduzierte Feldstärken haben somit bei der Ozonerzeugung aus Luft einen wesentlich größeren Einfluss auf die Energieausbeute als im Fall von Sauerstoff.

Zur Beurteilung der im Mittel auf die Elektronen wirkenden Feldstärke während der Entladungsentwicklung wird die *effektive Feldstärke* E_{eff} definiert. Hierzu wird der Feldstärkebetrag E mit der Elektronendichte n_e gewichtet und über das Entladungsvolumen V gemittelt:

$$E_{\text{eff}} = \frac{\int_V E n_e dV}{\int_V n_e dV} \quad (5.1)$$

Während der dritten Stufe der Oberflächenentladung bei negativer Impulsspannung verringert sich die reduzierte effektive Feldstärke von 190 Td auf etwa 60 Td (Abb. 5.1, links), wobei sie zum Zeitpunkt des maximalen Entladungsstroms schon auf 105 Td abgefallen ist. Auch bei den weiteren Pulsen bei negativer Polarität treten ähnliche Verläufe der effektiven Feldstärke auf, wobei die maximale Feldstärke von 190 Td bis 240 Td und die minimale Feldstärke von 60 Td bis 80 Td schwankt.

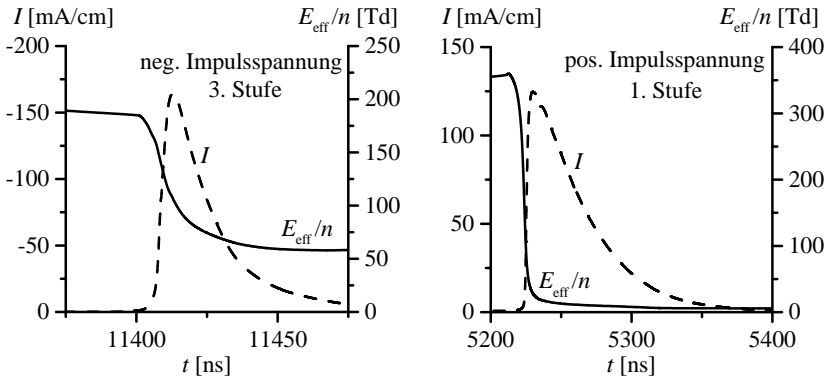


Abb. 5.1: Effektive Feldstärke während der dritten Entladungsstufe bei negativer Impulsspannung (vgl. Abb. 4.15, S. 65) und der ersten Entladungsstufe bei positiver Impulsspannung (vgl. Abb. 4.23, S. 71) (Luft; 1,0 bar).

Bei positiver Impulsspannung verringert sich die effektive Feldstärke während der Entladungsentwicklung deutlich stärker (Abb. 5.1, rechts) und fällt von einem anfänglichen Wert von 360 Td auf ca. 10 Td ab. Schon zum Zeitpunkt des maximalen Entladungsstroms wird nur noch eine effektive Feldstärke von 30 Td erreicht. Dieser starke Abfall ist auf den Streamermechanismus während der Entladungsentwicklung zurückzuführen. Am Streamerkopf werden zwar Feldstärken von bis zu 1400 Td (Abb. 4.26, S. 74) erreicht, jedoch ist in diesem Bereich die Elektronendichte aufgrund der Elektronendriftbewegung gering (Abb. 4.25, S. 73). In Bereichen hoher Elektronendichten, d. h. im Streamerkanal, ist hingegen die Feldstärke mit Werten von etwa 10 Td niedrig.

Anhand dieser Ergebnisse ist zu erwarten, dass die Energieausbeute insbesondere bei positiver Polarität gering ist. Jedoch kann man bei einer genaueren Analyse mit Hilfe der orts aufgelösten Simulation (Kap. 5.3) zeigen, dass sich die Ausbeuten bei beiden Polaritäten nicht signifikant voneinander unterscheiden.

5.2 Ergebnisse der nulldimensionalen Modellierung

Um die plasmachemischen Vorgänge im Oberflächenozonerzeuger in erster Näherung bestimmen zu können, wird eine nulldimensionale Modellierung durchgeführt (vgl. Kap. 2.2), die über das Entladungsvolumen gemittelte Werte liefert. Hierzu wird ein zeitabhängiger Feldstärkeverlauf vorausgesetzt, der näherungsweise dem Verlauf der effektiven Feldstärke bei negativer Polarität entspricht (Abb. 5.1, links). Die Feldstärke fällt hierbei von 190 Td exponentiell auf 60 Td ab. Beginn und Zeitkonstante des Abfalls werden so angepasst, dass sich während der Simulation ein Stromdichtepuls mit einer Amplitude von ca. 40 A/cm^2 und einer Halbwertsbreite von ca. 10 ns in Luft und 5 ns in Sauerstoff einstellt (Abb. 5.2). Die Stromdichteamplituden und Halbwertsbreiten sind hierbei an die Ergebnisse der zweidimensionalen Simulation bei negativer Polarität angepasst (Kap. 4.4).

Eine nulldimensionale Modellierung mit den charakteristischen Feldstärke- und Stromverläufen der positiven Polarität (Abb. 5.1, rechts) ist nicht möglich, da im Rahmen des nulldimensionalen Modellierungsansatzes bei Feldstärken unterhalb von 100 Td kein Stromfluss möglich ist. Auch ist die Mittelung der relevanten Plasmaparameter über das Volumen aufgrund des ausgeprägten Streamermechanismus und der daraus resultierenden stark inhomogenen Verteilungen der Ladungsträgerdichten und Feldstärke nicht sinnvoll. Trotz dieser Einschränkungen lassen

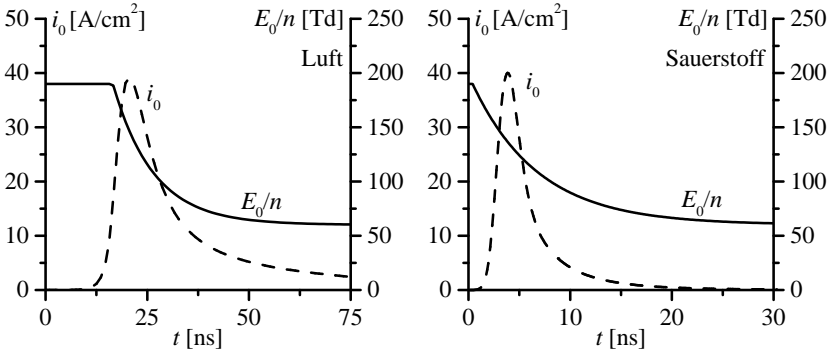


Abb. 5.2: Verlauf der reduzierten Feldstärke E_0/n und der Stromdichte i_0 für die nulldimensionale Modellierung der Ozonerzeugung in Luft und Sauerstoff bei 1,0 bar.

sich mit der nulldimensionalen Modellierung die wesentlichen Zusammenhänge und Einflussparameter bei der Ozonerzeugung untersuchen.

Abbildung 5.3 zeigt die zeitliche Entwicklung ausgewählter Plasmabestandteile nach einem einzelnen Entladungspuls in Luft bei Normaldruck und Raumtemperatur. Die plasmachemischen Vorgänge werden dabei mit Hilfe des im Anhang angegebenen Reaktionsgleichungssystems berechnet. Die Entladungstätigkeit führt neben der Ionisation auch zur Anregung und Dissoziation von Molekeln des Prozessgases. Während die

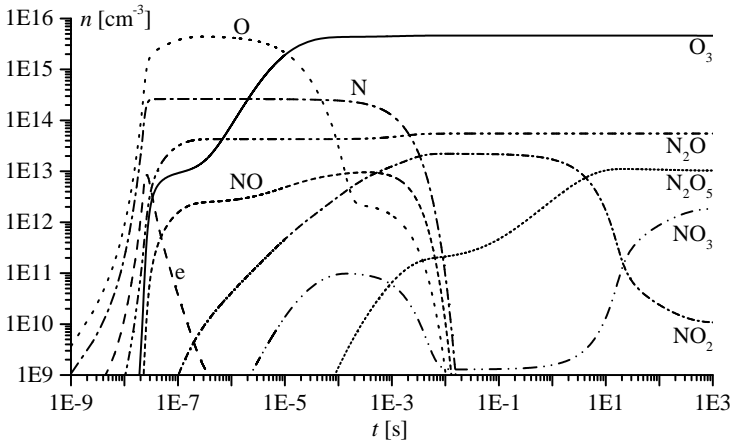


Abb. 5.3: Teilchendichten ausgewählter Plasmakomponenten nach einem einzelnen Entladungspuls (Luft; 1,0 bar; 293 K).

entstehenden Sauerstoffatome innerhalb von ca. $10\ \mu\text{s}$ zu Ozon umgewandelt werden, bleiben die Stickstoffatome deutlich länger vorhanden und werden erst nach ca. 10 ms vollständig aufoxydiert.

Mit Hilfe der nulldimensionalen Modellierung lässt sich der Einfluss aufeinander folgender Entladungspulse auf die chemische Zusammensetzung im Entladungsbereich berechnen. Hierbei wird im Folgenden insbesondere die Ozonproduktion in Abhängigkeit der Prozessgastemperatur und der Folgefrequenz der Entladungspulse in Luft und Sauerstoff untersucht. Die entsprechenden Simulationsergebnisse werden mit experimentellen Ergebnissen [Pie99, Haa99] verglichen, die mit einem Volumenozonerzeuger mit einer Spaltweite von 0,5 mm und dem im Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Oberflächenozonerzeuger gewonnen wurden. Die dielektrischen Barrieren der Ozonerzeuger hatten in beiden Fällen die gleichen Eigenschaften.

5.2.1 Temperatureinfluss

Bei einer Pulsfolgefrequenz von 10 kHz und einem Druck von 1 bar ergibt sich in Luft bei Erhöhung der Gastemperatur von 293 K auf 343 K eine Verringerung der maximal erreichbaren Ozonkonzentration um 73% von $60\ \text{g}/\text{Nm}^3$ auf $16\ \text{g}/\text{Nm}^3$ (Abb. 5.4, links). Die Energieausbeute erreicht unabhängig von der Temperatur einen maximalen Wert von ca. $40\ \text{g}/\text{kWh}$ bei der Ozonkonzentration Null. Von diesem Maximalwert fällt die Energieausbeute mit der Ozonkonzentration ab, wobei die Steigung des Abfalls von der Temperatur abhängt (Abb. 5.4, rechts).

Beim Vergleich der Berechnungsergebnisse mit experimentellen Ergebnissen erhält man für die Volumenentladungsanordnung eine gute Übereinstimmung. In der Oberflächenentladungsanordnung hingegen wurde experimentell ab einer Energiedichte von $500\ \text{Wh}/\text{Nm}^3$ eine Reduzierung und ab $750\ \text{Wh}/\text{Nm}^3$ eine vollständige Zerstörung der Ozonkonzentration gefunden, die sich mit Hilfe der Simulation bei konstanter Temperatur nicht nachvollziehen lässt (Abb. 5.4, links).

Unter Annahme einer mit der Energiedichte linear ansteigenden mittleren Temperatur im Entladungsvolumen (Abb. 5.5, rechts) kann der Rückgang der Ozonkonzentration näherungsweise modelliert werden, wobei sich schon bei einer Energiedichte von $1\ \text{kWh}/\text{Nm}^3$ Übertemperaturen von 100 K bzw. 200 K im Entladungsvolumen ergeben. Bei experimentellen Untersuchungen wurden aufgrund guter Kühlbedingungen nur Übertemperaturen von ca. 30 K festgestellt [Haa99]. Möglicherweise treten jedoch messtechnisch nicht erfassbare, lokale Temperaturerhöhungen

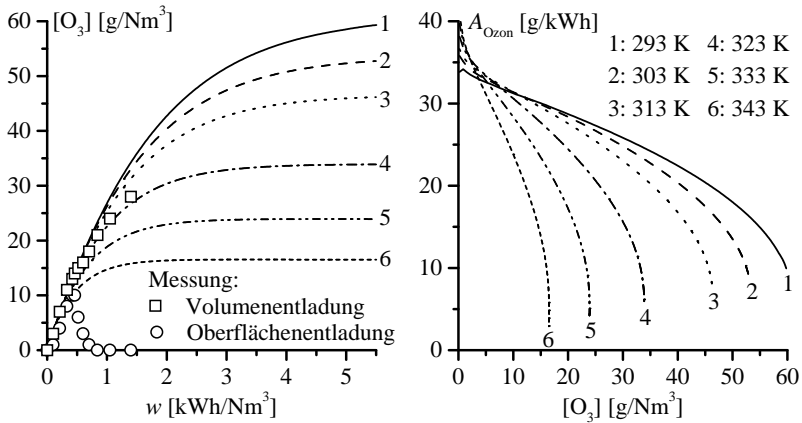


Abb. 5.4: Ozonkonzentration $[O_3]$ und Energieausbeute A_{Ozon} für unterschiedliche Gastemperaturen (Luft; 1,0 bar; Pulsfolgefrequenz 10 kHz) im Vergleich mit Messwerten aus [Pie99].

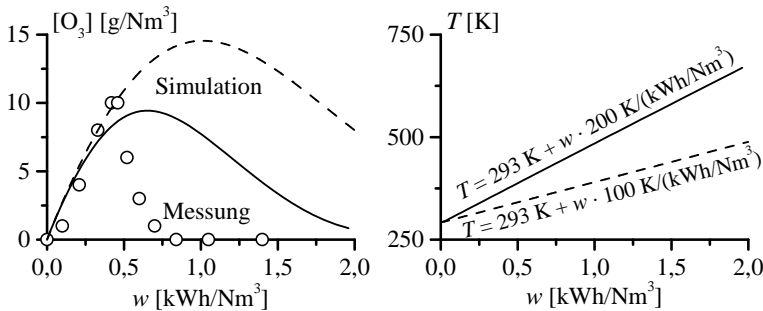


Abb. 5.5: Ozonkonzentration $[O_3]$ in Abhängigkeit der Energiedichte bei Annahme unterschiedlicher linearer Temperaturanstiege (Luft; 1,0 bar; Pulsfolgefrequenz 10 kHz) im Vergleich mit Messwerten aus [Pie99].

auf. Zur Klärung dieser Fragestellung wird die Ozonerzeugung aus Luft mit Oberflächenentladungen im Abschnitt 5.3 orts aufgelöst untersucht.

Bei der Ozonerzeugung aus Sauerstoff hat die Temperatur einen geringeren Einfluss. Bei Erhöhung der Temperatur von 293 K auf 343 K kommt es zu einer Reduzierung der maximal erreichbaren Ozonkonzentration um 55% von $110 g/Nm^3$ auf $50 g/Nm^3$ (Abb. 5.6, links). Die Energieausbeute erreicht unabhängig von der Temperatur zu Beginn des Ozonerzeugungsprozesses einen maximalen Wert von ca. $175 g/kWh$ (Abb. 5.6, rechts).

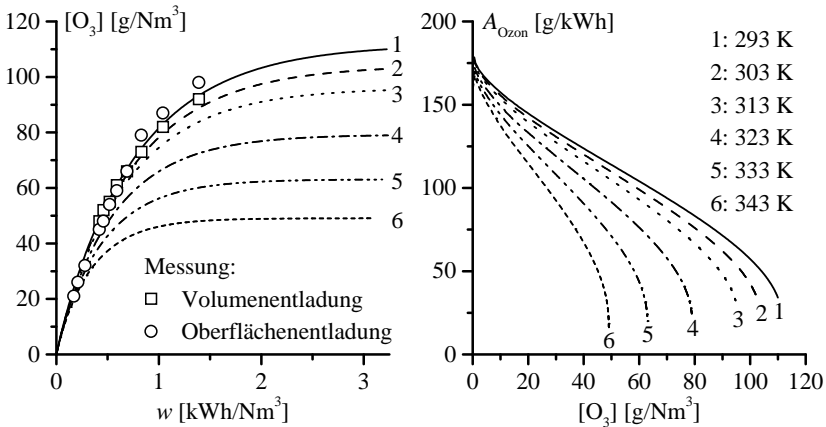


Abb. 5.6: Ozonkonzentration $[O_3]$ und Energieausbeute A_{Ozon} für unterschiedliche Gastemperaturen (Sauerstoff; 1,0 bar; Pulsfolgefrequenz 10 kHz) im Vergleich mit Messwerten aus [Haa99].

Zurückzuführen ist die Temperaturabhängigkeit der Ozonerzeugung auf verschiedene Prozesse. Mit steigender Temperatur sinkt die Geschwindigkeit der dominierenden ozonerzeugenden Reaktion ($O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$). Gleichzeitig steigt die Geschwindigkeit der ozonabbauenden Reaktion ($O + O_3 \rightarrow 2 O_2$), so dass es zu einer sinkenden Energieausbeute der Ozonerzeugung kommt [Küc90]. Bei der Ozonerzeugung aus Luft sind darüber hinaus katalytische Stickoxidreaktionen an der Ozonzerstörung beteiligt, die mit steigender Temperatur an Bedeutung gewinnen [Bra88]. Dies führt zu einem ausgeprägteren temperaturbedingten Rückgang der Ozonproduktion aus Luft im Vergleich zur Ozonproduktion aus Sauerstoff.

5.2.2 Einfluss der Pulsfolgefrequenz

Die Pulsfolgefrequenz gibt die Anzahl von Entladungspulsen pro Sekunde an und ist nicht mit der Frequenz der Betriebsspannung des Ozoneerzeugers gleichzusetzen. Wenn man die Ergebnisse der zweidimensionalen Simulation der Entladungsentwicklung im Wechselspannungsbetrieb zugrunde legt (Abb. 4.30, S. 79), treten in einer Periode der angelegten Spannung mindestens zwölf Entladungspulse auf. Auch wenn man berücksichtigt, dass es aufgrund des stufenförmigen Wachstums und der spezifischen Entladungsmechanismen nicht zu einer homogenen Produktion der verschiedenen Plasmakomponenten kommt, kann in erster Nähe-

rung angenommen werden, dass die Pulsfolgefrequenz etwa eine Größenordnung über der Betriebsfrequenz liegt.

Ab einer Pulsfolgefrequenz von etwa 20 kHz ist eine Reduzierung der Ozonproduktion und Energieausbeute in Luft feststellbar. Mit ansteigender Pulsfolgefrequenz verringert sich die Ozonkonzentration und die Energieausbeute weiter, so dass sich bei Frequenzen von 50 kHz, 200 kHz und 1 MHz um 5%, 20% und 50% reduzierte Ozonkonzentrationen ergeben (Abb. 5.7, links). Die Energieausbeute reduziert sich entsprechend

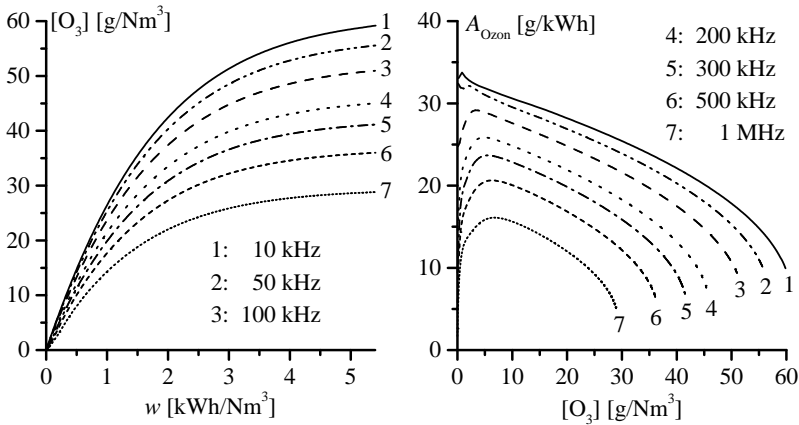


Abb. 5.7: Ozonkonzentration $[O_3]$ und Energieausbeute A_{Ozon} für verschiedene Pulsfolgefrequenzen (Luft; 1,0 bar; 293 K).

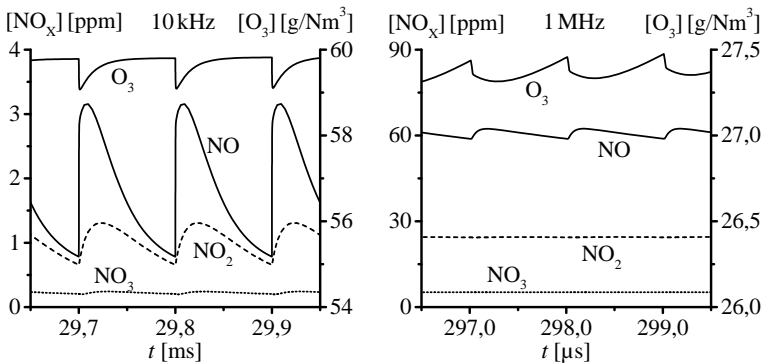


Abb. 5.8: Ozon- $[O_3]$ und Stickoxidkonzentrationen $[NO_x]$ während drei Entladungspulsen bei einer Energiedichte von $5,5 \text{ kWh/Nm}^3$ (Luft; 1,0 bar; 293 K).

mit der Frequenz, wobei auch bei der Ozonkonzentration Null eine Reduzierung der Energieausbeute eintritt (Abb. 5.7, rechts).

Die Verringerung der Ozonproduktion in Abhängigkeit der Pulsfolgefrequenz lässt sich auf erhöhte Stickoxidkonzentrationen zurückführen. Während die Stickoxide bei niedrigen Pulsfolgefrequenzen vor dem nächsten Entladungspuls weitgehend abgebaut sind (Abb. 5.8, links), kommt es bei hohen Frequenzen zu einer Akkumulation von Stickoxiden im Entladungsvolumen (Abb. 5.8, rechts) und infolgedessen zur katalytischen Ozonerstörung [Bra88].

In Sauerstoff hat die Pulsfolgefrequenz deshalb nur einen geringen Einfluss auf die Ozonerzeugung, der ab ca. 100 kHz feststellbar ist. Bis zu einer Pulsfolgefrequenz von 1 MHz verringert sich die maximal erreichbare Ozonkonzentration um ca. 17%. Zurückführen lässt sich dies auf die Tatsache, dass ab einer Pulsfolgefrequenz von ca. 100 kHz im Zeitraum zwischen zwei Entladungspulsen nicht alle Sauerstoffatome zu Ozon weiterreagieren können (Abb. 5.3, S. 88). Deshalb kommt es zu einer Erhöhung der Konzentration von Sauerstoffatomen im Entladungsvolumen, so dass neben der Ozonbildungsreaktion auch die Reaktion von atomaren zu molekularem Sauerstoff als konkurrierender Prozess auftritt.

5.3 Ergebnisse der orts aufgelösten Simulation

Die Ozonerzeugung aus Sauerstoff lässt sich mit Hilfe der nulldimensionalen Modellierung in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen beschreiben. Klärungsbedarf besteht jedoch hinsichtlich der Ozonerzeugung aus Luft, bei der im Experiment nur geringe Konzentrationen und Energieausbeuten erreicht werden. Dieser Effekt kann mit der nulldimensionalen Modellierung nicht erklärt werden, weshalb im Folgenden die Ozonerzeugung aus Luft mit Hilfe der im Abschnitt 2.2 vorgestellten Methode orts aufgelöst untersucht wird.

Hierzu werden die Energiedichten der geladenen Teilchen und die Temperaturverteilung im Entladungsvolumen untersucht. Da Sauerstoffmoleküle vorwiegend von Elektronen dissoziiert werden, stellt die Energiedichte der Elektronen ein Maß für die mögliche Ozonerzeugung dar. Die Energiedichte der Ionen hingegen führt zur Erwärmung des Prozessgases und muss deshalb als Verlust bei der Ozonerzeugung gewertet werden.

Neben den Energiedichten werden die wichtigsten plasmachemischen Komponenten, die während der Entladungsentwicklung bei negativer

und positiver Impulsspannung entstehen, analysiert. Um eine Bewertung der teilweise langsam ablaufenden chemischen Prozesse vornehmen zu können, wird die Berechnung bis zum Ende der Spannungspulse bei $50\,\mu\text{s}$ fortgesetzt, wobei Rückentladungen nicht berücksichtigt werden. Dies erlaubt einen Vergleich der Ozonerzeugung bei negativer und positiver Polarität.

5.3.1 Ozonerzeugung bei negativer Polarität

Die Energiedichte w der geladenen Teilchen ergibt sich durch Integration der Leistungsdichte p über einen Zeitraum Δt :

$$w = \int_{\Delta t} p \, dt \quad p = \mathbf{j} \mathbf{E} \quad \mathbf{j} = n e \mathbf{v} \quad (5.2)$$

Die Leistungsdichte p wiederum ist das Produkt aus elektrischer Feldstärke \mathbf{E} und der Stromdichte \mathbf{j} , die von der Teilchendichte der Ladungsträger n , der Elementarladung e und der Driftgeschwindigkeit \mathbf{v} abhängt. Da die Driftgeschwindigkeit in erster Näherung linear von der Feldstärke abhängt (Abb. 2.2, S. 16), ist die Energiedichte bei konstanter Ladungsträgerdichte eine Funktion des Feldstärkequadrats. Durch Integration der Energiedichte über das zweidimensionale Entladungsgebiet ergibt sich der auf die Länge der Elektrode bezogene Energieumsatz W .

Anhand der Elektronenenergiedichteverteilung, die insgesamt während der fünf Entladungsstufen bei negativer Impulsspannung (vgl. Abb. 4.6, S. 56) umgesetzt wird, lässt sich das Entladungsgebiet in zwei unterschiedliche Bereiche mit lokalen Maxima einteilen. Dies ist zum einen ein Bereich entlang der dielektrischen Oberfläche, in dem die Vervielfachung und Beschleunigung der Elektronen während des schwachen Streamermechanismus zu maximalen Energiedichten von ca. $70\,\text{mJ}/\text{cm}^3$ führt (Abb. 5.9a). Der zweite Bereich, in dem maximale Elektronenenergiedichten von $120\,\text{mJ}/\text{cm}^3$ zu finden sind, befindet sich vor der metallischen Elektrode im Abstand von etwa $20\,\mu\text{m}$ (Abb. 5.9b). Hier ist die Energiedichte der Elektronen aufgrund der hohen Feldstärke im Kathodenfallraum hoch. Aus demselben Grund wird direkt vor der Kathode auch das Maximum der Energiedichte der positiven Ionen mit einem Wert von etwa $300\,\text{mJ}/\text{cm}^3$ erreicht (Abb. 5.9c). Die Maxima der Energiedichten sind aufgrund der unterschiedlichen Driftrichtungen der Elektronen und positiven Ionen gegeneinander verschoben. Im übrigen Entladungsgebiet ist die Energiedichte der positiven Ionen vernachlässigbar klein.

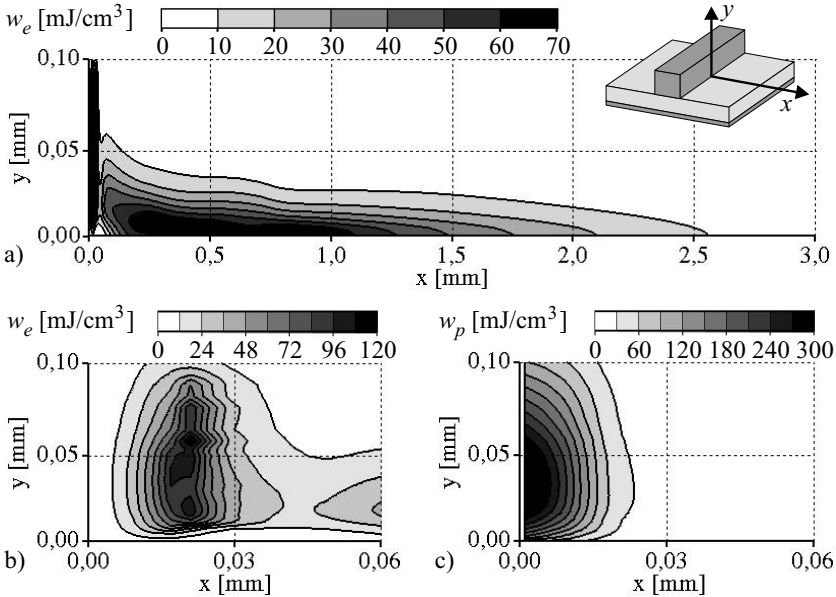


Abb. 5.9: Verteilung der insgesamt umgesetzten Energiedichte der Elektronen w_e (a, b) und positiven Ionen w_p (c) nach einem negativen Spannungspuls (Luft; 1,0 bar).

Über das Entladungsvolumen integriert hat die auf die Leiterlänge bezogene Energie der positiven Ionen einen Anteil von ca. 19% am Gesamtenergieumsatz, wobei der Energieumsatz der Elektronen mit 74% den Hauptanteil ausmacht. Die Energie der negativen Ionen ist mit 7% der Gesamtenergie relativ klein (Abb. 5.10). In den einzelnen Entladungsstufen variiert das Verhältnis der Energien der Elektronen und positiven Ionen stark. Je größer der Gesamtenergieumsatz der Entladungsstufe ist, umso kleiner ist der Energieanteil der positiven Ionen. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass sich bei hohem Energieumsatz, der mit einem hohen Ladungsumsatz verbunden ist, die Feldstärke während der Elektronendriftbewegung aufgrund der Akkumulation von Elektronen auf dem Dielektrikum innerhalb von etwa 50 ns bis 100 ns stark verringert. Die Ionendriftbewegung, die aufgrund der geringeren Driftgeschwindigkeit der Ionen deutlich länger andauert, findet demnach bei geringeren Feldstärken als die Elektronendriftbewegung statt. Aus diesem Grund ist die Energiedichte der Ionen, die in erster Näherung vom Quadrat der Feldstärke abhängt, ebenfalls geringer.

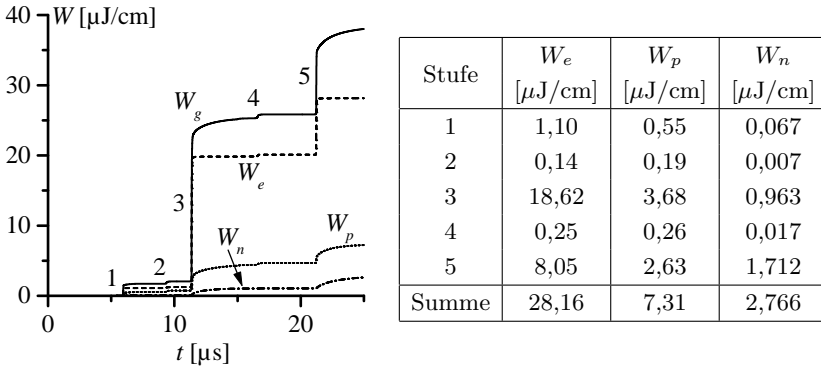


Abb. 5.10: Während der Entladungsentwicklung bei negativer Polarität umgesetzte Energie der Elektronen (W_e), der positiven (W_p) und negativen Ionen (W_n) sowie aller Ladungsträger (W_g) in Abhängigkeit der Zeit (links) und für die einzelnen Entladungsstufen (rechts) (vgl. Abb. 4.6, S. 56; Luft; 1,0 bar).

Für die Berechnung der Temperaturverteilung im Entladungsvolumen werden ausgehend von einer Umgebungstemperatur von 293 K die Wärmeleitungsprozesse im Gas und in der angrenzenden dielektrischen Barriere und der Elektrode modelliert (Kap. 2.2.3). Hierbei wird angenommen, dass die Gegenelektrode eine konstante Temperatur von 293 K besitzt, so dass die Kühlung des Oberflächenozonerzeugers berücksichtigt wird.

Den Energiedichten der Ladungsträger entsprechend ergibt sich vor der Kathode und an der dielektrischen Oberfläche eine Temperaturerhöhung, die zum Ende der fünften Entladungsstufe auf etwa 80 K ansteigt (Abb. 5.11). Im Verlauf der negativen Impulsspannung bis zum Spannungsnulldurchgang bei $50 \mu\text{s}$ wird die Übertemperatur aufgrund der Kühlung bis auf 60 K abgebaut. Da bei den Berechnungen angenommen wird, dass neben der Ionenenergie auch die gesamte Elektronenenergie in Wärme umgesetzt wird (vgl. Kap. 2.2.3), und neben der Wärmeleitung keine zusätzlichen kühlenden Effekte wie eine thermische Ausdehnung des Prozessgases berücksichtigt werden, stellen die gezeigten Temperaturverteilungen eine Abschätzung nach oben da.

Abbildung 5.12 (oben) zeigt die Verteilung der während der negativen Impulsspannung in der Summe produzierten Sauerstoffatome [O_{prod}] ohne Berücksichtigung von Diffusionsvorgängen. Diese Verteilung besitzt Maxima der Sauerstoffatom-Konzentration vor der metallischen Elektrode und im Bereich der dielektrischen Oberfläche und ent-

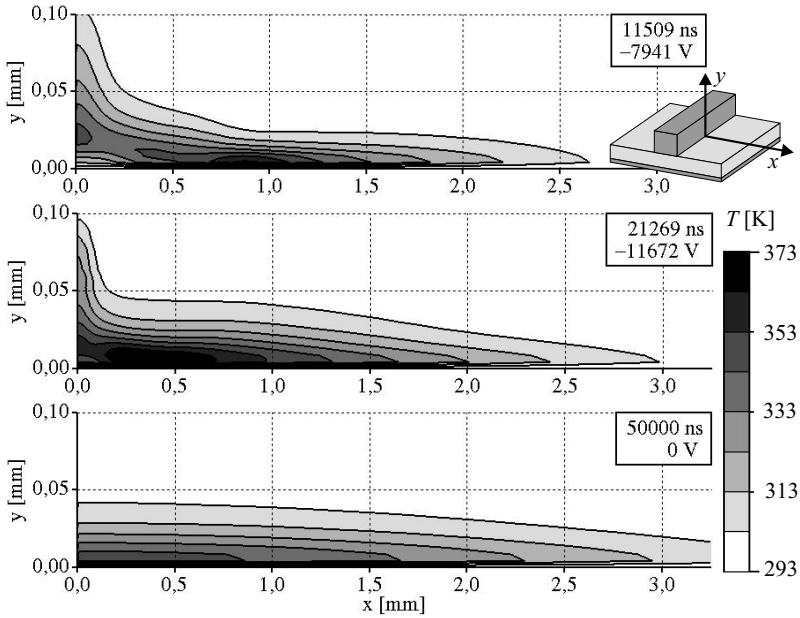


Abb. 5.11: Temperaturverteilung nach der dritten (11509 ns) und fünften Entladungsstufe (21269 ns) bei negativer Impulsspannung sowie am Ende des Spannungspulses (50000 ns = $50\mu\text{s}$) (vgl. Abb. 4.6, S. 56; Luft; 1,0 bar).

spricht der Verteilung der Elektronenenergiedichte (Abb. 5.9). Im Bereich der hohen Energiedichte der positiven Ionen unmittelbar vor der Kathode sind hingegen keine Sauerstoffatome zu finden.

Infolge von Diffusionsvorgängen während des Ozonbildungsprozesses ist die nach $50\mu\text{s}$ resultierende Ozonkonzentration (Abb. 5.12, Mitte) im Entladungsvolumen über einen größeren Bereich verteilt, wobei die maximale Konzentration mit $8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ($0,7 \text{ g/Nm}^3$) im Bereich des Triple-Junction-Punkts erreicht wird. Die Konzentration von Stickoxidmolekülen, zu diesem Zeitpunkt insbesondere NO, besitzt nur in der Nähe der Kathodenoberfläche signifikante Werte und erreicht dort etwa 1/100 der Ozonkonzentration (Abb. 5.12, unten). Die auf die Leiterlänge bezogene Gesamtteilchenzahl der produzierten NO-Moleküle beträgt am Ende des negativen Spannungspulses jedoch nur etwa 1/300 der Anzahl der Ozonmoleküle (Abb. 5.13). Hieraus kann geschlossen werden, dass im Gebiet des Kathodenfalls überproportional viel NO produziert wird. Dies ist auf die erhöhte Temperatur und die verstärkte Dissoziation von

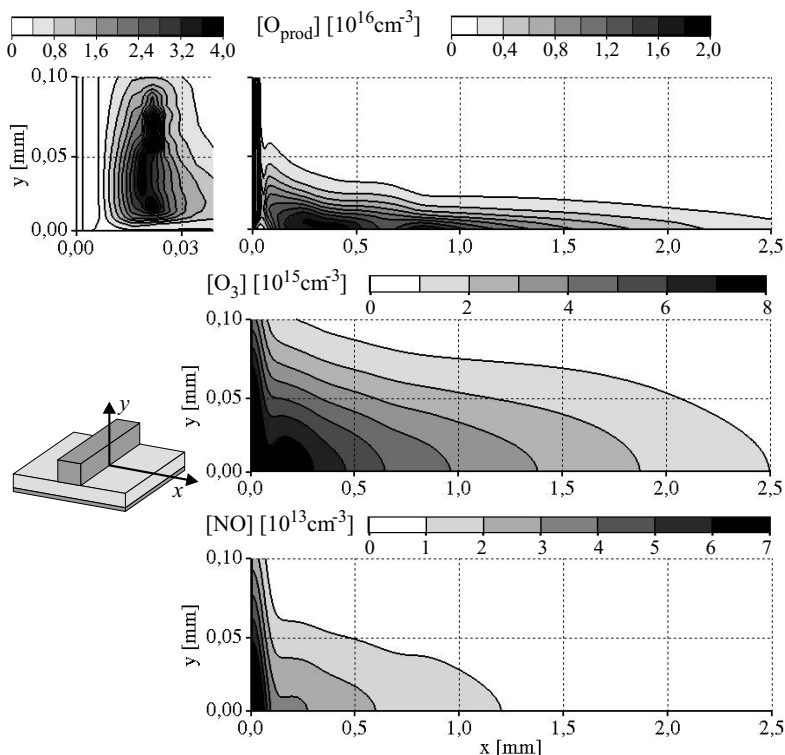


Abb. 5.12: Dichteverteilungen der insgesamt produzierten Sauerstoffatome O_{prod} (ohne Diffusion) sowie der O_3 - und NO -Moleküle (mit Diffusion) am Ende des negativen Spannungspulses bei $50 \mu\text{s}$ (Luft; 1,0 bar).

Stickstoff in diesem Gebiet zurückzuführen. Da Stickstoff mit 9,8 eV eine deutlich größere Dissoziationsenergie besitzt als Sauerstoff mit 5,1 eV, kommt es bei hohen Feldstärken im Kathodenfallraum verstärkt zur Bildung von Stickstoffatomen.

Aufgrund der Zeitkonstante des Ozonbildungsprozesses steigt die Ozonmenge nur relativ langsam an, so dass auch am Ende des Spannungspulses noch Sauerstoffatome im Entladungsvolumen vorhanden sind (Abb. 5.13). Die Summe der vorhandenen Sauerstoffatome und Ozonmoleküle weicht zu diesem Zeitpunkt um etwa 2% von der Anzahl der insgesamt während der Entladungsentwicklung produzierten Sauerstoffatome ab, die katalytische Ozonzerstörung durch Stickoxide ist demnach noch unbedeutend.

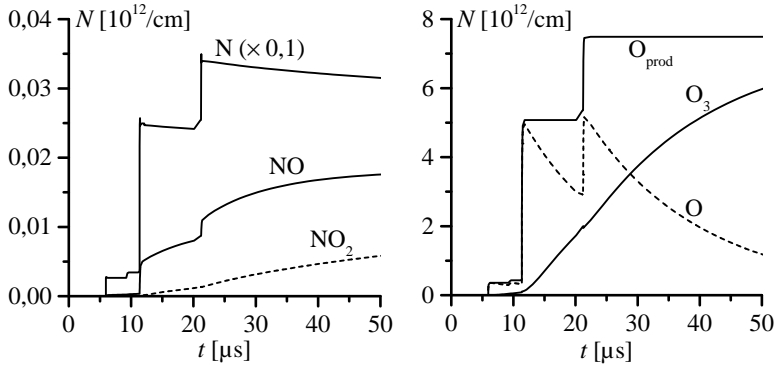


Abb. 5.13: Auf die Leiterlänge bezogene Teilchenzahlen N während negativer Impulsspannung, Teilchenzahl der Stickstoffatome mit 0,1 multipliziert (Luft; 1,0 bar).

5.3.2 Ozoneerzeugung bei positiver Polarität

Wie sich im Abschnitt 4.3.2 gezeigt hat, ist die Entladungsentwicklung bei positiver Polarität der Elektroden durch einen Streamermechanismus geprägt. Infolgedessen entwickelt sich in jeder Entladungsstufe ein stabiler und gleichförmiger Entladungskanal entlang der dielektrischen Oberfläche (Abb. 4.24, S. 72). Die Energiedichte der Elektronen ist deshalb relativ gleichmäßig über den etwa $30 \mu\text{m}$ bis $40 \mu\text{m}$ hohen Entladungskanal verteilt und erreicht den maximalen Wert von etwa $70 \text{ mJ}/\text{cm}^3$ in der Mitte des Kanals in einer Höhe von ca. $15 \mu\text{m}$ über der dielektrischen Oberfläche (Abb. 5.14, oben).

Die von den positiven Ionen in das Entladungsvolumen eingekoppelte Energiedichte ist nur in einem etwa $10 \mu\text{m}$ hohen Bereich entlang der dielektrischen Oberfläche von signifikanter Größe. An der dielektrischen Oberfläche werden maximale Werte von etwa $12 \text{ mJ}/\text{cm}^3$ erreicht (Abb. 5.14, unten). Wie bei negativer Polarität ist die Energiedichte der positiven Ionen auf den Kathodenfallraum beschränkt. Da sich dieser während der Entladungsentwicklung auf der dielektrischen Oberfläche verschiebt, ergibt sich eine gleichmäßige Verteilung der Energiedichte der positiven Ionen entlang der Oberfläche. Im Gegensatz dazu befindet sich im Fall der Entladungsentwicklung bei negativer Polarität der Kathodenfallraum immer am gleichen Ort an der Elektrode und führt dort zur Akkumulation der Energie der positiven Ionen und zu einer entsprechenden Aufheizung.

Die Elektronenenergiedichte, die in jeder einzelnen Entladungsstufe

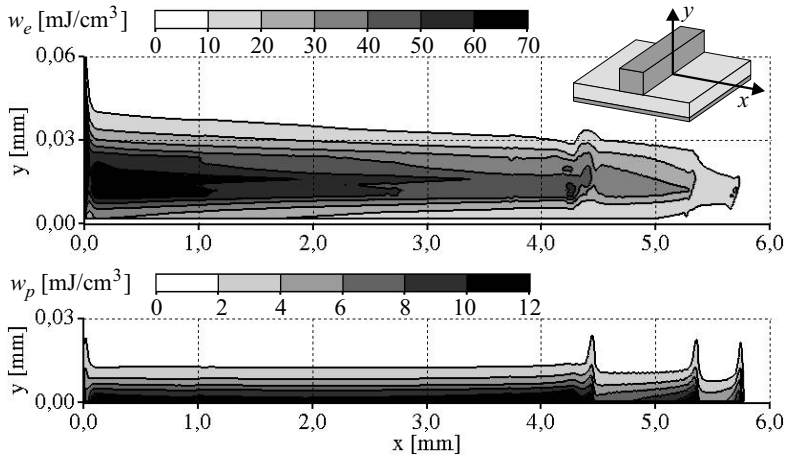


Abb. 5.14: Verteilung der insgesamt umgesetzten Energiedichte der Elektronen (w_e) und positiven Ionen (w_p) nach einem positiven Spannungspuls (Luft; 1,0 bar).

umgesetzt wird, lässt sich in zwei Anteile unterteilen, in einen konstanten Anteil mit einem Wert von etwa 10 mJ/cm^3 und einen Anteil, der ausgehend vom Kopf der jeweiligen Entladungsstufe bis zur Oberflächen-elektrode linear ansteigt (Abb. 5.15, oben). Der konstante Anteil der Energiedichte wird während der Entladungsentwicklung im Streamer-kopf bei den dort vorliegenden hohen Feldstärken umgesetzt und ist in allen Entladungsstufen aufgrund des identischen Streamermechanismus gleich. Der linear ansteigende Anteil der Energiedichte entsteht durch die Elektronen, die bei geringen Feldstärken im Entladungskanal zur Oberflächen-elektrode driften. Der lineare Anstieg dieses Energiedichteanteils ist durch die jeweilige Zeitdauer der Energieeinkopplung bedingt. Die unterschiedlichen Energieanteile lassen sich auch anhand der in Abbildung 5.15 (oben) dargestellten Energiedichte während der ersten Entladungsstufe zum Zeitpunkt 5250 ns erkennen.

Im Gegensatz zum Energieanteil, der im Streamerkopf umgesetzt wird, führt der Anteil der Elektronenenergie im Entladungskanal aufgrund der dort herrschenden geringen Feldstärken praktisch nicht zur Sauerstoffdissoziation bzw. Ozonbildung. Dieser Anteil, der etwa 30% bis 50% der Gesamtenergie der Elektronen ausmacht (vgl. Abb. 5.16), muss deshalb genauso wie der Energiebeitrag der Ionen weitgehend als Verlust gewertet werden, der zur Aufheizung des Prozessgases im Kanal beiträgt.

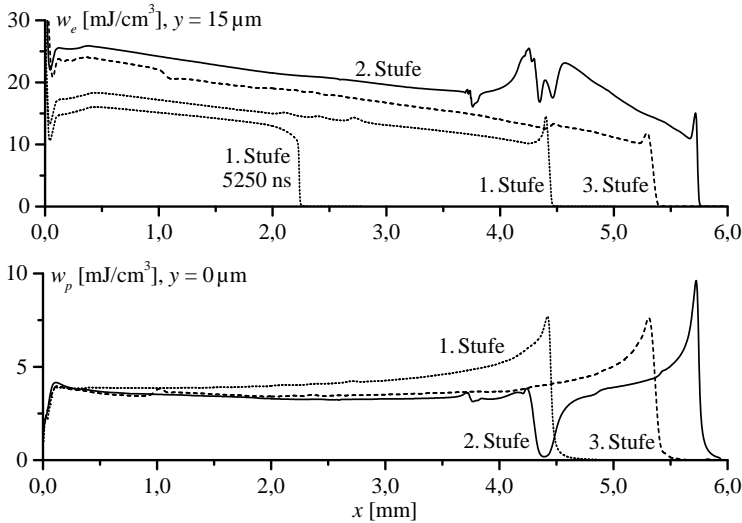


Abb. 5.15: Während der einzelnen Entladungsstufen bei positiver Impulsspannung umgesetzte Energiedichten der Elektronen (w_e) in der Mitte der Entladungskanäle und der positiven Ionen (w_p) an der dielektrischen Oberfläche (vgl. Abb. 4.20, S. 69; Luft; 1,0 bar).

Die Energiedichte der positiven Ionen (Abb. 5.15, unten) ist an der dielektrischen Oberfläche nahezu konstant und steigt nur am Ende der jeweiligen Entladungsstufe aufgrund des Stillstands des Streamers an. Die an der Dielektrikumsoberfläche in jeder Stufe erreichte Energiedichte der positiven Ionen ist mit Werten von ca. 4 mJ/cm^3 im Vergleich zu der Energiedichte der Elektronen gering. Über das Entladungsvolumen integriert hat die auf die Leiterlänge bezogene Energie der positiven Ionen nur einen Anteil von ca. 9% am Gesamtenergieumsatz, wobei der Energieumsatz der Elektronen mit 90% den Hauptanteil ausmacht. Die Energie der negativen Ionen ist mit 1% der Gesamtenergie unbedeutend (Abb. 5.16).

Der geringe Energieanteil der positiven Ionen im Vergleich zur Entladungsentwicklung bei negativer Polarität (19%, Abb. 5.10, S. 96) lässt sich mit den besonderen Feldstärkeverhältnissen erklären. Aufgrund des etwa zwei Größenordnungen betragenden Unterschieds der Driftgeschwindigkeiten von Elektronen und Ionen können die positiven Ionen nur dann einen im Vergleich mit der Elektronenenergie signifikanten Energiebeitrag besitzen, wenn ihre Driftbewegung entsprechend länger andauert. Die Feldstärke bricht jedoch hinter dem Streamerkopf zusammen

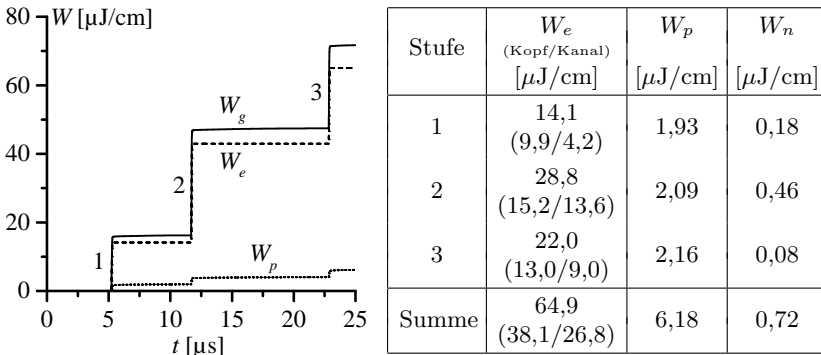


Abb. 5.16: Während der Entladungsentwicklung bei positiver Polarität umgesetzte Energie der Elektronen (W_e), der positiven (W_p) und negativen Ionen (W_n) sowie aller Ladungsträger (W_g) in Abhängigkeit der Zeit (links) und für die einzelnen Entladungsstufen (rechts) (vgl. Abb. 4.20, S. 69; Luft; 1,0 bar).

men, so dass sich die positiven Ionen im Kanal nur geringfügig bewegen und keinen wesentlichen Energiebeitrag im Entladungskanal liefern (Abb. 5.14, unten). Nur im Bereich des Streamerkopfs driften die positiven Ionen in Richtung der dielektrischen Oberfläche und führen insbesondere im Bereich des Kathodenfalls zu einer entsprechenden Energiedichte. Die positiven Ionen tragen deshalb wie die Elektronen nur während der aktiven Entladungsphase zur Erhöhung der Energie bei, zwischen den Entladungsstufen kommt es im Gegensatz zur Entladungsentwicklung bei negativer Polarität nicht zur Erhöhung der Energie der positiven Ionen (vgl. Abb. 5.16 und Abb. 5.10, S. 96).

Die Energieeinkopplung in das Prozessgas während der Entladungsstufen führt zu einer maximalen Übertemperatur von 80 K im Entladungsvolumen (Abb. 5.17). Der Bereich der höchsten Temperatur befindet sich aufgrund der zur Oberflächen Elektrode hin erhöhten Energiedichte der Elektronen (vgl. Abb. 5.14) vor der Kathode, jedoch im Gegensatz zur negativen Polarität nicht direkt an der dielektrischen Oberfläche. Aus diesem Grund kann der Entladungsbereich über das Dielektrikum nicht effektiv gekühlt werden, so dass es bis zum Ende der Impulsspannung bei 50 μs nicht zu einer signifikanten Reduzierung der Temperatur kommt (Abb. 5.17).

Im Gegensatz zur Elektronenenergiedichte (Abb. 5.14) ist die Verteilung der produzierten Sauerstoffatome in x-Richtung bis etwa 4,2 mm, also in dem Bereich, in dem alle drei Entladungsstufen wirksam

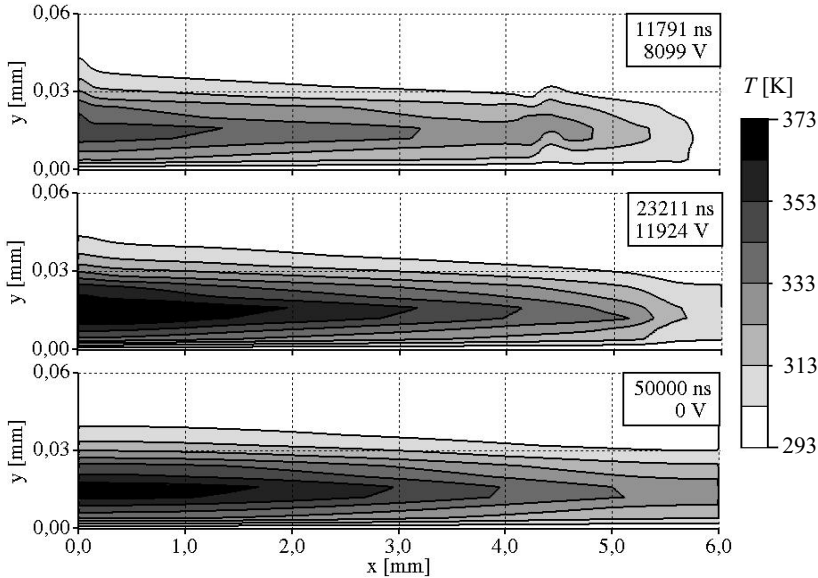


Abb. 5.17: Temperaturverteilung nach der zweiten (11791 ns) und dritten Entladungsstufe (23211 ns) bei positiver Impulsspannung sowie am Ende des Spannungspulses (50000 ns = $50 \mu\text{s}$) (vgl. Abb. 4.20, S. 69; Luft; 1,0 bar).

sind, nahezu konstant (Abb. 5.18, oben). Wie oben diskutiert, ist dies darauf zurückzuführen, dass die Produktion von Sauerstoffatomen hauptsächlich im Streamerkopf stattfindet. Der Verteilung der Sauerstoffatome entsprechend ist die Konzentration von Ozonmolekülen relativ gleichmäßig über das Entladungsvolumen verteilt und nicht wie in der negativen Polarität auf den elektrodennahen Bereich beschränkt (Abb. 5.18, Mitte).

Infolge der relativ hohen Feldstärke im Streamerkopf wird bei positiver Polarität mehr Stickstoff dissoziiert als in der negativen. In Relation zur Anzahl der produzierten Sauerstoffatome entsteht während der positiven Impulsspannung etwa die sechsfache Menge an Stickstoffatomen (vgl. Abb. 5.19 und Abb. 5.13, S. 99). Die Produktion von Stickstoffatomen ist darüber hinaus gleichmäßig über den Entladungskanal verteilt, so dass Stickoxide im gesamten Kanal entstehen (Abb. 5.18, unten). Insgesamt entsteht bei positiver Polarität bezogen auf die produzierte Ozonmenge etwa die dreifache Menge an Stickoxiden (vgl. Abb. 5.19 und Abb. 5.13, S. 99), so dass die Stickoxidmenge etwa 1/100 der Ozon-

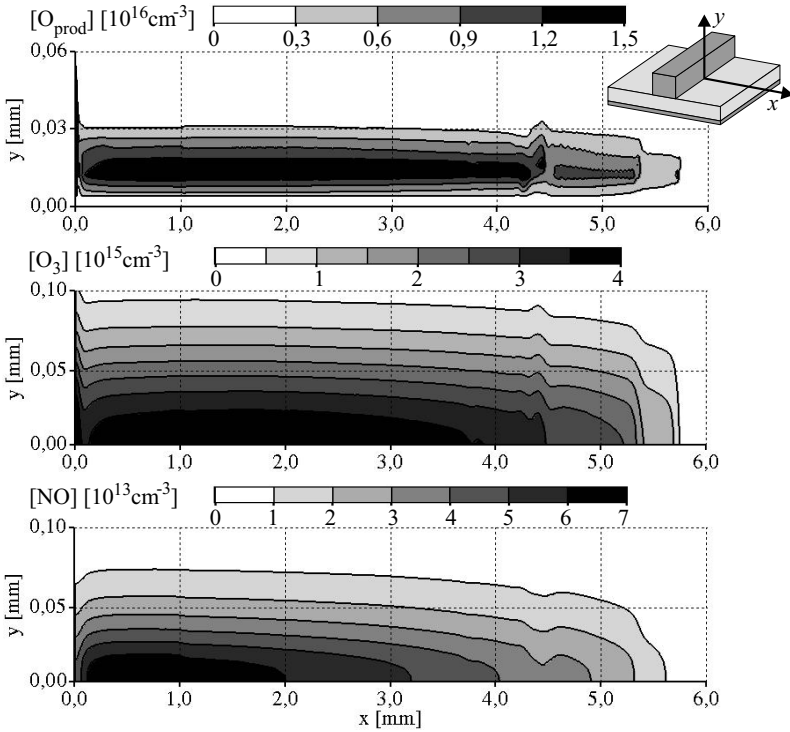


Abb. 5.18: Verteilungen der insgesamt produzierten Sauerstoffatome O_{prod} (ohne Diffusion) sowie der O_3 - und NO -Moleküle (mit Diffusion) am Ende des positiven Spannungspulses bei $50 \mu\text{s}$ (Luft; 1,0 bar).

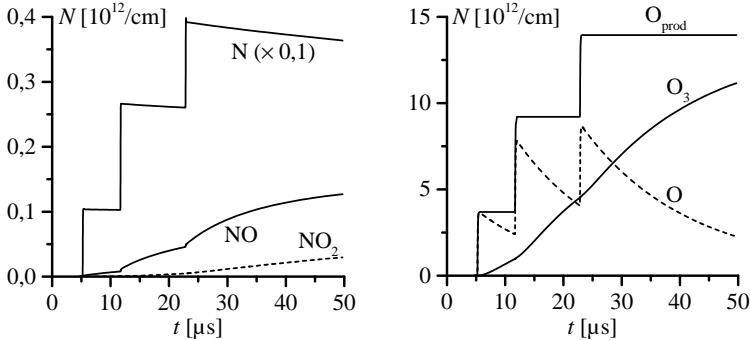


Abb. 5.19: Auf die Leiterlänge bezogene Teilchenzahlen N während positiver Impulsspannung, Teilchenzahl der Stickstoffatome mit 0,1 multipliziert (Luft; 1,0 bar).

menge beträgt. Trotzdem weicht am Ende des Spannungspulses wie bei negativer Polarität die Summe der vorhandenen Sauerstoffatome und Ozonmoleküle nur um etwa 2% von der Anzahl der insgesamt während der Entladungsentwicklung produzierten Sauerstoffatome ab.

5.3.3 Energieausbeute der Ozonerzeugung

Unter der Annahme, dass alle produzierten Sauerstoffatome zu Ozon reagieren, ergeben sich trotz der unterschiedlichen Entladungsmechanismen bei beiden Polaritäten mit einem Wert von etwa 56 g/kWh nahezu die gleichen maximalen Energieausbeuten (Abb. 5.20). Berücksichtigt man bei beiden Polaritäten die Zeitabhängigkeit der umgesetzten Gesamtenergie und des Ozonbildungsprozesses, steigt die Energieausbeute der Ozonerzeugung zwischen den Entladungsstufen an und sinkt aufgrund der Energieeinspeisung während der Entladungsstufen wieder ab. Am Ende des Spannungspulses ist der Ozonbildungsprozess noch nicht vollständig abgeschlossen. Es lässt sich jedoch abschätzen, dass bei beiden Polaritäten etwa 98% der Sauerstoffatome in Ozon umgewandelt werden, so dass eine Energieausbeute von ca. 55 g/kWh erreicht werden wird. Dieser Wert steht im Einklang mit der Energieausbeute, die sich mit Hilfe der nulldimensionalen Simulation ergibt (40 g/kWh, Abb. 5.4, S. 90), da die Berücksichtigung aufeinander folgender Entladungspulse in der nulldimensionalen Simulation zur Reduzierung der Energieausbeute führt.

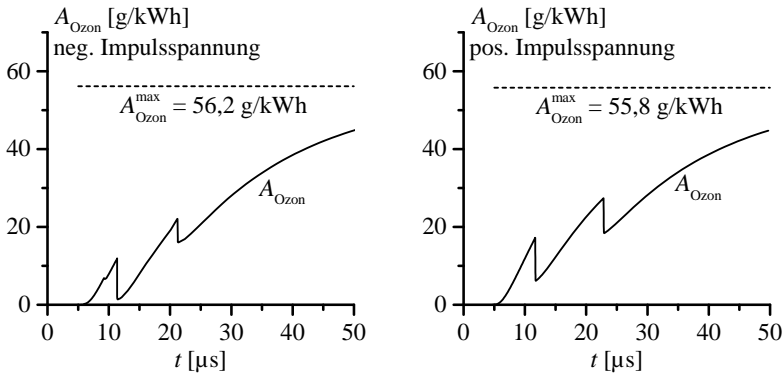


Abb. 5.20: Entwicklung der Energieausbeute A_{Ozon} der Ozonerzeugung und maximale Energieausbeute $A_{\text{Ozon}}^{\text{max}}$ unter der Annahme, dass alle produzierten Sauerstoffatome zu Ozon reagieren, bei negativer und positiver Impulsspannung (Luft; 1,0 bar).

5.4 Bewertung der Ergebnisse

Anhand der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse werden verschiedene Aspekte diskutiert, die die Ozonerzeugung aus Luft mit Oberflächenentladungsanordnungen bestimmen.

Es ist bekannt, dass die Temperatur des Prozessgases bei der Ozonerzeugung aus Luft eine große Bedeutung hat. Ab einer Übertemperatur von etwa 30 K kommt es zu einer signifikanten Reduzierung der produzierten Ozonmenge (Abb. 5.4, S. 90). Die Simulationsergebnisse zeigen jedoch, dass lokal mit Übertemperaturen von bis zu 80 K gerechnet werden muss. Durch die Wirkung zahlreicher Entladungspulse in aufeinander folgenden Perioden der Betriebsspannung kann sich dieser Wert weiter erhöhen, wobei sich insbesondere der Bereich vor der Oberflächenelektrode bei beiden Polaritäten aufheizt. Da die Elektroden i. Allg. nur indirekt über das Dielektrikum gekühlt werden, können sie sich entsprechend stark erhitzen. Neben einem gut wärmeleitfähigen Dielektrikum (Aluminiumoxid-Keramik) ist deshalb auch auf einen möglichst guten Wärmeübergang zwischen den Elektroden und der dielektrischen Barriere zu achten.

Bei positiver Polarität wird bezogen auf die erzeugte Ozonmenge aufgrund der hohen Feldstärke im Streamerkopf etwa die dreifache Menge an Stickoxiden produziert wie bei negativer. Trotzdem ist auch in diesem Fall das gefundene Verhältnis von NO zu O₃ mit 1:100 vergleichsweise gering. Eine katalytische Ozonerstörung durch Stickoxide wird experimentell in Volumen- und Oberflächenozonerzeugern erst bei einem Verhältnis der Stickoxidkonzentration zur Ozonkonzentration im Bereich von 1:25 bis 1:10 beobachtet [Pie99]. Infolge der relativ hohen Temperaturen im Entladungsvolumen und des akkumulierenden Effekts der Entladungstätigkeit in aufeinander folgenden Perioden der Betriebsspannung ist jedoch davon auszugehen, dass es zur Ansammlung von Stickoxiden im Entladungsbereich insbesondere im Bereich des Triple-Junction-Punkts kommt.

Die Ergebnisse der Simulation zeigen, dass die Produktion von Ozon bei beiden Polaritäten der Versorgungsspannung direkt an der dielektrischen Oberfläche in einer Gasschicht mit einer Dicke von etwa 50 μm stattfindet. Verbleibt das Ozon in diesem Bereich, kann es in den nachfolgenden Entladungspulsen durch Elektronenstöße oder Reaktionen mit Sauerstoffatomen zerstört werden. Darüber hinaus wird Ozon auch durch Stöße mit der dielektrischen Oberfläche zerstört, wobei die Wahrscheinlichkeit für diesen Zerfallsprozess je nach Material der dielektrischen Barriere über mehrere Größenordnungen schwanken kann [Mur01].

Einer Ozon- und Stickoxidansammlung im Entladungsraum entgegenwirken kann eine Prozessgasströmung, die parallel zur Dielektrikums-oberfläche und senkrecht zu den Oberflächen Elektroden geführt wird, da sie zu Verwirbelungen an den Oberflächen Elektroden und zur effektiven Vermischung führt. Bei einer parallel zu den Oberflächen Elektroden geführten Strömung kann es hingegen aufgrund einer weitgehend laminaren Strömung nicht zu einer effektiven Vermischung des Prozessgases kommen.

6 Zusammenfassung

Eine spezielle Form der Barrierenentladung stellt die Oberflächen-Barrierenentladung dar. Sie entsteht z. B. in Entladungsanordnungen mit schmalen, ausgedehnten Elektroden auf der Oberseite einer dielektrischen Schicht und einer flächigen Gegenelektrode auf der Unterseite. Diese Oberflächenentladungsanordnungen werden neben konventionellen Entladungsanordnungen mit einem Gasspalt (Volumenentladungsanordnungen) zur Erzeugung von Ozon eingesetzt.

Ziel dieser Arbeit ist es, die zeitliche und räumliche Entwicklung von Oberflächenentladungen bei negativer und positiver Polarität der Oberflächen Elektroden sowie im Wechselspannungsbetrieb zu untersuchen. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird die Ozonerzeugung mit Oberflächenentladungsanordnungen aus den Prozessgasen Sauerstoff und Luft bestimmt.

Zur Untersuchung der Entladungsentwicklung wurde ein numerisches zweidimensionales Modell entwickelt, mit dem die Entladungsentwicklung auf der Oberfläche unter Berücksichtigung von offenen Randbedingungen selbst-konsistent modelliert werden kann. Hiermit ist es erstmalig gelungen, Oberflächenentladungen während vollständiger Spannungspulse bei negativer und positiver Polarität sowie im Wechselspannungsbetrieb zu untersuchen. In guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen konnte hierbei die stufenförmige Ausbreitung von Oberflächenentladungen in Luft und Sauerstoff bei Atmosphärendruck nachgebildet werden.

Bei negativer Polarität der Oberflächen Elektroden treten in Luft typischerweise Entladungspulse mit Stromamplituden zwischen 30 mA/cm und 170 mA/cm und einer Halbwertsbreite von 20 ns auf. Die Entladungsentwicklung während eines einzelnen Pulses wird durch einen kathodengerichteten Streamer und einen Kathodenfall von etwa 500 V an der metallischen Oberflächen Elektrode bestimmt. Im Kathodenfallraum, der eine Ausdehnung von 15 μm bis 20 μm besitzt, wird eine maximale reduzierte Feldstärke von 2400 Td erreicht. Die Ausbreitung der Entladung auf der dielektrischen Oberfläche ist mit einem schwachen Streamermechanismus verbunden, in dessen Verlauf maximale Feldstärken von etwa 260 Td auftreten und Ausbreitungsgeschwindigkeiten von bis zu 10^7 cm/s erreicht werden. Bei einer Spannungsamplitude von 12 kV erreicht die Oberflächenentladung in mehreren Stufen eine maximale Länge von etwa 3 mm auf der dielektrischen Oberfläche.

Bei positiver Polarität der Oberflächen Elektroden werden in Luft Ent-

ladungspulse mit einer Halbwertsbreite von 40 ns und Stromamplituden zwischen 120 mA/cm und 170 mA/cm gefunden. In jeder einzelnen Entladungsstufe entwickelt sich auf der dielektrischen Oberfläche ein Streamer, an dessen Kopf in einer Höhe von 20 μm über der dielektrischen Oberfläche eine maximale reduzierte Feldstärke von 700 Td erreicht wird. Auf der Dielektrikumsoberfläche unterhalb des Streamerkopfs bildet sich ein etwa 12 μm hoher Kathodenfallraum, in dem bei einem Spannungsabfall von 290 V eine maximale Feldstärke von 1400 Td gefunden wird. Im Entladungskanal bricht die Feldstärke bis auf einen Wert von 10 Td zusammen.

Der starke Streamermechanismus bei positiver Polarität der Oberflächen Elektroden führt bei gleicher Ausbreitungsgeschwindigkeit wie bei negativer Polarität zu einer deutlich größeren Entladungslänge bis zum maximal möglichen Wert der untersuchten Entladungsanordnung von 6 mm. Der größeren Entladungslänge entsprechend ist der Ladungsumsatz und die in der Entladung umgesetzte Energie bei positiver Impulsspannung deutlich größer als bei negativer.

Im Wechsellspannungsbetrieb kommt es ausgehend von einer positiv vorgeladenen Oberfläche schon vor dem Spannungsnulldurchgang bei einer Spannung von 6,6 kV zum Einsatz von Rückentladungen. In der folgenden negativen Halbperiode der anliegenden Wechsellspannung wächst die Entladung in mehreren Stufen bis fast 6 mm vor und erreicht somit die gleiche Ausdehnung wie die Oberflächenentladung bei positiver Polarität der Oberflächen Elektroden. In den experimentellen Untersuchungen, die zur Verifikation der Simulationsergebnisse durchgeführt wurden, konnte erstmalig gezeigt werden, dass die Oberflächenentladung bei negativer Polarität im Wechsellspannungsbetrieb nicht homogen verteilt ist.

Die Entladungsentwicklung in Sauerstoff unterscheidet sich nicht grundsätzlich von der Entwicklung in Luft. Da der effektive Ionisationskoeffizient aufgrund der größeren Elektronegativität von Sauerstoff im kritischen Feldstärkebereich steiler ansteigt, kommt es in Sauerstoff bei negativer Polarität zu einer schnelleren Entladungsentwicklung mit Halbwertsbreiten der Strompulse im Bereich von 5 ns bis 10 ns. Bei positiver Impulsspannung wird die Entladungsentwicklung auch in Sauerstoff durch einen Streamermechanismus bestimmt, wobei die Geschwindigkeit der Entladungsausbreitung und die Halbwertsbreite der Strompulse mit denen in Luft vergleichbar sind.

Aufbauend auf den Ergebnissen der Entladungsentwicklung wurde die Ozoneerzeugung in Oberflächenentladungsanordnungen untersucht. Hierzu kam zunächst ein nulldimensionales Modell zum Einsatz, dass

die plasmachemischen Vorgänge über das Volumen gemittelt beschreibt und aufgrund der geringen Berechnungszeit die Simulation einer Vielzahl von aufeinander folgenden Entladungspulsen zulässt. Mit diesem Modell kann gezeigt werden, dass die Pulsfolgefrequenz ab 20 kHz einen Einfluss auf die Ozoneerzeugung aus Luft hat. So tritt z. B. bei einer Pulsfolgefrequenz von 200 kHz eine Reduzierung der Ozonkonzentration um 20% ein. Zurückführen lässt sich dieser Effekt hauptsächlich auf eine Akkumulation von Stickoxiden im Entladungsraum.

Neben der nulldimensionalen Simulation wurden die plasmachemischen Reaktionsgleichungen in Luft orts aufgelöst in Abhängigkeit der Entladungsentwicklung bei negativer und positiver Impulsspannung berechnet. Hierbei wurde auch die Temperaturverteilung im Entladungsvolumen, die aus den Energiedichten der Ladungsträger folgt, berücksichtigt.

Im Fall der negativen Impulsspannung zeigt sich, dass hohe Elektronenenergiedichten und damit verbunden hohe Sauerstoffatom- sowie Ozonkonzentrationen im Bereich des Kathodenfallraums und im Bereich des schwachen Streamers auf der dielektrischen Oberfläche auftreten. Im Bereich des Kathodenfallraums treten aufgrund der hohen Feldstärke zusätzlich vergleichsweise große Konzentrationen von Stickstoffatomen und Stickoxiden auf. Auch bei positiver Impulsspannung kommt es aufgrund der hohen Feldstärke im Streamerkopf neben der Dissoziation von Sauerstoff zur Dissoziation von Stickstoff. Dies führt dazu, dass im gesamten Entladungsbereich neben Ozon auch Stickoxide gebildet werden, so dass bezogen auf die produzierte Ozonmenge bei positiver Polarität etwa die dreifache Menge an Stickoxiden gebildet wird wie bei negativer Polarität. Verstärkt wird die Stickoxidbildung bei beiden Polaritäten durch lokale Übertemperaturen von bis zu 80 K, die insbesondere im Entladungsbereich vor der metallischen Oberflächen Elektrode auftreten.

Durch die akkumulierende Wirkung aufeinander folgender Perioden der Betriebsspannung können sich die Oberflächen Elektroden, die nur indirekt über das Dielektrikum gekühlt werden, stark erwärmen. Darüber hinaus kann es zur Akkumulation von Ozon und Stickoxiden im Entladungsvolumen kommen, so dass eine katalytische Ozonerstörung einsetzen kann. Eine Verbesserung der Ozoneerzeugung mit Oberflächenentladungen ist deshalb bei einer optimalen Durchmischung des Prozessgases während des Ozoneerzeugungsprozesses und einer ausreichenden Kühlung der Oberflächen Elektroden zu erwarten.

Plasmachemische Gleichungssysteme

Im Folgenden sind für Sauerstoff und Luft die verwendeten plasmachemischen Gleichungssysteme aufgeführt. Die konstanten oder von der Gas-temperatur T abhängigen Ratenkoeffizienten sind in der Einheit $1/s$ für monomolekulare, in cm^3/s für bimolekulare und in cm^6/s für trimolekulare Reaktionen angegeben. Die von der reduzierten Feldstärke E/n abhängigen Koeffizienten können den jeweiligen Quellen entnommen werden.

Gleichungssystem für Sauerstoff

Das Gleichungssystem für Sauerstoff entspricht in den wesentlichen Punkten dem in [Eli86] angegebenen Gleichungssystem. Hierbei werden neben dem O_2 -Molekül und dem O-Atom, das Ozonmolekül O_3 im Grundzustand und im angeregten Schwingungszustand, $\text{O}_3(\text{A})$, die Ionen O_2^+ , O_3^- , O_2^- , O^- und die elektronischen Anregungszustände $\text{O}(^1\text{D})$, $\text{O}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$, $\text{O}_2(\text{B}^3\Sigma_u^-)$ (abgekürzt mit $\text{O}_2(\text{A})$, $\text{O}_2(\text{B})$) berücksichtigt.

- O1: $e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + 2e$; $k_{\text{O1}}(E/n)$
- O2: $e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{O}$; $k_{\text{O2}}(E/n)$
- O3: $e + \text{O}^- \rightarrow \text{O} + 2e$; $k_{\text{O3}}(E/n)$
- O4: $e + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O} + e$; $k_{\text{O4}}(E/n)$
- O5: $e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}(^1\text{D}) + e$; $k_{\text{O5}}(E/n)$
- O6: $e + \text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2 + e$; $k_{\text{O6}}(E/n) = 0.96 (k_{\text{O4}}(E/n) + k_{\text{O5}}(E/n))$
- O7: $e + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2(\text{A}) + e$; $k_{\text{O7}}(E/n) = 7.04 (k_{\text{O4}}(E/n) + k_{\text{O5}}(E/n))$
- O8: $e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(\text{A}) + e$; $k_{\text{O8}}(E/n)$
- O9: $e + \text{O}_2(\text{A}) \rightarrow \text{O}_2 + e$; $k_{\text{O9}}(E/n)$
- O10: $e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(\text{B}) + e$; $k_{\text{O10}}(E/n)$
- O11: $e + \text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2$; $k_{\text{O11}} = 1\text{E}-31$
- O12: $e + \text{O} \rightarrow \text{O}^-$; $k_{\text{O12}} = 1.3\text{E}-15$
- O13: $e + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2$; $k_{\text{O13}}(T) = 9\text{E}-12 (T/300)^{1.5}$
- O14: $e + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$; $k_{\text{O14}} = 3.78\text{E}-22$
- O15: $e + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2$; $k_{\text{O15}}(T) = 4.2\text{E}-27/T \exp(-600/T)$
- O16: $e + \text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$; $k_{\text{O16}} = 1\text{E}-31$
- O17: $e + \text{O}_2 + \text{O}_2(\text{A}) \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2(\text{A})$; $k_{\text{O17}} = 1.9\text{E}-30$
- O18: $e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$; $k_{\text{O18}} = 1\text{E}-19$
- O19: $e + \text{O}_2^+ + e \rightarrow \text{O}_2 + e$; $k_{\text{O19}}(T) = 1\text{E}-19 (300/T)^{4.5}$
- O20: $e + \text{O}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_2$; $k_{\text{O20}} = 1\text{E}-26$
- O21: $e + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{O}(^1\text{D})$; $k_{\text{O21}}(T) = 1.95\text{E}-7 (300/T)^{0.7}$
- O22: $e + \text{O}_2^+ \rightarrow 2\text{O}$; $k_{\text{O22}} = 2.2\text{E}-7$
- O23: $e + \text{O}_2(\text{A}) + \text{O} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$; $k_{\text{O23}} = 1\text{E}-31$
- O24: $e + \text{O}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2$; $k_{\text{O24}} = 1.9\text{E}-30$
- O25: $e + 2\text{O}_2(\text{A}) \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2(\text{A})$; $k_{\text{O25}} = 1.9\text{E}-30$
- O26: $e + \text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$; $k_{\text{O26}} = 4.6\text{E}-28$

- O27: $O^- + O_2 \rightarrow O + O_2 + e$; $k_{O27}(E/n)$
 O28: $O^- + O \rightarrow O_2 + e$; $k_{O28} = 1.4E-10$
 O29: $O^- + O_2^+ \rightarrow O + O_2$; $k_{O29}(T) = 9.6E-8 (300/T)^{0.5}$
 O30: $O_2(A) + O^- \rightarrow O_3 + e$; $k_{O30} = 3E-10$
 O31: $O_2(A) + O^- \rightarrow O_2^- + O$; $k_{O31} = 1E-10$
 O32: $O^- + O_2(B) \rightarrow O + O_2 + e$; $k_{O32} = 6.9E-10$
 O33: $O^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O$; $k_{O33}(E/n) = 2.3E-9 \exp(-760/(E/n))$
 O34: $O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e$; $k_{O34} = 5E-15$
 O35: $O^- + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$; $k_{O35}(T) = 2E-25 (300/T)^{2.5}$
 O36: $O_2^- + O \rightarrow O^- + O_2$; $k_{O36} = 3.3E-10$
 O37: $O_2^- + O \rightarrow O_3 + e$; $k_{O37} = 3E-10$
 O38: $O_2^- + O_2^+ + O_2 \rightarrow 3 O_2$; $k_{O38}(T) = 2E-25 (300/T)^{2.5}$
 O39: $O_2^- + O_2^+ \rightarrow 2 O_2$; $k_{O39}(T) = 4.2E-7 (300/T)^{0.5}$
 O40: $O_2^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + 2 O$; $k_{O40} = 1E-7$
 O41: $O_2^- + O_2 \rightarrow 2 O_2 + e$; $k_{O41}(T) = 2.7E-10 (300/T)^{-0.5} \exp(-5590/T)$
 O42: $O_2^+ + O_3^- \rightarrow O_2 + O_3$; $k_{O42}(T) = 2E-7 (300/T)^{0.5}$
 O43: $O_2^+ + O_3^- \rightarrow 2 O + O_3$; $k_{O43} = 1E-7$
 O44: $O_2^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O_2$; $k_{O44} = 4E-10$
 O45: $O_2^- + O_2(A) \rightarrow 2 O_2 + e$; $k_{O45} = 2E-10$
 O46: $O^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O$; $k_{O46} = 5.3E-10$
 O47: $O^- + 2 O_2 \rightarrow O_3^- + O_2$; $k_{O47}(T) = 3.3E-28/T$
 O48: $O_3^- + O \rightarrow 2 O_2 + e$; $k_{O48} = 1E-13$
 O49: $O_3^- + O \rightarrow O_2^- + O_2$; $k_{O49} = 1E-11$
 O50: $O_2^- + O_2(B) \rightarrow 2 O_2 + e$; $k_{O50} = 3.6E-10$
 O51: $O_3^- + O_2 \rightarrow O_3 + O_2 + e$; $k_{O51} = 2.3E-11$
 O52: $O + 2 O_2 \rightarrow O_3(A) + O_2$; $k_{O52}(T) = 6.4E-35 \exp(663/T)$
 O53: $O + O_2 + O_3 \rightarrow O_3(A) + O_3$; $k_{O53}(T) = 1.45E-34 \exp(663/T)$
 O54: $2 O + O_2 \rightarrow O_3(A) + O$; $k_{O54}(T) = 2.15E-34 \exp(345/T)$
 O55: $O_3 + O_2 \rightarrow O + 2 O_2$; $k_{O55}(T) = 7.26E-10 \exp(-11400/T)$
 O56: $2 O_3 \rightarrow O + O_2 + O_3$; $k_{O56}(T) = 1.65E-9 \exp(-11400/T)$
 O57: $O_3 + O \rightarrow 2 O + O_2$; $k_{O57}(T) = 2.9E-10 \exp(-11400/T)$
 O58: $O_3 + O \rightarrow 2 O_2$; $k_{O58}(T) = 1.8E-11 \exp(-2300/T)$
 O59: $2 O + O_2 \rightarrow 2 O_2$; $k_{O59}(T) = 3.9E-30/T \exp(-170/T)$
 O60: $3 O \rightarrow O_2 + O$; $k_{O60}(T) = 6.2E-32 \exp(-750/T)$
 O61: $O_2(A) + O_2 \rightarrow 2 O_2$; $k_{O61}(T) = 2.2E-18 (T/300)^{0.8}$
 O62: $O_2(A) + O \rightarrow O_2 + O$; $k_{O62} = 1E-16$
 O63: $O_2(A) + O_3 \rightarrow O_2 + O_3$; $k_{O63} = 3E-15$
 O64: $O_2(A) \rightarrow O_2$; $k_{O64} = 2.6E-4$
 O65: $O_2(A) + O_3 \rightarrow 2 O_2 + O$; $k_{O65}(T) = 5.2E-11 \exp(-2840/T)$
 O66: $O_2(A) + O_3 \rightarrow 2 O_2 + O(^1D)$; $k_{O66} = 1E-11$
 O67: $2 O_2(A) + O_2 \rightarrow 2 O_3$; $k_{O67} = 1.1E-31$
 O68: $O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2(A)$; $k_{O68}(T) = 1E-11 \exp(-2300/T)$
 O69: $O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2(B)$; $k_{O69}(T) = 2.8E-15 \exp(-2300/T)$
 O70: $O_2(B) + O_2 \rightarrow 2 O_2$; $k_{O70} = 4E-17$
 O71: $O_2(B) + O \rightarrow O_2 + O$; $k_{O71} = 8E-14$
 O72: $O_2(B) + O_3 \rightarrow O_2 + O_3$; $k_{O72} = 2.2E-11$
 O73: $O_2(B) \rightarrow O_2$; $k_{O73} = 0.14$
 O74: $O_3 \rightarrow O_2 + O$; $k_{O74} = 1.7E-5$
 O75: $O + O(^1D) + O_2 \rightarrow 2 O_2$; $k_{O75} = 9.94E-33$

- O76: $\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$; $k_{\text{O76}}(T) = 7\text{E}-12 \exp(67/T)$
 O77: $\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_3$; $k_{\text{O77}} = 2.4\text{E}-10$
 O78: $\text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{O}$; $k_{\text{O78}} = 6.8\text{E}-3$
 O79: $\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2(\text{A})$; $k_{\text{O79}} = 1\text{E}-12$
 O80: $\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2(\text{B})$; $k_{\text{O80}}(T) = 2.56\text{E}-11 \exp(67/T)$
 O81: $\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$; $k_{\text{O81}} = 1.2\text{E}-10$
 O82: $\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{O}$; $k_{\text{O82}} = 1.2\text{E}-10$
 O83: $\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2(\text{A}) + \text{O}_2$; $k_{\text{O83}} = 2.7\text{E}-10$
 O84: $\text{O}_2(\text{B}) + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{O}$; $k_{\text{O84}} = 1.5\text{E}-11$
 O85: $2\text{O}_2(\text{A}) \rightarrow \text{O}_2(\text{B}) + \text{O}_2$; $k_{\text{O85}}(T) = 1.8\text{E}-18 (T/300)^{3.8} \exp(700/T)$
 O86: $2\text{O}_2(\text{A}) \rightarrow 2\text{O}_2$; $k_{\text{O86}} = 5.51\text{E}-23$
 O87: $\text{O}_2(\text{B}) + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_2(\text{A})$; $k_{\text{O87}}(T) = 2.4\text{E}-18 (T/300)^{3.8} \exp(-3080/T)$
 O88: $\text{O}_3(\text{A}) + \text{O} \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}$; $k_{\text{O88}} = 1.5\text{E}-11$
 O89: $\text{O}_3(\text{A}) + \text{O} \rightarrow 2\text{O}_2$; $k_{\text{O89}} = 3.75\text{E}-12$
 O90: $\text{O}_3(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$; $k_{\text{O90}} = 2\text{E}-14$
 O91: $\text{O}_2(\text{B}) + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2(\text{A}) + \text{O}_3(\text{A})$; $k_{\text{O91}} = 7.3\text{E}-12$
 O92: $\text{O}_2(\text{A}) + \text{O}_3(\text{A}) \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{O}$; $k_{\text{O92}} = 1\text{E}-11$

Gleichungssystem für Luft

Das Gleichungssystem für Luft ist aus den Quellen [Eli86, Bra90, Kos92, Low95] zusammengestellt worden, wobei die von der reduzierten Feldstärke E/n abhängigen Ratenkoeffizienten [Gue97a, Gue97b] entnommen wurden. Berücksichtigt werden neben den Luftbestandteilen O_2 und N_2 die atomaren Elemente O und N , das Ozonmolekül O_3 im Grundzustand und im angeregten Schwingungszustand, $\text{O}_3(\text{A})$, die Ionen O_2^+ , N_2^+ , O_2^- , O^- , die elektronischen Anregungszustände $\text{O}(^1\text{D})$, $\text{O}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$, $\text{O}_2(\text{B}^3\Sigma_u^-)$, $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ (abgekürzt mit $\text{O}_2(\text{A})$, $\text{O}_2(\text{B})$, $\text{N}_2(\text{A})$) und die Stickoxide N_2O , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 .

- L1: $\text{e} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + 2\text{e}$; $k_{\text{L1}}(E/n)$
 L2: $\text{e} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + 2\text{e}$; $k_{\text{L2}}(E/n)$
 L3: $\text{e} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$; $k_{\text{L3}}(E/n)$
 L4: $\text{e} + \text{O}_2^+ \rightarrow 2\text{O}$; $k_{\text{L4}}(T_e) = 2\text{E}-7 (300/T_e)$
 L5: $\text{e} + \text{O}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{O}_2 + \text{e}$; $k_{\text{L5}}(T_e) = 1\text{E}-19 (300/T_e)^{4.5}$
 L6: $\text{e} + \text{O}_2^+ + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$; $k_{\text{L6}}(T_e) = 6\text{E}-27 (300/T_e)^{1.5}$
 L7: $\text{e} + \text{N}_2^+ \rightarrow 2\text{N}$; $k_{\text{L7}}(T_e) = 4.8\text{E}-7 (300/T_e)^{0.5}$
 L8: $\text{e} + \text{N}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{N}_2 + \text{e}$; $k_{\text{L8}}(T_e) = k_{\text{L5}}(T_e)$
 L9: $\text{e} + \text{N}_2^+ + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{M}$; $k_{\text{L9}}(T_e) = k_{\text{L6}}(T_e)$
 L10: $\text{O}^- + \text{N}_2(\text{A}) \rightarrow \text{O} + \text{N}_2 + \text{e}$; $k_{\text{L10}} = 2.2\text{E}-9$
 L11: $\text{O}^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$; $k_{\text{L11}}(T) = 1\text{E}-7 (300/T)^{0.5}$
 L12: $\text{O}^- + \text{O}_2^+ + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$; $k_{\text{L12}}(T) = 2\text{E}-25 (300/T)^{2.5}$
 L13: $\text{e} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O} + \text{e}$; $k_{\text{L13}}(E/n)$
 L14: $\text{e} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}(^1\text{D}) + \text{e}$; $k_{\text{L14}}(E/n)$
 L15: $\text{e} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{e}$; $k_{\text{L15}}(E/n)$
 L16: $\text{e} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{A}) + \text{e}$; $k_{\text{L16}}(E/n)$
 L17: $\text{e} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(\text{A}) + \text{e}$; $k_{\text{L17}}(E/n)$

- L18: $e + O_2 \rightarrow O_2(B) + e$; $k_{L18}(E/n)$
 L19: $e + O_3 \rightarrow O + O_2 + e$; $k_{L19}(E/n) = 0.96 (k_{L13}(E/n) + k_{L14}(E/n))$
 L20: $e + O_3 \rightarrow O(^1D) + O_2(A) + e$; $k_{L20} = 7.04 (k_{L13}(E/n) + k_{L14}(E/n))$
 L21: $e + 2 O_2 \rightarrow O_2^- + O_2$; $k_{L21}(T_e, T) = 4.2E-27/T_e \exp(\frac{700(T_e-T)}{T_e T} - \frac{600}{T})$
 L22: $e + O_2 + N_2 \rightarrow O_2^- + N_2$; $k_{L22}(T_e, T) = 9.63E-27 T_e^{-2} \exp(\frac{1500(T_e-T)}{T_e T} - \frac{70}{T})$
 L23: $O_2^- + O_2(A) \rightarrow 2 O_2 + e$; $k_{L23} = 2E-10$
 L24: $O_2^- + O_2(B) \rightarrow 2 O_2 + e$; $k_{L24} = 3.6E-10$
 L25: $O_2^- + O_2^+ \rightarrow 2 O_2$; $k_{L25}(T) = 2E-7 (300/T)^{0.5}$
 L26: $O^- + O \rightarrow O_2 + e$; $k_{L26} = 1.4E-10$
 L27: $O^- + O_2(A) \rightarrow O_3 + e$; $k_{L27} = 3E-10$
 L28: $O^- + O_2(B) \rightarrow O + O_2 + e$; $k_{L28} = 6.9E-10$
 L29: $O^- + O_2(A) \rightarrow O_2^- + O$; $k_{L29} = 1E-10$
 L30: $O_2^- + O \rightarrow O^- + O_2$; $k_{L30} = 3.3E-10$
 L31: $O_2^- + N_2(A) \rightarrow O_2 + N_2 + e$; $k_{L31} = 2.1E-9$
 L32: $NO + O^- \rightarrow NO_2 + e$; $k_{L32} = 2.6E-10$
 L33: $O + 2 O_2 \rightarrow O_3(A) + O_2$; $k_{L33}(T) = 6.4E-35 \exp(663/T)$
 L34: $O + O_2 + O_3 \rightarrow O_3(A) + O_3$; $k_{L34}(T) = 1.45E-34 \exp(663/T)$
 L35: $2 O + O_2 \rightarrow O_3(A) + O$; $k_{L35}(T) = 2.15E-34 \exp(345/T)$
 L36: $O + O_3 \rightarrow 2 O + O_2$; $k_{L36}(T) = 2.9E-10 \exp(-11400/T)$
 L37: $O_3 + M \rightarrow O + O_2 + M$; $k_{L37}(T) = 7.26E-10 \exp(-11400/T)$
 L38: $2 O_3 \rightarrow O + O_2 + O_3$; $k_{L38}(T) = 1.65E-9 \exp(-11400/T)$
 L39: $O + O_3 \rightarrow 2 O_2$; $k_{L39}(T) = 1.8E-11 \exp(-2300/T)$
 L40: $2 O + M \rightarrow O_2 + M$; $k_{L40}(T) = 3.8E-30/T \exp(-170/T)$
 L41: $3 O \rightarrow O_2 + O$; $k_{L41}(T) = 6.2E-32 \exp(-750/T)$
 L42: $O_2(A) + O_2 \rightarrow 2 O_2$; $k_{L42}(T) = 2.2E-18 (T/300)^{0.8}$
 L43: $O_2(A) + O \rightarrow O_2 + O$; $k_{L43} = 1E-16$
 L44: $O_2(A) + O_3 \rightarrow O_2 + O_3$; $k_{L44} = 3E-15$
 L45: $O_2(A) + O_3 \rightarrow 2 O_2 + O$; $k_{L45}(T) = 5.2E-11 \exp(-2480/T)$
 L46: $O_2(A) + O_3 \rightarrow 2 O_2 + O(^1D)$; $k_{L46} = 1E-11$
 L47: $2 O_2(A) + O_2 \rightarrow 2 O_3$; $k_{L47} = 1.1E-31$
 L48: $O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2(A)$; $k_{L48}(T) = 1E-11 \exp(-2300/T)$
 L49: $O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2(B)$; $k_{L49}(T) = 2.8E-15 \exp(-2300/T)$
 L50: $O_2(B) + O_2 \rightarrow 2 O_2$; $k_{L50} = 4E-17$
 L51: $O_2(B) + O \rightarrow O_2 + O$; $k_{L51} = 8E-14$
 L52: $O_2(B) \rightarrow O_2$; $k_{L52} = 0.14$
 L53: $O + O(^1D) + M \rightarrow O_2 + M$; $k_{L53} = 9.94E-33$
 L54: $O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$; $k_{L54}(T) = 7E-12 \exp(67/T)$
 L55: $O(^1D) + O_3 \rightarrow O + O_3$; $k_{L55} = 2.4E-10$
 L56: $O(^1D) \rightarrow O$; $k_{L56} = 6.81E-3$
 L57: $O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(B)$; $k_{L57}(T) = 2.65E-11 \exp(67/T)$
 L58: $O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(A)$; $k_{L58} = 1E-12$
 L59: $O(^1D) + O_3 \rightarrow 2 O_2$; $k_{L59} = 1.2E-10$
 L60: $O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + 2 O$; $k_{L60} = 1.2E-10$
 L61: $O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2(A) + O_2$; $k_{L61} = 2.7E-10$
 L62: $O_2(B) + O_3 \rightarrow 2 O_2 + O$; $k_{L62} = 1.5E-11$
 L63: $2 O_2(A) \rightarrow O_2(B) + O_2$; $k_{L63}(T) = 1.8E-18 \exp(\frac{700}{T}) (T/300)^{3.8}$
 L64: $2 O_2(A) \rightarrow 2 O_2$; $k_{L64} = 5.51E-23$
 L65: $O_2(B) + O_2 \rightarrow 2 O_2(A)$; $k_{L65}(T) = 2.4E-18 \exp(\frac{-3080}{T}) (T/300)^{3.8}$
 L66: $O_3(A) + O \rightarrow O_3 + O$; $k_{L66} = 1.5E-11$
 L67: $O_3(A) + O \rightarrow 2 O_2$; $k_{L67} = 3.75E-12$

- L68: $\text{O}_2(\text{B}) + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_3$; $k_{\text{L}68} = 2.2\text{E}-11$
 L69: $\text{O}_2(\text{B}) + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2(\text{A}) + \text{O}_3(\text{A})$; $k_{\text{L}69} = 7.3\text{E}-12$
 L70: $\text{O}_2(\text{A}) + \text{O}_3(\text{A}) \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{O}$; $k_{\text{L}70} = 1\text{E}-11$
 L71: $\text{O} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_3(\text{A}) + \text{N}_2$; $k_{\text{L}71}(T) = 5.7\text{E}-34 (300/T)^{2.62}$
 L72: $\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O} + \text{N}_2$; $k_{\text{L}72}(T) = 2\text{E}-11 \exp(107/T)$
 L73: $\text{O}_3(\text{A}) + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$; $k_{\text{L}73} = 2\text{E}-14$
 L74: $\text{O}_2(\text{B}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$; $k_{\text{L}74} = 2.16\text{E}-15$
 L75: $\text{O}_2(\text{A}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$; $k_{\text{L}75} = 4\text{E}-19$
 L76: $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$; $k_{\text{L}76}(T) = 1.1\text{E}-14 T \exp(-3150/T)$
 L77: $\text{N} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$; $k_{\text{L}77} = 1\text{E}-16$
 L78: $\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$; $k_{\text{L}78}(T) = 1.7\text{E}-11 \exp(-300/T)$
 L79: $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$; $k_{\text{L}79}(T) = 1.5\text{E}-12 \exp(-1300/T)$
 L80: $\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$; $k_{\text{L}80} = 1.7\text{E}-11$
 L81: $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$; $k_{\text{L}81}(T) = 3.7\text{E}-30 (300/T)^{4.1}$
 L82: $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$; $k_{\text{L}82}(T) = 2.2\text{E}-3 \exp(-\frac{11800}{T}) (300/T)^{4.4}$
 L83: $\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$; $k_{\text{L}83} = 1\text{E}-13$
 L84: $\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$; $k_{\text{L}84}(T) = 1.05\text{E}-12 T^{0.5}$
 L85: $\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$; $k_{\text{L}85} = 3\text{E}-12$
 L86: $\text{NO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$; $k_{\text{L}86}(T) = 1.2\text{E}-31 (300/T)^{1.8}$
 L87: $\text{NO}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{M}$; $k_{\text{L}87}(T) = 9\text{E}-32 (300/T)^2$
 L88: $\text{O} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$; $k_{\text{L}88} = 1\text{E}-11$
 L89: $2\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$; $k_{\text{L}89}(T) = 8.5\text{E}-13 \exp(-2450/T)$
 L90: $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$; $k_{\text{L}90}(T) = 2.5\text{E}-14 \exp(-1127/T)$
 L91: $2\text{N} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{M}$; $k_{\text{L}91} = 5\text{E}-33$
 L92: $\text{N} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO} + \text{M}$; $k_{\text{L}92} = 1.07\text{E}-32$
 L93: $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$; $k_{\text{L}93}(T) = 1.2\text{E}-13 \exp(-2450/T)$
 L94: $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$; $k_{\text{L}94}(T) = 2.82\text{E}-12 \exp(-2347/T)$
 L95: $\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}$; $k_{\text{L}95} = 2.4\text{E}-12$
 L96: $\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$; $k_{\text{L}96} = 7.8\text{E}-14$
 L97: $\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2(\text{A})$; $k_{\text{L}97} = 1\text{E}-12$
 L98: $\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{M}$; $k_{\text{L}98}(T) = 3.5\text{E}-37 (300/T)^{0.6}$
 L99: $\text{O} + \text{N}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{M}$; $k_{\text{L}99} = 1.39\text{E}-45$
 L100: $\text{N} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{M}$; $k_{\text{L}100} = 3.57\text{E}-36$
 L101: $\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$; $k_{\text{L}101} = 3.17\text{E}-65$
 L102: $\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO}$; $k_{\text{L}102} = 3\text{E}-12$
 L103: $\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$; $k_{\text{L}103} = 1.5\text{E}-11$
 L104: $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{O}_2$; $k_{\text{L}104} = 6.43\text{E}-41$
 L105: $\text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow 2\text{NO}$; $k_{\text{L}105} = 6.7\text{E}-11$
 L106: $\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2\text{NO}$; $k_{\text{L}106} = 4.9\text{E}-31$
 L107: $\text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$; $k_{\text{L}107} = 4.9\text{E}-11$
 L108: $\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$; $k_{\text{L}108} = 2.7\text{E}-31$
 L109: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$; $k_{\text{L}109} = 1.62\text{E}-46$
 L110: $\text{O}(^1\text{D}) + \text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{O}_2$; $k_{\text{L}110} = 1.7\text{E}-10$
 L111: $\text{O}(^1\text{D}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$; $k_{\text{L}111} = 1.4\text{E}-10$
 L112: $\text{N}_2(\text{A}) + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$; $k_{\text{L}112} = 7\text{E}-12$
 L113: $\text{N}_2(\text{A}) + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$; $k_{\text{L}113} = 2\text{E}-11$
 L114: $\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N} + \text{NO}$; $k_{\text{L}114} = 1\text{E}-11$
 L115: $\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}$; $k_{\text{L}115} = 1\text{E}-11$
 L116: $2\text{N}_2(\text{A}) \rightarrow 2\text{N}_2$; $k_{\text{L}116} = 2\text{E}-12$
 L117: $\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{N}_2$; $k_{\text{L}117} = 3\text{E}-16$
 L118: $\text{N}_2(\text{A}) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$; $k_{\text{L}118} = 7\text{E}-11$
 L119: $\text{N}_2(\text{A}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO} + \text{O}$; $k_{\text{L}119} = 1\text{E}-12$

Quellenverzeichnis

- [Bab96] BABAEVA, N. Y.; NAIDIS, G. V.: Two-Dimensional Modelling of Positive Streamer Dynamics in Non-Uniform Electric Field in Air. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 29 (1996), S. 2423–2431
- [Bab01a] BABAEVA, N. Y.; NAIDIS, G. V.; PIETSCH, G.: Computer Simulation of Ozone Production in Surface Discharges. In: *Proceedings of the 15th International Symposium on Plasma Chemistry* Bd. II. Orleans, France, 2001, S. 449–454
- [Bab01b] BABAEVA, N. Y.; NAIDIS, G. V.; PIETSCH, G.: Simulation of Positive Barrier Discharges on a Dielectric Surface. In: *Proceedings of the XXVth International Conference on Phenomena in Ionized Gases* Bd. 4. Nagoya, Japan, 2001, S. 31–32
- [Boc95] BOCCI, V.: Ozonetherapy Today. In: *Proceedings of the 12th World Ozone Congress of the International Ozone Association*. Lille, 1995, S. 107–118
- [Boe96] BOEUF, J. P.; PITCHFORD, L. C.: Calculated Characteristics of an ac Plasma Display Panel Cell. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 24 (1996), Februar, Nr. 1, S. 95–96
- [Boe97] BOEUF, J. P.; MERAD, A.: Fluid and Hybrid Models of Non Equilibrium Discharges. In: *Plasma Processing of Semiconductors, NATO ASI Series E: Applied Sciences* 336 (1997), S. 291–319
- [Boo75] BOOK, D. L.; BORIS, J. P.; HAIN, K.: Flux-Corrected Transport II: Generalizations of the Method. In: *Journal of Computational Physics* 18 (1975), S. 248–283
- [Bor73] BORIS, J. P.; BOOK, D. L.: Flux-Corrected Transport. I. Shasta, A Fluid Transport Algorithm That Works. In: *Journal of Computational Physics* 11 (1973), S. 38–69
- [Bra88] BRAUN, D; KÜCHLER, U; PIETSCH, G.: Behaviour of NO_x in Air-Fed Ozonizers. In: *Pure & Applied Chemistry* 60 (1988), Nr. 5, S. 741–746
- [Bra89] BRAUN, D; HOFMANN, A; PIETSCH, G.: Modelling of Microdischarges in Ozonizers. In: *Proceedings of the 9th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-9)* Bd. 2. Pugnochiuso, 1989, S. 751–756
- [Bra90] BRAUN, D: *Zum Wirkungsgrad von Ozonerzeugern*, RWTH Aachen, Dissertation, 1990
- [Bra92] BRAUN, D; GIBALOV, V. I.; PIETSCH, G. J.: Two-Dimensional Modelling of the Dielectric Barrier Discharge in Air. In: *Plasma Sources Science and Technology* 1 (1992), S. 166–174

- [Brö97] BRÖER, S; HAMMER, T; KISHIMOTO, T: Removal of NO_x and Hydrocarbons from Diesel Engine Exhaust Using Dielectric Barrier Discharges. In: *Proceedings of the 12th International Conference on Gas Discharge and Their Applications*. Greifswald, 1997, S. 192–195
- [Cap94] CAP, F: *Lehrbuch der Plasmaphysik und Magnetohydrodynamik*. Springer-Verlag, 1994
- [Car99] CARTRY, G; MAGNE, L; CERNOGORA, G: Experimental Study and Modelling of a Low-Pressure N₂-O₂ Time Afterglow. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 32 (1999), S. 1894–1907
- [Cer88] CERCIGNANI, C: *The Boltzmann Equation and its Applications, Applied Mathematical Science 67*. Springer-Verlag, 1988
- [Cri98] CRISCI, A; OLLIER-DUREAULT, V; GATELLET, J; GOSSE, J. P.; ATTEN, P; GOSSE, B; SYLVESTRE, A: Charge Transport on the Surface of Insulating Materials. In: *Space Charge in Solid Dielectrics* The Dielectrics Society, 1998, S. 199–206
- [D'A67] D'ANS; LAX: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Bd. I. 3. Aufl. Springer-Verlag, 1967
- [Dra95] DRALLOS, P. J.; NAGORNY, V. P.; WILLIAMSON JR., W: A Kinetic Study of the Local Field Approximation in Simulations of AC Plasma Display Panels. In: *Plasma Sources Science and Technology* 4 (1995), S. 576–590
- [Dut75] DUTTON, J: A Survey of Electron Swarm Data. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 4 (1975), Nr. 3, S. 577–858
- [Eli86] ELIASSON, B; KOGELSCHATZ, U: Basic Data for Modelling of Electrical Discharges in Gases: Oxygen / Brown Boveri Forschungszentrum. 1986. – Brown Boveri Research Report KLR 86-11 C
- [Eli87] ELIASSON, B; HIRTH, M; KOGELSCHATZ, U: Ozone Synthesis from Oxygen in Dielectric Barrier Discharges. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 20 (1987), S. 1421–1437
- [Eli91] ELIASSON, B; KOGELSCHATZ, U: Modelling and Applications of Silent Discharge Plasma. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 19 (1991), April, Nr. 2, S. 309–323
- [Fer00] FERREIRA, C. M.; LOUREIRO, J: Electron Kinetics in Atomic and Molecular Plasmas. In: *Plasma Sources Science and Technology* 9 (2000), S. 528–540
- [Gau99] GAURAND, I; HIBERT, C; NIKRAVECH, M; MOTRET, O; POUVESLE, J. M.: Characterisation of a High Voltage Pulsed Barrier Discharge Reactor Dedicated to VOC Processing. In: *Proceedings of the XXIVth International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG XXIV)*. Warschau, Juli 1999, S. 111–112

- [Gib96] GIBALOV, V. I.; PIETSCH, G. J.; RICHTER, R.; SAVELIEV, A. B.: On the Generation of Ozone by Surface Discharges. In: *Proceedings of the 5th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone V)*. Mřlov, Czech Republic, 1996, S. 1–5
- [Gib00a] GIBALOV, V. I.; MURATA, T.; PIETSCH, G. J.: Modelling of the Discharge Development in Coplanar Arrangements. In: *Proceedings of the 13th International Conference on Gas Discharge and Their Applications* Bd. 1. Glasgow, Great Britain, 2000, S. 275–278
- [Gib00b] GIBALOV, V. I.; PIETSCH, G. J.: The Development of Dielectric Barrier Discharges in Gas Gaps and on Surfaces. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 33 (2000), S. 2618–2636
- [Grö63] GRÖBER; ERK; GRIGULL: *Grundgesetze der Wärmeübertragung*. 3. Aufl. Springer-Verlag, 1963
- [Gue97a] GUERRA, V.; PINHEIRO, M. J.; GORDIETS, B. F.; LOUREIRO, J.; FERREIRA, C. M.: Calculated Data on Electron Transport and Excitation Rate Coefficients in N₂-O₂ and N₂-H₂ Discharges. In: *Plasma Sources Science and Technology* 6 (1997), S. 220–230
- [Gue97b] GUERRA, V.; LOUREIRO, J.: Self-Consistent Electron and Heavy-Particle Kinetics in a Low-Pressure N₂-O₂ Glow Discharge. In: *Plasma Sources Science and Technology* 6 (1997), S. 373–385
- [Haa99] HAACKE, M: *Untersuchung von Einflußgrößen bei der Ozonerzeugung mit Oberflächenentladungen*, RWTH Aachen, Dissertation, 1999
- [Haa00] HAACKE, M; PIETSCH, G. J.: Some Features of Dielectric Barrier Discharges. In: *Proceedings of the 13th International Conference on Gas Discharge and Their Applications* Bd. 1. Glasgow, Great Britain, 2000, S. 267–270
- [Hes76] HESS, H: *Der Elektrische Durchschlag in Gasen*. Braunschweig: Vieweg-Verlag, 1976
- [Heu80] HEUSER, C; PIETSCH, G: Prebreakdown Phenomena Between Glass-Glass and Glass-Metal Electrodes. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Discharge and Their Applications*. Edinburgh, 1980, S. 98–101
- [Heu84] HEUSER, C: *Zur Ozonerzeugung in elektrischen Gasentladungen*, RWTH Aachen, Dissertation, 1984
- [Hib76] HIBBERT, D; ROBERTSON, A: The Emission of Electrons from Glass Induced by a Strong Electric Field and the Mechanism of Silent Electric Discharge. In: *Proceedings of the Royal Society (London)* A 349 (1976), S. 63

- [Hum98] HUMPERT, C; PIETSCH, G. J.: Simulation of the Frequency Influence on the NO_x Composition in Ozone Generators. In: *Proceedings of the 6th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone VI)*. Cork, Ireland, 1998, S. 174–178
- [Hum00a] HUMPERT, C; PIETSCH, G. J.: Ozone Synthesis in Surface Discharge Arrangements During Voltage Rise. In: *Proceedings of the 7th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone VII)* Bd. 2. Greifswald, Deutschland, 2000, S. 334–338
- [Hum00b] HUMPERT, C; PIETSCH, G. J.: Two Dimensional Simulation of Barrier Discharges on a Dielectric Surface in Oxygen. In: *Proceedings of the 13th International Conference on Gas Discharge and Their Applications*. Glasgow, Great Britain, 2000, S. 271–274
- [Hum01a] HUMPERT, C; PIETSCH, G. J.: Modelling of the Discharge Development and the Energy Density of Barrier Discharges on Dielectric Surfaces. In: *Proceedings of the 15th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-15)*. Orleans, France, 2001, S. 1485–1490
- [Hum01b] HUMPERT, C; PIETSCH, G. J.: Simulation of Ozone Synthesis in Oxygen- and Air-Fed Surface Discharge Arrangements. In: *Proceedings of the 15th World Ozone Congress of the International Ozone Association* Bd. III. London, UK, 2001, S. 15–29
- [Iku76] IKUTA, N; KONDO, K: A Spectroscopic Study of Positive and Negative Coronas in N₂/O₂ Mixtures. In: *Proceedings of the 4th International Conference on Gas Discharges*. Swansea: Institution of Electrical Engineers, 1976, S. 227–230
- [Jeo98] JEON, B.-H; NAKAMURA, Y: Measurement of Drift Velocity and Longitudinal Diffusion Coefficient of Electrons in Pure Oxygen and in Oxygen-Argon Mixtures. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 31 (1998), S. 2145–2150
- [Jeo99] JEONG, H. S.; BUHM-JAE, S; WHANG, K.-W: Two-Dimensional Multifluid Modeling of the He-Xe Discharge in an AC Plasma Display Panel. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 27 (1999), Februar, Nr. 1, S. 171–181
- [Kan98] KANZARI, Z; YOUSFI, M; HAMANI, A: Modeling and Basic Data for Streamer Dynamics in N₂ und O₂ Discharges. In: *Journal of Applied Physics* 84 (1998), Nr. 8, S. 4161–4169
- [Kin96] KINEMA SOFTWARE. *Bolsig - Boltzmann Solver*. <http://www.siglo-kinema.com/bolsig.htm>. 1996
- [Kog97] KOGELSCHATZ, U; ELIASSON, B; EGLI, W: Dielectric-Barrier Discharges Principle and Applications. In: *Proceedings of the*

- XXIIIth International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG XXIII)*. Toulouse, Juli 1997, S. 1–19
- [Kos92] KOSSYI, I. A.; KOSTINSKY, A. Y.; MATVEYEV, A. A.; SILAKOV, V. P.: Kinetic Scheme of the Non-Equilibrium Discharge in Nitrogen-Oxygen Mixtures. In: *Plasma Sources Science and Technology* 1 (1992), S. 207–220
- [Küc89] KÜCHLER, U; PIETSCH, G: The Temperature Distribution in Ozonizers. In: *Proceedings of the 9th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-9)* Bd. 2. Pugnuchiuso, 1989, S. 757–761
- [Küc90] KÜCHLER, U. P.: *Zur Optimierung luftbetriebener Ozonerzeuger*, RWTH Aachen, Dissertation, 1990
- [Kul00] KULIKOVSKY, A. A.: The Role of Photoionization in Positive Streamer Dynamics. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 33 (2000), S. 1514–1524
- [Lin80] LINSLEY, H. J. L.: The Corona Treatment of Plastic Films. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Discharge and Their Applications*. Edinburgh, 1980, S. 86–90
- [Low95] LOWKE, J. J.; MORROW, R: Theoretical Analysis of Removal of Oxides of Sulphur and Nitrogen in Pulsed Operation of Electrostatic Precipitators. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 23 (1995), S. 661–671
- [Luf75] LUFT, P. E.: Description of a Backward Prologation Program for Computing Transport Coefficients / Joint Institute for Laboratory Astrophysics. 1975. – Jila Information Center Report 14
- [Mas98] MASSINES, F; GOUDA, G: A Comparison of Polypropylene-Surface Treatment by Filamentary, Homogeneous and Glow Discharges in Helium at Atmospheric Pressure. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 31 (1998), S. 3411–3420
- [Meu95] MEUNIER, J; BELENGUER, P; BOEUF, J. P.: Numerical Model of an AC Plasma Display Panel Cell in Neon–Xenon Mixture. In: *Journal of Applied Physics* 78 (1995), S. 731–745
- [Mik94] MIKOSHIBA, S: Color Plasma Displays: Where Are We Now? In: *Information Display* 10 (1994), Oktober, S. 21–23
- [Mor84] MORROW, R; CRAM, L. E.: Flux-Corrected Transport on a Non-Uniform Mesh in Plasma Boundary Problems. In: *Computational Techniques and Applications: CTAC-83* (1984), S. 719–729
- [Mor85] MORROW, R; CRAM, L. E.: Flux-Corrected Transport and Diffusion on a Non-Uniform Mesh. In: *Journal of Computational Physics* 57 (1985), S. 129–136

- [Mor97a] MORROW, R: The Theory of Positive Glow Corona. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 30 (1997), S. 3099–3114
- [Mor97b] MORROW, R; LOWKE, J. J.: Streamer Propagation in Air. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 30 (1997), S. 614–627
- [Mor99] MORROW, R; SATO, N: The Discharge Current Induced by the Motion for Charged Particles in Time-Dependent Electric Fields; Sato's Equation Extended. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 32 (1999), S. L20–L22
- [Mur90] MUROOKA, Y; HIDAKA, K: Theoretical Studies on Nanosecond Surface Discharge Phenomena Observed Using Lichtenberg Figure Method. In: *Archiv für Elektrotechnik* 74 (1990), S. 163–173
- [Mur97] MURATA, T; MONIWA, S; OKITA, Y; TERA, K: High Concentration Ozone Generation in Surface Discharge. In: *Proceedings of the 13th Ozone World Congress of the International Ozone Association*. Kyoto, 1997
- [Mur01] MURATA, T; OKITA, Y; NOGUCHI, M; TAKASE, I: Basic Parameters of Coplanar Discharge Ozonizer. In: *Proceedings of the 15th World Ozone Congress of the International Ozone Association* Bd. III. London, UK, 2001, S. 39–54
- [Oki99] OKITA, Y; IKUTA, S; MURATA, T; TERA, K: Diffusion Process of Ozone from Surface Discharge. In: *Proceedings of the XXIVth International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG XXIV)*. Warschau, Juli 1999, S. 131–132
- [Pan01] PANCHESHNYI, S. V.; STARIKOVSKAIA, S. M.; STARIKOVSKII, A. Y.: Role of Photoionization Processes in Propagation of Cathode-Directed Streamer. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (2001), S. 105–115
- [Pen70] PENNEY, G. W.; HUMMERT, G. T.: Photoionization Measurements in Air, Oxygen and Nitrogen. In: *Journal of Applied Physics* 41 (1970), Nr. 2, S. 572–577
- [Phe99] PHELPS, A; PETROVIC, Z. L.: Cold-Cathode Discharges and Breakdown in Argon: Surface and Gas Phase Production of Secondary Electrons. In: *Plasma Sources Science and Technology* 8 (1999), S. R21–R44
- [Pie96] PIETSCH, G: Investigation and Properties of the Discharge in Dielectric Barrier Reactors. In: *Journal of Advanced Oxidative Technology* 1 (1996), Nr. 1, S. 61–66
- [Pie98] PIETSCH, G. J.; GIBALOV, V. I.: On Dielectric Barrier Discharges and Ozone Synthesis. In: *Pure & Applied Chemistry* 70 (1998), S. 1169–1174

- [Pie99] PIETSCH, G. J.; HAACKE, M: Parameters Influencing the Yield of Surface Discharge Ozone Generators. In: *Proceedings of the 14th Ozone World Congress of the International Ozone Association* Bd. 1. Dearborn, Michigan, USA, 1999, S. 311–323
- [Pre92] PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P.: *Numerical Recipes in C - The Art of Scientific Computing*. 2. Aufl. Cambridge University Press, 1992
- [Rau99] RAUF, S; KUSHNER, M. J.: Operation of a Coplanar-Electrode Plasma Display Panel Cell. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 27 (1999), Februar, Nr. 1, S. 10–11
- [Ric93] RICHTER, R; PIETSCH, G. J.: Discharge Phenomena on a Dielectric Surface and Ozone Concentration Distributions. In: *Proceedings of the 4th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone IV)*. Milovy, Czech Republic, 1993, S. 13–18
- [Ric95] RICHTER, R; PIETSCH, G: Discharge Phenomena on a Dielectric Surface with Extended Electrodes. In: *Proceedings of the 11th International Conference on Gas Discharge and Their Applications* Bd. 2, 1995, S. 280–283
- [Ric96] RICHTER, R: *Zum Verhalten von Oberflächenentladungen bei der Ozonerzeugung*, RWTH Aachen, Dissertation, 1996
- [Rou97] ROUNSAVILLE, J; RICE, R. G.: Evolution of Ozone for the Bleaching of Paper Pulps. In: *Ozone Science & Engineering* 18 (1997), S. 549–566
- [Sat80] SATO, N: Discharge Current Induced by the Motion of Charged Particles. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 13 (1980), S. L3–L6
- [Sat85] SATO, N; TAGASHIRA, H: Monte Carlo Simulation of the Electron Swarm in Nitrogen under Non-Uniform Field Conditions. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 18 (1985), S. 2451–2461
- [Sav99] SAVELIEV, A. B.; GIBALOV, V. I.; PIETSCH, G. J.; SAENKO, V. B.: Efficiency of Ozone Synthesis in Surface Discharge Arrangements. In: *Proceedings of the 14th International Symposium on Plasma Chemistry* Bd. V. Prague, Czech Republic, August 1999, S. 2343–2348
- [Sch91] SCHEIBLE, J: Die Lösung des feldtheoretischen Viermedienproblems ebener Schichten. In: *Archiv für Elektrotechnik* 75 (1991), S. 9–17
- [Sch95] SCHWECKENDIEK, J; BAMMER, U: Requirements for Compact High Concentration Ozone Generators for Semiconductor Manufacturing. In: *Workshop "Application of Ozone in Semiconductor Manufacturing"*. Erlangen: Fraunhofer Institut Integrierte Schaltungen, September 1995

- [Ser01] SERDYUK, Y. V.; LARSSON, A; GUBANSKI, S. M.; AKYUZ, M: The Propagation of Positive Streamers in a Weak and Uniform Background Electric Field. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (2001), S. 614–623
- [Sig79] SIGMOND, R. S.: Gas Discharge Data Sets for Dry Oxygen and Air / The Electron and Ion Physics Research Group, Physics Department, Norwegian Institute of Technology, University of Trondheim. 1979. – Forschungsbericht
- [Ste99] STEINLE, G; NEUNDORF, D; HILLER, W; PIETRELLA, M: Two-Dimensional Simulation of Filaments in Barrier Discharges. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 32 (1999), S. 1350–1356
- [Sto98] STOJANOVIĆ, V. D.; PETRIVIĆ, Z. L.: Comparison of the Results of Monte Carlo Simulation with Experimental Data for Electron Swarms in N₂ from Moderate to Very High Electric Field to Gas Density Ratios (E/N). In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 31 (1998), S. 834–846
- [Str93] STRASSACKER, G; STRASSACKER, P: *Analytische und numerische Methoden der Feldberechnung*. Stuttgart: B. G. Teubner, 1993
- [Tas97] TAS, M. A.; VELDHUIZEN, E. M. v.; RUTGERS, W. R.: Plasma Excitation Processes in Flue Gas Simulated with Monte Carlo Electron Dynamics. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 30 (1997), S. 1636–1645
- [Thy98] THYEN, R: Plasma-aktivierte Abscheidung dünner Schichten bei Atmosphärendruck. In: *Journal für Oberflächentechnik (JOT)* 5 (1998), S. 12–15
- [Toe21] TOEPLER, M: Über die physikalischen Grundgesetze der in der Isolatorentchnik auftretenden Gleiterscheinungen. In: *Archiv für Elektrotechnik* 10 (1921), S. 157–184
- [Vin99] VINOGRADOV, I. P.; SCHMIDT, H; LUNK, A: Diagnostics of a DBD Running in Air Without Electrode Cooling by Applying Emission and IR Absorption Spectroscopy. In: *Proceedings of the 14th International Symposium on Plasma Chemistry*. Prague, Czech Republic, August 1999, S. 909–914
- [Vol98] VOLLKOMMER, F; HITZSCHKE, L: Dielectric Barrier Discharge. In: *Proceedings of the 8th International Symposium on the Science and Technology of Light Sources*. Greifswald, 1998, S. 51–59
- [Zal79] ZALESK, S. T.: Fully Multidimensional Flux-Corrected-Transport-Algorithm for Fluids. In: *Journal of Computational Physics* 31 (1979), S. 335–362
- [Zho93] ZHOU, P: *Numerical Analysis of Electromagnetic Fields*. Springer-Verlag, 1993

Symbolverzeichnis

a	lichter Abstand der Oberflächen Elektroden
α	Ionisationskoeffizient
α^*	$= \alpha - \eta$: effektiver Ionisationskoeffizient
α_{SOR}	Relaxationsfaktor der SOR-Iterationsmethode
A	Fläche
dA	Flächenelement
A_{Ozon}	Energieausbeute der Ozonerzeugung
b	Kantenlänge der quadratischen Oberflächen Elektroden
β_{ep}	Rekombinationskoeffizient für Elektronen und positive Ionen
β_{np}	Rekombinationskoeffizient für negative und positive Ionen
c	spezifische Wärmekapazität
d	Dicke der dielektrischen Barriere
δ	Ablösungs- bzw. Detachmentkoeffizient
\mathbf{D}	$= (D_x, D_y, D_z)$: dielektrische Verschiebung
\mathbf{D}	Diffusionstensor
D	Diffusionskonstante
e	Elementarladung
ε_0	elektrische Feldkonstante, Dielektrizitätskonstante des Vakuums
ε_r	relative Dielektrizitätskonstante, Dielektrizitätszahl
ε	$= \varepsilon_r \varepsilon_0$: Dielektrizitätskonstante, Permittivität
\mathbf{E}	$= (E_x, E_y, E_z)$: elektrische Feldstärke
\mathbf{E}_L	Laplace-Feldstärke
E	$= \mathbf{E} = (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2)^{1/2}$: Betrag der elektrischen Feldstärke
E/n	reduzierte Feldstärke
E_{eff}	effektive Feldstärke
E_0	Feldstärke in der nulldimensionalen Simulation

E^*	fiktive Feldstärke aufgrund von Relaxationsvorgängen
η	Anlagerungs- bzw. Attachmentkoeffizient
F	vollständige Verteilungsfunktion
f_u	Geschwindigkeitsverteilungsfunktion
f	Energieverteilungsfunktion
γ_{ph}	Koeffizient der Sekundärelektronenemission durch Photonen
γ_{ion}	Koeffizient der Sekundärelektronenemission durch positive Ionen
h	Gitterabstand
I	Strom
i_0	Stromdichte in der nulldimensionalen Simulation
\mathbf{j}	$= (j_x, j_y, j_z) : \text{Stromdichte}$
\mathbf{K}	$= (K_x, K_y, K_z) : \text{Kraftvektor}$
λ	Wärmeleitfähigkeit
m	Teilchenmasse
μ	Beweglichkeit
N	Gesamtteilchenzahl, Anzahl der Ersatzladungen
n	Teilchendichte
ν_s	mittlere Stoßfrequenz
p	Gasdruck bzw. elektrische Leistungsdichte
p_w	Wärmeleistungsdichte
p_{kl}	Potentialkoeffizient
\mathbf{P}	Spannungstensor
ϕ	elektrisches Potential
φ	Winkel
Q	elektrische Ladung
\mathbf{r}	$= (x, y, z) : \text{Ortsvektor}$
r	$= \mathbf{r} = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} : \text{Betrag des Ortsvektors, Abstand}$
d^3r	$= dx dy dz : \text{Volumenelement im Ortsraum}$

ϱ	Massendichte
ρ	Raumladungsdichte
S	Quellterm
σ	Oberflächenladungsdichte
t	Zeit
Δt	Zeitschritt
τ_i	Lebensdauer der angeregten Zustände, die zur Aussendung ionisierender Strahlung führen
τ_M	Maxwell-Relaxationszeit
t_r	Relaxationszeit der Elektronenenergie
τ_r	Zeitkonstante der Relaxation der Elektronenenergie
T	Temperatur
U	Spannung
U_{PH}	Photomultiplier-Signal
U_Z	Zündspannung
\mathbf{u}	$= (u_x, u_y, u_z) : \text{Geschwindigkeitsvektor}$
u	$= \mathbf{u} = (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)^{1/2} : \text{Geschwindigkeitsbetrag}$
d^3u	$= du_x du_y du_z : \text{Volumenelement im Geschwindigkeitsraum}$
\mathbf{v}	$= (v_x, v_y, v_z) : \text{Driftgeschwindigkeitsvektor}$
v	$= \mathbf{v} = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2} : \text{Driftgeschwindigkeitsbetrag}$
v_s	Geschwindigkeit des Streamerkopfs auf dem Dielektrikum
V	Volumen
dV	Volumenelement
\mathbf{w}	thermische Geschwindigkeit
w	elektrische Energiedichte
W	Energie
x_s	Position des Streamerkopfs auf dem Dielektrikum
Δx	Gitterabstand

Lebenslauf

Persönliche Daten

Christof Humpert
geboren am 15.11.1970 in Geldern
Sohn der Eheleute Heinz Humpert
und Gisela Humpert, geb. Schulte
seit 1998 verheiratet mit Marion Humpert, geb. Pauels
2002 Geburt des Sohnes Lars

Schulausbildung

1977 – 1981 St. Michael Grundschule Geldern
1981 – 1990 Friedrich-Spee-Gymnasium Geldern,
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung

1990 – 1996 Studium der Physik an der RWTH Aachen
Abschluss: Diplom-Physiker

Berufstätigkeit

1997 – 2001 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut
für Hochspannungstechnik der RWTH Aachen
im Lehr- und Forschungsgebiet Grundgebiete
der Elektrotechnik und Gasentladungstechnik