

Schlussbericht

an das Bundesministerium für Bildung und Forschung
Projektträger PTJ

WACHSTUMSKERN „J - 1013“



VERBUNDPROJEKT 1

„Technologiebaukasten“

TEILPROJEKT 1.5 – Institut für Photonische Technologien e.V. (IPHT)
„Methodenentwicklung für Prozessdiagnostik und Prozessvorbereitende Maßnahmen für ausgewählte Beschichtungsverfahren“

Förderkennzeichen: **03WKBR11E**

Institut für Photonische Technologien e.V. (IPHT)

Seit 1.1.2014: Leibniz-Institut für Photonische Technologien e.V. (IPHT)

Albert-Einstein-Straße 9, 07745 Jena

Autoren: Wolfgang Paa, Alfons Burkert

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

WACHSTUMSKERNE
UNTERNEHMEN
Die BMBF-Innovationsinitiative
Neue Länder **REGION**

INHALTSVERZEICHNIS

I. KURZE DARSTELLUNG ZU	3
1. Aufgabenstellung.....	3
2. Voraussetzungen zur Durchführung.....	3
3. Planung und Ablauf des Vorhabens	4
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Auftrags	4
4.1. Wissenschaftlich-technischer Stand	4
4.2. Eingesetzte Literatur	6
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	7
II. EINGEHENDE DARSTELLUNG	8
1. Erzielte Ergebnisse	8
1.1. Aufbau der Technik – Laser, Direktabscheidung, Faserziehturm	9
1.1.1. Lasermessplätze.....	9
1.1.2. Direktabscheidung.....	19
1.1.3. Faserziehturm	22
1.2. Wissenschaftliche Ergebnisse	23
1.2.1. Laserdiagnostik	23
Messtechniken	24
Exemplarische Ergebnisse	29
a. Temperaturmessung in Flammen und Plasmen.....	29
b. Zeitliche Stabilität in Flammen und Plasmen	31
c. In welcher Höhe sollte das Substrat positioniert werden?	33
d. Speziesverteilungen in Flammen und Plasmen.....	33
1.2.2. Direktabscheidung von undotierten und dotierten Quarzgläsern	38
1.2.3. Faserziehturm	45
2. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	46
3. Relevante Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen	47
4. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen	47

I. Kurze Darstellung zu

1. Aufgabenstellung

Während des Berichtszeitraumes vom August 2010 bis einschließlich Juli 2013 sollten folgende Ziele erreicht werden:

Im Rahmen des Gesamtvorhabens „Innovativer regionaler Wachstumskern J-1013 – Surface Technologies Net“ hatte das „Projekt 1: Technologiebaukasten“ die Entwicklung der Technologie sowie von Mess- und Analyseverfahren zur Charakterisierung dieser Technologie und der erzeugten Beschichtungen zum Inhalt.

Mit besonderem Bezug zu den Bausteinen „Haftvermittlerschichten“ und „Prozessdiagnostik“ stellte unser Teilprojekt vorwiegend optische Charakterisierungsverfahren auf Grundlage der laserbasierten, berührungslosen Prozessdiagnostik zur Entwicklung und Optimierung der benötigten Anlagen (Flammen, Plasma-Brenner), Verfahren und Prozesse zur Verfügung. Darüber hinaus dienten prozessvorbereitende Maßnahmen der Präparation von Substraten für nachfolgende Beschichtungsschritte. Die hieraus abgeleiteten Hauptziele für das IPHT lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

- Entwicklung, Aufbau und Anpassung der benötigten teils transportablen Lasersysteme für die Laserdiagnostik u.a. mittels laserinduzierter Fluoreszenz (LIF).
- Laserspektroskopie mittels LIF und anderer ausgewählter Verfahren zur umfangreichen, spektralen und bildgebenden Charakterisierung von Flammen und Brennern bei Beladung mit Partikeln und Prekursoren.
- Anpassung einer Laboranlage zur Quarzglasdirektabscheidung aus Modellflammen.
- Übertragung geeigneter Diagnostikverfahren auf Plasmabrenner
- Aufbringen von Gold-Keimbeschichtungen auf optische Fasern mittels Flammen, Plasmen und Sol-Gel-Verfahren.

2. Voraussetzungen zur Durchführung

Basierend auf vorhandenen Erfahrungen aus der langjährigen Bearbeitung von Fragestellungen zur Charakterisierung von Zündprozessen in Tropfen [1, 2] sowie von Temperaturverteilungen in Flammen durch das IPHT Jena, konnten Laserdiagnostikverfahren angepasst und für den orts- und zeitaufgelösten Nachweis unterschiedli-

cher Spezies [3, 4] sowie von Temperaturfeldern auch bei Beladung genutzt werden [5-7].

Die am IPHT vorhandene umfangreiche Laser- und Messtechnik konnte ausgebaut werden, um neue spektrale Bereiche zu erschließen (Farbstofflaser) und diverse laserbasierte Verfahren (LIF, LIBS, OES, siehe Teil II) auf ihre Eignung zur Spezies- und Temperaturfeldmessung in beladenen Flammen und Plasmen zu evaluieren.

Das im Wachstumskern entwickelte detaillierte Konzept für den Austausch der Anlagen, Brenner und Dosiereinrichtungen ermöglichte es, unterschiedliche Anlagen zu charakterisieren.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das abgeschlossene Projekt hatte eine Laufzeit von 36 Monaten. Dabei wurden die Aufgabenstellungen durch die im Teilprojekt „Technologiebaukasten“ vertretenden Arbeitsgruppen kontinuierlich bearbeitet und die einzelnen Arbeitsschritte der Partner in regelmäßigen Arbeitsberatungen (etwa im zweimonatigen Turnus) aufeinander abgestimmt und an den jeweils dargestellten Projektfortschritt angepasst. Eine Reihe von anlagentechnischen Details zur Steuerung, Regelung oder Messtechnik wurden per Telefon, direkt bei Besuchen vor Ort oder bei gemeinsamen Messkampagnen geklärt. Regelmäßige (ca. jährlich) Bündnistreffen sowie jährlich stattfindende Öffentliche Workshops im Rahmen der „Thementage Grenz- und Oberflächentechnik“ boten weitere Plattformen für Ergebnisdarstellung, konstruktive Diskussionen und Informationsaustausch mit allen Partnern im Bündnis bzw. mit der wissenschaftlichen Fachwelt.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Auftrags

4.1. Wissenschaftlich-technischer Stand

Die lasergestützte Diagnostik von Verbrennungsprozessen hat sowohl im wissenschaftlichen Bereich als auch im Einsatz an technischen Systemen wesentlich zum Erkenntnisgewinn beigetragen und bietet als inzwischen etablierte Technik große Perspektiven im Hinblick auf vielfältige weitere Anwendungsmöglichkeiten. So konnte eine Vielzahl verbrennungsrelevanter Spezies (u.a. OH, O₂, NO_x, ...) mit Hilfe von Laserdiagnostik-Verfahren nachgewiesen werden [z.B. 8-11]. Die auch am IPHT verwendete Methode der planaren laserinduzierten Fluoreszenz (PLIF) erlaubt es – vor allem in Verbindung mit der am IPHT entwickelten Methode des schnellen

Wechsels der Anregungswellenlängen [12, 13] und mit speziell angepasster Filterungs- und Mittelungsverfahren [5-7] – räumlich ausgedehnte Flammen mit Partikelbeladung zweidimensional in kurzer Zeit zu vermessen. Allerdings werden im Allgemeinen die Einsatzmöglichkeiten insbesondere kommerziell verfügbarer Laserdiagnostiksysteme für Verbrennungsuntersuchungen in Flammen mit „Beladung“, d.h. mit speziellen Prekursoren und/oder Partikeln oft stark eingeschränkt durch störende Untergrundsignale wie z.B. Rayleigh- oder Mie-Streuung, spektral breitbandiges Eigenleuchten der Partikel (Fluoreszenz oder thermische Strahlung) oder Verunreinigungen. Bei Einsatz der im Projekt vorgesehenen Anlagen und Verfahren (C-CVD, AP-CVD) ist also damit zu rechnen, dass komplexe Auswertungen und spezielle Filtertechniken zum Einsatz kommen müssen.

Als geeignete Anregungsquelle für die Verbrennungsdiagnostik wird ein möglichst kompaktes Lasersystem gefordert, welches spektral durchstimmbare, schmalbandige UV-Pulse mit Pulsenergien von mehr als 5 mJ liefert und von Puls zu Puls zwischen zwei Wellenlängen umschalten kann. Für mit Partikeln beladene Flammen ist aufgrund der erhöhten Streuung und der erforderlichen Filterung eine entsprechend höhere Pulsenergie zu fordern. Eine derartige Laserquelle, welche mit vertretbarem Aufwand zum Anwender gebracht werden kann, steht – trotz aller Fortschritte der Lasertechnik – aufgrund der zu fordernden Laserparameter nicht kommerziell zur Verfügung, so dass hier eine Eigenentwicklung (Schmalbandeinheit und schnelle, synchronisierte Wellenlängenumschaltung des Resonators) auf Basis eines schmalbandig emittierenden Excimerlasers erforderlich wird. Excimerlaser weisen in der Regel eine robuste Technik mit weniger Justageaufwand im Vergleich zu Farbstofflasern auf.

Im Unterschied zu unbeladenen Flammen ist die Untersuchung von mit Partikeln beladenen Flammen noch wenig untersucht. Aufgrund der Partikel entsteht ein signifikantes Untergrundsignal, welches die Messwerte durch Streuung, Absorption, breitbandige Eigenfluoreszenz der Partikel oder thermischer Strahlung erheblich verfälscht und die Messung der Laserinduzierten Fluoreszenz sogar unmöglich machen kann [14]. Eigene Untersuchungen [5-7] zeigen, dass bei genauer Analyse der spektralen Messdaten und bei sorgfältiger Auswahl geeigneter spektraler Filter (Spezialanfertigungen) dennoch Konzentrations- und Temperaturbestimmungen mit hoher Genauigkeit möglich werden. Durch Nachbearbeitung der Daten mittels

Bildverarbeitung lassen sich auch hier 2D-Temperatur-Verteilungen gewinnen und somit Aussagen z.B. zu den Auswirkungen von Brenneinstellungen auf die Flammenparameter treffen.

Die im Verbundprojekt 1 „Technologiebaukasten“ zu entwickelnden und zu optimierenden Verfahren (u.a. C-CVD, AP-CVD) sind bislang noch nicht mit ausreichender Genauigkeit mit laserdiagnostischen Verfahren untersucht worden und bedürfen einer systematischen Charakterisierung. Die Laserdiagnostik bietet das Potential – insbesondere aufgrund der angestrebten transportablen Messtechnik sowie einer Laboranlage zur Direktabscheidung von Quarzglas aus einer Modellflamme – im J-1013-Verbundprojekt eine innovative Messtechnik zu etablieren, durch die im Ergebnis die Einzelverfahren im Labor und sogar unter produktionsnahen Bedingungen optimiert werden können.

4.2. Eingesetzte Literatur

Referenzen insbes. zu: I. 2. , I. 4., II.1, II.3

- [1] J. König, T. Bolik, C. Eigenbrod, H. J. Rath, D. Grebner, D. Müller, W. Triebel, „Observation of two-stage ignition behaviour of single n-heptane droplets through formaldehyde-LIF under microgravity“, Proceedings of the Drop tower days, Sapporo, 1998, 132-134.
- [2] J. König, C. Eigenbrod, H. J. Rath, D. Grebner, J. Hein, W. Triebel, „Formaldehyde-PLIF detection of cool-flame reactions during two stage ignition of alkane droplets“, Proceedings of the Fifth international microgravity combustion workshop, Cleveland, 1999, 189-192.
- [3] W. Paa, D. Müller, A. Gawlik, W. Triebel “ Demonstration of PLIF-diagnostics using the “Advanced Disk Laser” (ADL) for detection of H₂CO-LIF in premixed flames”, Seventh International Workshop on Microgravity Combustion and Chemically Reacting Systems, Cleveland, OH, 2003
- [4] W. Paa, D. Müller, H. Stafast, W. Triebel “Flame turbulences recorded at 1 kHz using planar laser induced fluorescence upon hot band excitation of OH radicals”, Appl. Phys. B 86, 1-5 (2007)
- [5] D. Müller, W. Triebel, A. Bochmann, G. Schmidl, D. Eckardt, A. Burkert, J. Röper, M. Schwerin: Two-dimensional concentration and temperature measurements in extended flames of industrial burners using PLIF, Proc. of SPIE, Vol 5191, S. 66-74, 2003.

- [6] D. Müller, V. Wagner, W. Triebel, Untersuchung partikelbeladener H₂/O₂-Flammen mittels Laserinduzierter Fluoreszenz, VDI-Berichte Nr. 1959, S. 237-246, 2006.
- [7] D. Müller, V. Wagner, W. Triebel „2D-LIF Konzentrations- und Temperaturmessungen an SiCl₄-beladenen Flammen industrieller Brenner“, VDI-Berichte Nr. 1988, 2007
- [8] A. C. Eckbreth, „Laser techniques for combustion temperatures and species“, Abacus Press, Kent, 1988.
- [9] E. W. Rothe, P. Andresen, „Application of tunable excimer lasers to combustion diagnostics“, Appl. Opt. 36, 1997, 4033.
- [10] K. Kohse-Höinghaus, „Applied Combustion Diagnostics“, Taylor & Francis, New York, 2002
- [11] M. Lackner (Ed.), „Handbook of Combustion“, Wiley-VCH, Weinheim, 2010
- [12] H. S. Albrecht, D. Müller, T. Schröder, W. Triebel, „UV laser diagnostic system for combustion research under microgravity at drop tower „Bremen“, SPIE, 2506, 1995,102-110.
- [13] D. Grebner, D. Müller, W. Triebel, „Fast wavelength switching of narrow-band excimer lasers“, Rev. Sci. Instrum. 68, 1997, 2965 -2968.
- [14] J.Y. Hwang, Y.S. Gil, J.I. Kim, M. Choi, S.H. Chung: Measurements of temperature and OH radical distributions in a silica generating flame using CARS and PLIF, J. Aerosol Science 32, S. 601-613, 2001.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Bearbeitung erfolgte in enger Abstimmung der beteiligten Arbeitsgruppen des IPHT mit allen vier Partnern (Innovent (Jena), Sura Instruments(Jena), Kustan (Rudolstadt), TITV (Greiz)) im Teilprojekt „Technologiebaukasten“ unter Führung von Innovent e.V. und – soweit erforderlich und sinnvoll – mit anderen Partnern im Wachstumskern J-1013 (z.B. j-Fiber, Jena). Durch die Teilnahme des Projektträgers (PTJ) an den öffentlichen Workshops sowie an Beratungen mit der Bündnisleitung wurde dieser kontinuierlich über den jeweils aktuellen Stand des Arbeitsfortschritts und die weiteren Planungen informiert.

II. Eingehende Darstellung

1. Erzielte Ergebnisse

Allgemeines: Die gewonnenen Ergebnisse wurden in regelmäßigen Arbeitsberatungen den Kollegen von Innovent, Kustan, Sura und dem TITV vorgestellt und kritisch diskutiert. Um den Erfolg des Gesamtprojektes zu gewährleisten, wurde der Projektzeitplan bezüglich der Bearbeitung der Arbeitspakete den jeweiligen Bedürfnissen der Projektpartner angepasst, d.h. einzelne Aufgaben wurden vorgezogen bzw. später bearbeitet. Hinsichtlich der Prekursoren für die SiO₂-Bildung wurde vorwiegend HMDSO und vereinzelt TMS eingesetzt. Da die SiO₂-Abscheidung mit einem atmosphärischen Plasma in J-1013 eine im Vergleich zur Antragstellung wesentlich höhere Priorität gewann, wurden die Möglichkeiten der optischen Diagnostik an Plasmen genauer untersucht.

Die Arbeitspakete wurden entsprechend den Labor-technischen Bedürfnissen erarbeitet. Zuerst erfolgte der Aufbau von Messtechnik wie eines transportablen, schmalbandigen und durchstimmbaren Lasersystems (Excimerlaser mit Schmalbandeinheit) sowie eines laserspektroskopischen Messplatzes (im Lasertechnikgebäude des IPHT). Die laserspektroskopischen Messungen können in spektrale und bildgebende Aufgaben unterteilt werden. Die spektral aufgelösten Messungen dienen dazu Information über geeignete Anregungswellenlängen von Molekülen wie z.B. OH und die dazugehörige Untergrundmessung zu erhalten. Durch die Beschaffung geeigneter spektraler optischer Filter wurden daraufhin bildgebende Messungen möglich.

Die Verbrennungsdiagnostik hat eine lange Historie und geht auf die Flammendiagnostik, auf die optische Emissionsspektroskopie (OES) sowie die Anregung von induzierter Fluoreszenz mittels Lampen zurück. Die Laserdiagnostik selbst ist praktisch so alt wie die Verfügbarkeit von Laserquellen. Für Messungen an unbeladenen Flammen gab es bereits vor dem Projektstart etablierte und ausgereifte Techniken. Bei beladenen Flammen trifft dies weniger zu, da sich z.B. der Untergrund von Prekursor¹ zu Prekursor deutlich ändern kann und Streulicht an Partikeln die Messungen erschwert.

Ursprünglich waren im vorliegenden Projekt vorzugsweise OH-LIF-Messungen an beladenen und unbeladenen Flammen vorgesehen. Es hat sich jedoch schnell gezeigt, dass eine Erweiterung der Anzahl der zu erprobenden und im Erfolgsfall zu verwendenden Messtechniken notwendig wurde. So erhält man z.B. mittels OES In-

¹engl.: precursor

formationen über die angeregte Moleküle, während bei der LIF die im Grundzustand befindlichen Moleküle erfasst werden.

Um die Lesbarkeit dieses Berichtes zu erhöhen, werden hier zuerst die apparativen Aspekte (1.1. Aufbau der Technik – Laser, Direktabscheidung, Faserziehturm) und dann die wissenschaftlichen Ergebnisse (1.2.) – ähnlich gegliedert nach Laserdiagnostik, Direktabscheidung von Quarzgläsern und den prozessvorbereitenden Massnahmen zur Beschichtung von Fasern am Faserziehturm dargestellt.

Aufgrund der engen Verzahnung der Arbeitspakete mit denen der Projektpartner (Innovent, Kustan, Sura und dem TITV) sind manche Ergebnisse in deren Berichten ausführlicher dargestellt.

1.1. Aufbau der Technik – Laser, Direktabscheidung, Faserziehturm

1.1.1. Lasermessplätze

Zu Projektbeginn wurden in der Abteilung Laserdiagnostik vorwiegend ein zweistufiger Excimerlaser (Compex 150T, Coherent: schmalbandig, durchstimmbare, 50 Hz, FWHM = 2 pm_{@248nm} bzw. 4 pm_{@353nm}) sowie ein kHz-Scheibenlaser (Advanced Disk Laser: ADL²) eingesetzt. Die Puls-zu-Puls-Wellenlängenumschaltung für die Anregung einer Spezies und die zeitnahe Messung des Untergrundes war beim Excimerlaser vorhanden (IPHT-Eigenentwicklung) und wurde für den Scheibenlaser während der Projektlaufzeit in einem anderen Projekt (Biospray³) entwickelt. Transportabel sind beide Laser jedoch nicht.

• Aufbau eines transportablen Lasers (Arbeitspakt 1.G.1.IPHT):

Um Messungen in anderen Laboren des IPHT sowie bei den Projektpartnern zu ermöglichen, wurde ein transportables Lasersystem aufgebaut (Abb. 1a). Hierzu wurde ein vorhandener einstufiger Excimerlaser (Compex 100, Coherent) umgesetzt, neu in Betrieb genommen und sodann mit einer dazu neu aufgebauten Schmalbandeinheit versehen. Die Schmalbandeinheit (Abb. 1b) erlaubt die spektrale Einengung der Laserstrahlung von etwa 1 nm bei 248 nm auf etwa 2 pm. Die Schmalbandeinheit besteht aus verschiedenen optischen Komponen-

² W. Paa, D. Müller, H. Stafast, W. Triebel "Flame turbulences recorded at 1 kHz using planar laser induced fluorescence upon hot band excitation of OH radicals", Appl. Phys. B 86, 1-5 (2007)

³ W. Paa, Schlussbericht BIO-SPRAY-Projekt, DLR-Förderkennzeichen: 50 WM 0444

ten wie Prismen, Reflexionsgittern und einem extern ansteuerbaren und mit der Laseremission synchronisiertem Spiegelkippsystem. Die im Schmalbandbetrieb verfügbaren Pulsenergien von bis zu 30 mJ/Puls sind für die Messung der OH-LIF völlig ausreichen. Damit übertraf das Lasersystem die erwartete Spezifikation (Meilenstein) von 25 mJ/Puls bei einer Pulsbreite von 5 ps.



Abb. 1a: Transportables Lasersystem mit Schmalbandeinheit (grüner Rahmen)

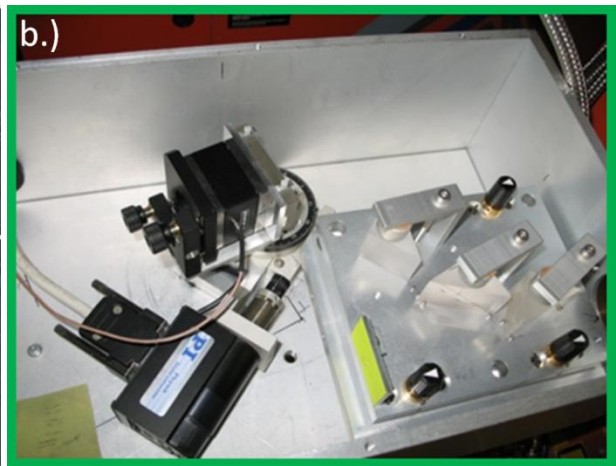


Abb. 1b: Schmalbandeinheit (Deckel abgenommen)

- **Aufbau eines laserspektroskopischen Messplatzes (1.G.1.2.IPHT):**

Der schematische Aufbau des Verbrennungsmessplatzes ist in Abb. 2 dargestellt. Herzstück ist ein Excimerlaser (Compex 150T mit Schmalbandeinheit). Durch Bewegen des Gitters in der Schmalbandeinheit kann von Puls zu Puls zwischen der Anregungswellenlänge einer ausgewählten Molekülspezies (z.B. OH) und einer geeigneten Wellenlänge für die Messung des Untergrundes umgeschaltet werden. Die Laserstrahlung wird mit geeigneter Optik (hier Zylinderlinse; bei Lasern mit Gaußprofil wird z.B. diffraktive Optik verwendet) zu einem Lichtschnitt geformt und durch die Flamme bzw. das Plasma geführt. Senkrecht zum Laserstrahl können auf der rechten Seite in Abb. 2 mit einem Spektrometer Spektren und links mit einer intensivierten CCD-Kamera Bilder aufgenommen werden. Um bei der Aufnahme von Bildern speziesspezifisch zu sein, werden schmalbandige Filter vor der intensivierten CCD-Kamera eingesetzt. Die Auswahl und Beschaffung der Filter basiert auf der Auswertung der aufgenommenen Spektren. Hierbei müssen spekt-

rale Überlappungen mit anderen Spezies vermieden werden. Weiterhin sind geeignete Wellenlängen für die Untergrundmessungen zu finden. Die verwendete Einzelpulsenergie wurde so ausgewählt, dass im linearen Regime bezüglich LIF und Pulsenergie gemessen wurde.

Der jeweils eingesetzte Brenner war auf einer 3-Achsen-Verschiebeeinheit montiert. Damit konnte die Flamme oder das Plasma bei punktuellen Messung wie z.B. Ramanstreuung oder LIBS punktwise abgefahren werden. Durch Integration der Intensität einzelner Banden konnten damit 2D-Speziesverteilungen ermittelt werden. Die 3-Achsen-Verschiebeeinheit wurde mit Hilfe eines Labview™-Programms gesteuert und konnte während der Aufnahme einer Bildsequenz mit kontinuierlicher Geschwindigkeit nach unten gefahren werden. Durch Subpixel-genaue Überlagerung konnten gemittelte Flammenbilder einzelner Spezies (z.B. OH) aufgenommen werden⁴.

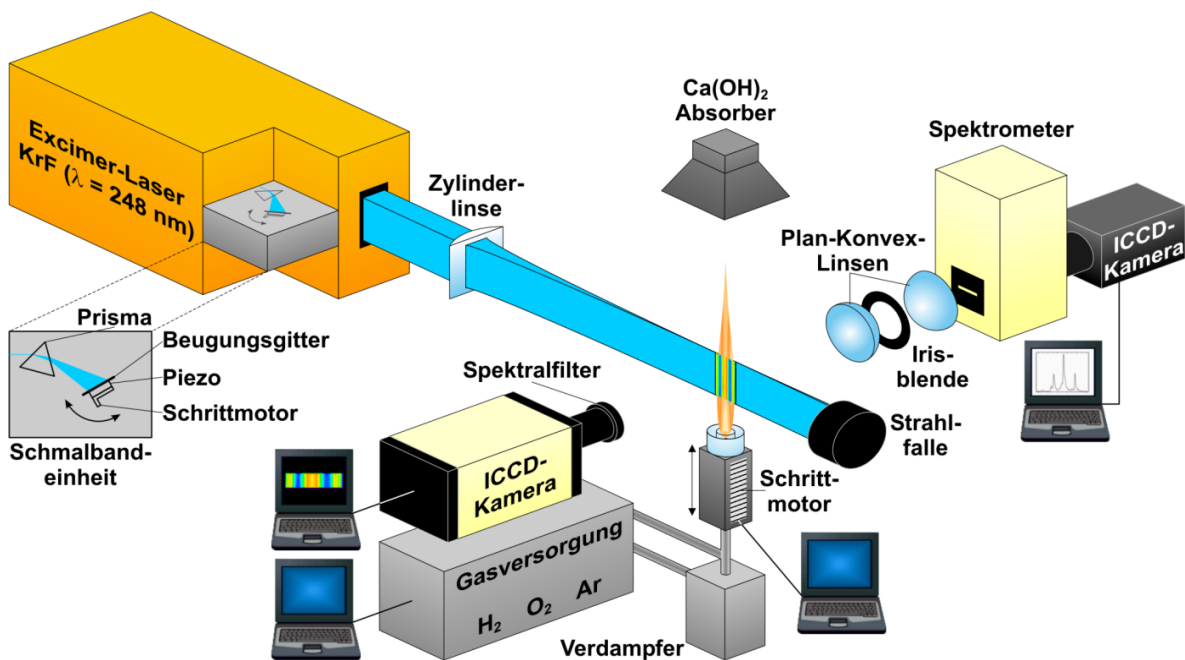


Abb. 2: Schematische Darstellung des laserspektroskopischen Messplatzes für spektrale (rechts) und bildgebende (links) Laserdiagnostik.

Die mit Hilfe eines Excimerlasers nachweisbaren verbrennungsrelevanten Spezies sind z.B.: OH, NO, O₂, Formaldehyd. Durch Ramankonversion lassen sich die zugänglichen Wellenlängenbereiche beim Compex 150T für den Nachweis von z.B.

⁴ D. Müller, W. Triebel, A. Bochmann, G. Schmidl, D. Eckardt, A. Burkert, J. Röper, and M. Schweirin, "Two-dimensional concentration and temperature measurements in extended flames of industrial burners using PLIF," Proc. of SPIE. 5191, 66-74, 2003

SiO-LIF, NO-LIF, erweitern⁵. Beim Compex 100 ist die verfügbare Pulsenergie jedoch zu gering.

Daher – und um einen größeren spektralen Bereich für die Anregung einer größeren Bandbreite von verbrennungsrelevanten Spezies zur Verfügung stellen zu können – wurde der Verbrennungsmessplatz mit einem Nd:YAG-Laser gepumpten Farbstofflaser erweitert (Abb. 3). Basierend auf den vorgesehenen Experimenten wurde ein entsprechender Satz von Laserparametern definiert und nach einer eingehenden Marktanalyse ausgeschrieben, beschafft und in die vorhandenen Aufbauten aufwändig integriert. Mit diesem neuen Lasersystem wurde der Wellenlängenbereich von 210 bis etwa 650 nm bei hohen Einzelpulsenergien zugänglich. Der Farbstofflaser verfügt über eine SHG-Einheit und kann die Wellenlänge von Puls zu Puls wechseln. Der Nd:YAG-Laser ist mit einem speziellen Seed-Laser ausgestattet. Dies führt zu sehr schmalen spektralen Linienbreiten, was besonders für Lichtstreuexperimente (z.B.: gefilterte Rayleighstreuung) günstig ist. Die Spezifikationen der beiden Laser (Nd:YAG-Pumplaser und Farbstofflaser) sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Spezifikation der neuen Nd:YAG- und Farbstofflaser.

Parameter	Nd:YAG-Laser	Farbstofflaser
Hersteller	Spectra Physics	Sirah Lasertechnik
Typ	Quanta Ray Pro 290 10H	Precision Scan Dye Laser
Wellenlänge / Pulsenergie	1064 nm 2000 mJ 532 nm 1000 mJ 355 nm 550 mJ 266 nm 200 mJ	210-650 nm je nach Farbstoff, z.T. mit SHG >20 mJ
FWHM	1 cm ⁻¹ (Seeder: 0,003 cm ⁻¹)	1-4 pm
Repetitionsrate	10 Hz	10 Hz

⁵ Dreier, T. ; Dreizler, A. ; Wolfrum, J. The application of a Raman - shifted tunable KrF excimer laser for laser-induced fluorescence combustion diagnostics, *Appl. Phys. B*, 55 pp. 381-387. 1992

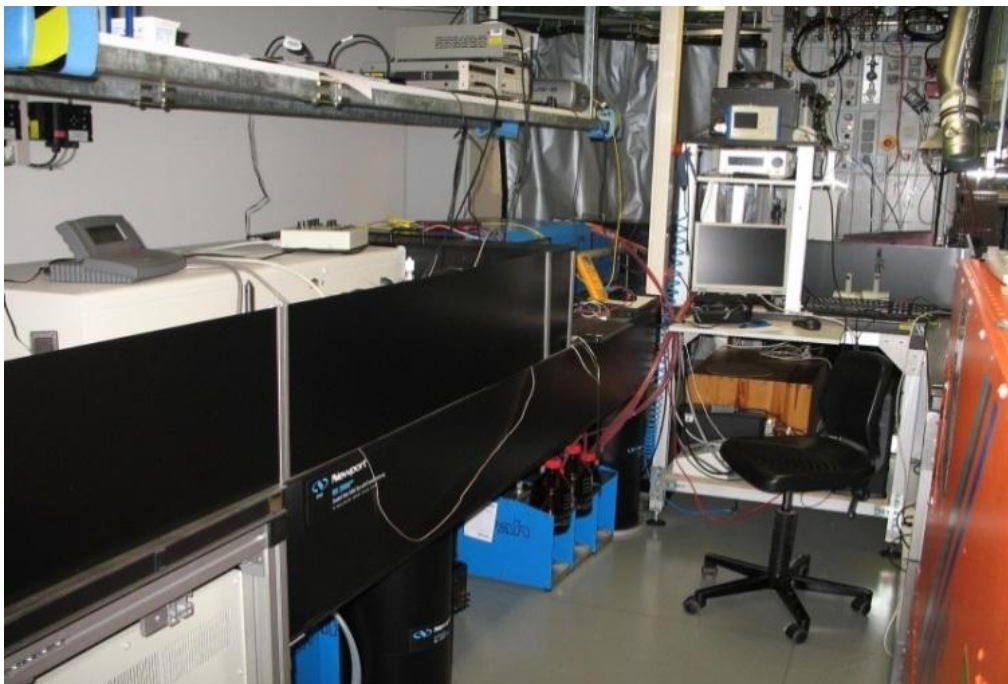


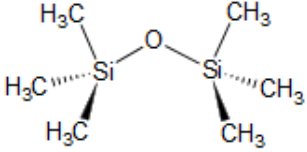
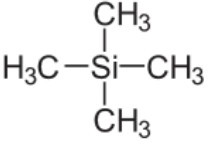
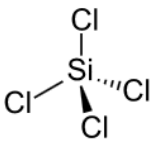
Abb. 3: Messplatz für die Laserspektroskopie zur Flammendiagnostik mit Hochleistungs-Farbstofflaser.

Zum spektralen Nachweis kam ein Imagingspektrometer (Model 1235 von EG&G, intensivierte CCD-Kamera: PI-MAX von Princeton Instruments mit 1024x1024 Pixeln) zum Einsatz. Das Spektrometer beinhaltet Gitter mit 150, 1200 und 2400 Linien/mm. Bilder wurden mit einer intensivierten CCD-Kamera (4 Picos, Stanford Computer Optics Inc., 768 x 572 Pixel, 10 Hz) aufgenommen.

- **Gas- und Prekursor-Versorgung**

Unter einem Prekursor verstehen wir hier eine chemische Substanz, die Silizium enthält, welches in einer Propan-Flamme bzw. einem atmosphärischen Niedertemperaturplasma in SiO_2 umgesetzt wird. Als Prekursoren kamen hier vorwiegend HMDSO (Hexamethyldisiloxan) sowie vereinzelt TMS (Tetramethylsilan) zum Einsatz (Tabelle 2). Bei der Direktabscheidung wurde SiCl_4 (Siliziumtetrachlorid) eingesetzt.

Tabelle 2: Verwendete Prekursoren

Prekursor	Hexamethyldisiloxan	Tetramethylsilan	Siliziumtetrachlorid
Kurzname	HMDSO	TMS	SiCl_4
CAS-Nummer	107-46-0	75-76-3	10026-04-7
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}$	SiCl_4
Strukturformel			
molare Masse	$162,38 \text{ g mol}^{-1}$	$88,23 \text{ g mol}^{-1}$	$169,9 \text{ g mol}^{-1}$
Dichte	$0,76 \text{ g cm}^{-3}$	$0,648 \text{ g cm}^{-3}$	$1,483 \text{ g cm}^{-3}$
Schmelzpunkt	-59 °C	-102 °C	-70 °C
Siedepunkt	101 °C	27 °C	234 °C
Anmerkungen	farblose Flüssigkeit leicht entzündlich	farblose Flüssigkeit hochentzündlich	Flüssigkeit stechend riechend

Die Gleichförmigkeit der Dosierung von Prekursoren hat sich insbesondere im Hinblick auf die Laserdiagnostik als kritisch erwiesen. Oft werden Prekursoren durch Verdampfen einem Luftstrom zugeführt, d.h. mit Hilfe eines „Bubblers“ mittels Gasblasen durch eine Flüssigkeit dosiert. Nach unserer Erfahrung sind derartige Dosiersysteme für die Flammen-basierte Direktabscheidung von SiO_2 ausreichend. Für die laserbasierte Verbrennungsdagnostik sind sie weniger geeignet, da in der Regel periodische Konzentrationsschwankungen auftreten. Die Temperaturfeldbestimmung mittels OH-LIF basiert auf dem kleinen Unterschied der OH-LIF bei zwei Anregungswellenlängen. Prekursor-Konzentrations-schwankungen machen die Temperaturfeldbestimmung mit Hilfe von OH-LIF praktisch unmöglich, da die beiden OH-LIF-Messungen nacheinander erfolgen müssen.

Für die Propan-Versorgung wurde von SURA Instruments eine Gasversorgungseinheit aufgebaut (Model 50MB-1B). HMDSO wurde anfänglich mit einer älteren Dosiereinheit (STS 03 CH) zudosiert. Die oben diskutierte zeitliche Homogenität der Dosierung wurde mit Hilfe von OES-Messungen an Si und SiO überprüft. Es zeigte sich auch in unseren Resultaten, dass vor allem die aktuellen HMDSO-Dosiereinheiten (STS 10) der Firma SURA Instruments eine hervorragende zeitliche Konstanz der HMDSO-Konzentration aufweisen. Diese Dosiereinheiten, die bei allen folgenden Experimenten zum Einsatz kamen, verdampfen HMDSO mittels einer Heizplatte und geben es einem darüber hinwegströmenden Luftstrom zu. Die HMDSO-Konzentration wird im Gerät gemessen und aktiv geregelt.

- **Bau eines Gliederbandförderers für Beschichtungen**

In Abb. 4 ist der im Projekt aufgebaute „Gliederbandförderer“ dargestellt. Er besteht aus jeweils $2,5 \times 20 \text{ cm}^2$ großen Edelstahlplatten, die auf zwei umlaufenden Ketten montiert sind. Die Steuerung des Motors erlaubt das periodische Vor- und Zurückfahren unter einer nach unten gerichteten Flamme (oder Plasma), wie es für Beschichtungen oft verwendet wird. Die kompakte Bauform des Gliederförderers war für die Integration in den Verbrennungsmessplatz notwendig.



Abb. 4: Gliederbandförderer für die Flammen-/Plasmabasierte SiO_2 -Beschichtung.

- **Einhausung des Verbrennungsmessplatzes**

Wie in Abb. 2 dargestellt ist, wurden unbeladene Flammen nur mit einem darüber befindlichen Abzug betrieben. Da damit eine gesundheitliche Ge-

fährdung der Mitarbeiter bei Partikel-beladenen Flammen nicht ausgeschlossen werden konnte, wurde eine Einhausung des Verbrennungsmessplatzes aufgebaut (Abb. 5). Diese besteht aus einem Aluminiumrahmen mit Makrolonplatten (Kunststoff). Makrolon™ absorbiert UV-Strahlung, die für die Anregung verwendet wird. Für den Einsatz von Plasmabrennern wurde die Einhausung zur Abschirmung von elektromagnetischen Feldern zusätzlich mit einem Drahtgitter mit 20 mm Maschenweite versehen. Die Abschirmung der elektromagnetischer Strahlung ist vor allem beim Einsatz einer Mikrowellenbrenners (siehe Abb. 6) zur Einhaltung der Arbeitsschutzbestimmungen notwendig. Beim Einsatz von Niedertemperaturplasmabrennern ist strikt auf geschirmte Hochspannungsleitungen zu achten. Ansonsten verfahren z.B. Schrittmotoren, wie sie in der Schmalbandeinheit der Excimerlaser bzw. in der 3-Achsenverfahreinheit des Brenners zum Einsatz kommen ungewollt und unkontrolliert; auch Störungen der verwendeten Rechner für die Experimentsteuerung und –auswertung wurden beobachtet und sind zu vermeiden. Mit gut geschirmten Hochspannungsleitungen kann bei den Niedertemperaturplasmabrennern auf die Anbringung eines Gitters an die Einhausung verzichtet werden.



Abb. 5 Einhausung des Verbrennungsmessplatzes für Messungen an Partikel-beladenen Flammen mit speziellen Zuluft-Öffnungen in der Grundplatte.

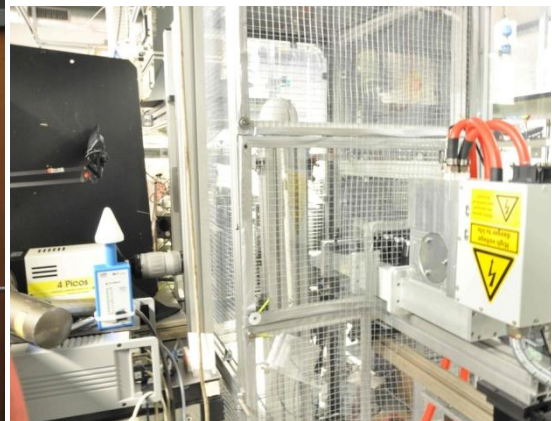


Abb. 6: Einhausung mit Abschirmung von elektromagnetischen Feldern beim Einsatz des Mikrowellen-Plasmabrenners

- **Eingesetzte Brenner**

In Abb. 7 bis 9 sind die vorzugsweise eingesetzten Brenner dargestellt, wobei der Einzelschlitzbrenner (Abb. 7) als Standardbrenner bezeichnet werden kann. Dieser hat eine Schlitzgröße von 2 x 100 mm. Abb. 8 zeigt einen Doppelschlitzbrenner mit einer Schlitzbreite, die zwischen 1 und 3 mm einstellbar ist. Bei allen drei Brennern wird das HMDSO/Propan/Luft-Gemisch vor dem Brenner zugeführt (direktes Verfahren). Eine Alternative wäre ein Remote-Verfahren, bei dem HMDSO über dem Brenner in die Flamme eingedüst wird. Derartige Brenner wurden bei SURA Instruments ebenfalls entwickelt. Der Brenner in Abb. 7 wurde mit Propan/Luft, der in Abb. 8 mit HMDSO/Propan/Luft (rötliche Färbung im oberen Flammenbereich) betrieben.

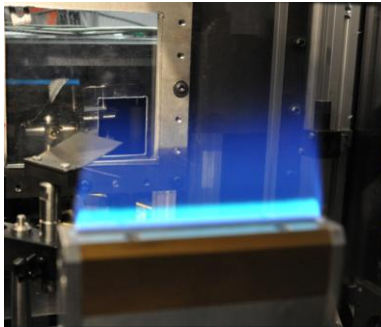


Abb. 7: Schlitzbrenner mit Propan/Luftflamme (2 x 100 mm Schlitz)

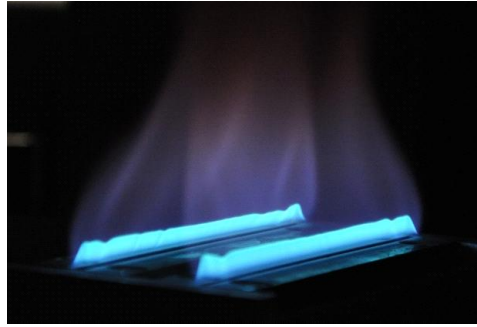


Abb. 8: Doppelschlitzbrenner: mit HMDSO beladener Propan/Luft-Flamme (1-3 mm x 100 mm Schlitz, 28 mm Schlitzabstand)



Abb. 9: Lochbrenner mit 1 mm Lochdurchmesser, 1,75 mm Lochreihenabstand, 50 mm Breite

Abb. 10 zeigt einen Handbrenner für SiO₂-Beschichtungen mit TMS als Prekursor. Der Brenner ist von SURA Instruments und hat eine eigene Gasversorgung mit Kartuschen (PYROSIL[®]-Coating von SURA Instruments). In Abb. 11 ist ein aus konzentrischen Glasrohren bestehender Brenner dargestellt. Dieser Brenner wurde als H₂/O₂-Brenner für OH-LIF-Kalibrationsmessungen sowie zur Direktabscheidung von synthetischem Quarzglas verwendet.



Abb. 10: SURA-Handbrenner für SiO₂-Beschichtung mit TMS (PYROSIL®-Coating von SURA Instruments)



Abb. 11: Brenner aus konzentrischen Glasrohren wie er für die Direktabscheidung von Quarzglas eingesetzt wurde

Die Prekursor-Dosierung erfolgte bei allen Brennern im Direktverfahren, d.h. durch den Brenner hindurch. Das Remote-Verfahren mit der Eindüsung über dem Brenner wurde am IPHT nicht angewandt.

• Verwendete Filter

Tabelle 3: Filter bzw. Filterkombinationen

Spezies	Laser	Anregungswellenlänge [nm]	Nachweiswellenlänge [nm]	Filter-Mittewellenlänge [nm]	Filter [FWHM]	Filterwinkel [°]	Kommentar
SiO-LIF	Excimer	on: 248,457 off: 248,691	256.9	260	10	20	2 Barr
NO-LIF	Excimer	on: 247,935 off: 248,369	258.6	260	10	20	
OH-LIF	Excimer	on: 248,3812 off: 248,3023		300	10	0	1 Barr
N ₂ -OES	-		337	337	10	0	39 ms
N ₂ ²⁺ -OES			430	430	10	15	39 ms
NO-OES			239	239	10	0	39 ms

1 Barr: ein 256 nm-Langpassfilter der Firma Barr;

39 ms: Integrationszeit iCCD

Bei den spektral aufgelösten Messungen war es wichtig Laserstreulicht soweit zu unterdrücken, dass die intensivierte CCD-Kamera des Spektrometers nicht überbelichtet wurde. Bei den orts aufgelösten Messungen musste ein relativ kleiner Spektralbereich mit Hilfe eines Bandpassfilters selektiert werden. Da das Laserstreulicht im Vergleich z.B. zur LIF sehr viel intensiver war, wurden zusätzliche Filter zur Streu-

lichtunterdrückung eingesetzt. Durch Drehen von dielektrischen Filtern kann die Filtermittenwellenlänge etwas zur kurzwelligen Seite hin verschoben werden. In Tabelle 3 sind Filterkombinationen, wie sie zum LIF- und OES-Nachweis eingesetzt wurden, zusammengefasst.

1.1.2. Direktabscheidung

In Abb. 12 ist die im Projekt aufgebaute Direktabscheideanlage für synthetisches Quarzglas schematisch dargestellt. Vor dem eigentlichen Beschichtungsprozess wird ein Glaskörper (Target) in das Backenfutter eingespannt. Der Prekursor SiCl_4 wird mit dem Brenngas und Sauerstoff durch den Brenner (siehe Abb. 11) geführt und reagiert in der Flamme zu SiO_2 , welches auf dem Target abgeschieden wird. Die Muffel in Abb. 12 dient der Führung des Gasvolumenstromes und verhindert Wärme- und Partikelverluste. Die Apparatur wurde eingehaust, so dass die Abgase gesammelt und der Abgasreinigung (siehe Abb. 13) zugeführt werden konnten. Um einen optimalen Abstand zwischen Brenner und Glaskörper einzuhalten, wird das Target beim Probenaufbau mit einem Linearmotor kontrolliert rückwärts gefahren. Außerdem wird der Glaskörper während der Abscheidung mit niedriger Geschwindigkeit gedreht um so eine rotationssymmetrische Probe zu erhalten.

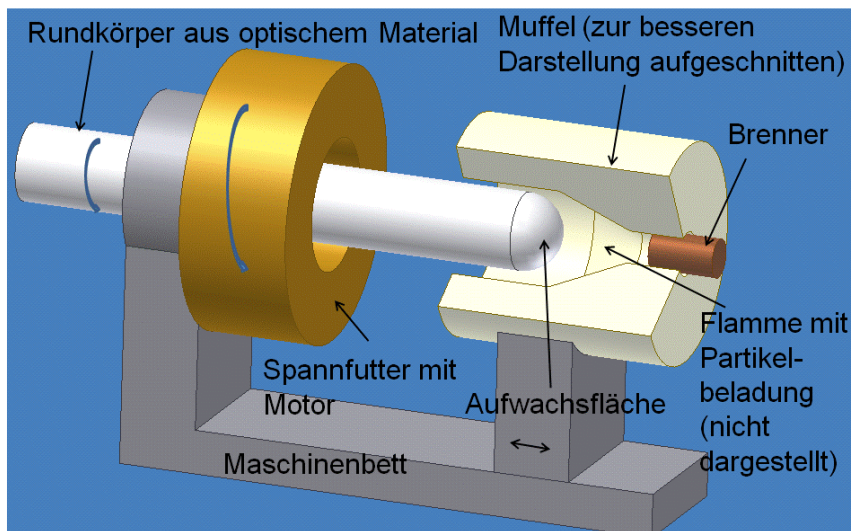


Abb. 12: Schematische Darstellung der Quarzglas-Direktabscheidungsanlage (nicht gezeigt: Verschiebung mittels Linearantrieb und Pyrometer zur Temperaturkontrolle des Targets).



Abb. 13: Gaswäscher für die Behandlung der Abgase aus der Direktabscheidung

Weitere Komponenten der Anlage zur Direktschmelze sind:

- Provisorische Steuereinheit mit Rechnersteuerung für die Ansteuerung der digitalen Mass Flow Controller, die Thermostatierung und die Füllstandsmessung im Edelstahlbubbler (Abb.14)
- Boxen für die Thermostatierung der Prekursor-Gefäße mit Peltier-Thermostaten (Abb. 15)
- Gassteuerung für die Brenngase
- Brennermuffel mit Quarzglasbrenner und Motoren zur Probenrotation und Liniarbewegung der Probe
- Pyrometer für die Temperaturmessung auf dem Target
- Gaswäscher (Abb. 13)

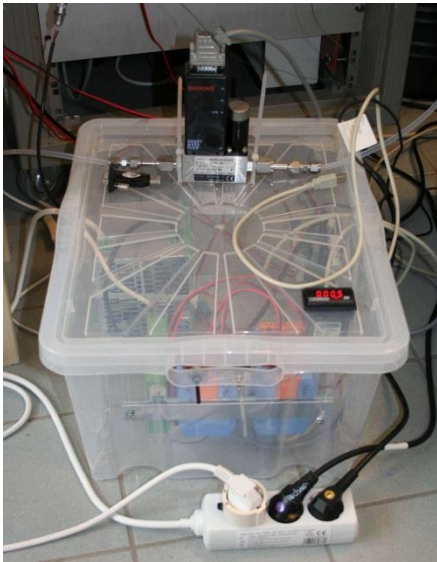


Abb.14: Provisorische Steuereinheit



Abb.15: Boxen für die Thermostatierung der Prekursor-Gefäße

Mit dieser Anlage gelang es, optisch-hochreines synthetisches Quarzglas herzustellen. Die Anlage im Betrieb ist in Abb. 16 dargestellt (Einhausung geöffnet). Man sieht links den rotierenden Glasstab, in der Bildmitte die Emission der Flamme sowie den nach oben abgesaugten Partikelstrom. Rechts ist die Brennermuffel zu sehen. In Abb. 17 ist exemplarisch eine abgeschiedene Glasprobe mit Maßstab abgebildet.

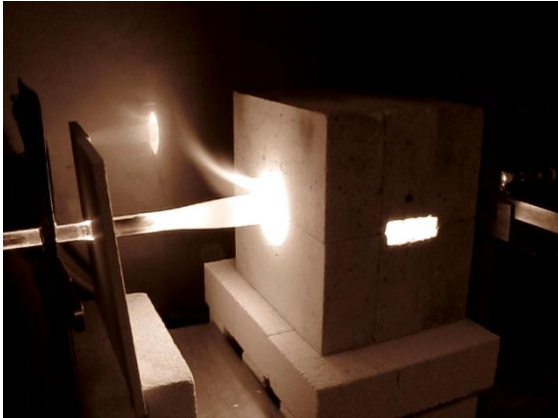


Abb.16: Direktabscheidung von synthetischem Quarzglas in der Brennermuffel.



Abb.17: In der Muffel der Direktabscheidungsanlage hergestelltes synthetisches Quarzglas (Brennermuffel geöffnet)

So wie in Abb. 16 dargestellt, war die Brennermuffel ursprünglich für die Laserdiagnostik wenig zugänglich. Neben der Öffnung für den Brenner (siehe Abb. 18) gab es noch eine Öffnung für den Rotationskörper mit dem Quarzglas und eine zum Bildbetrachter hinzeigende Beobachtungsöffnung (Abb. 16 rechts mittig). Durch zusätzliche Öffnungen (siehe Abb. 18) ist es möglich die Aufwachszone des Glasstabes mit Laserlicht zu beleuchten. Ein weiterer optischer Zugang ist prinzipiell auch durch den Brenner hindurch möglich. Die seitliche Öffnung in der Brennermuffel dient der Messung von z.B. LIF oder Streulicht.

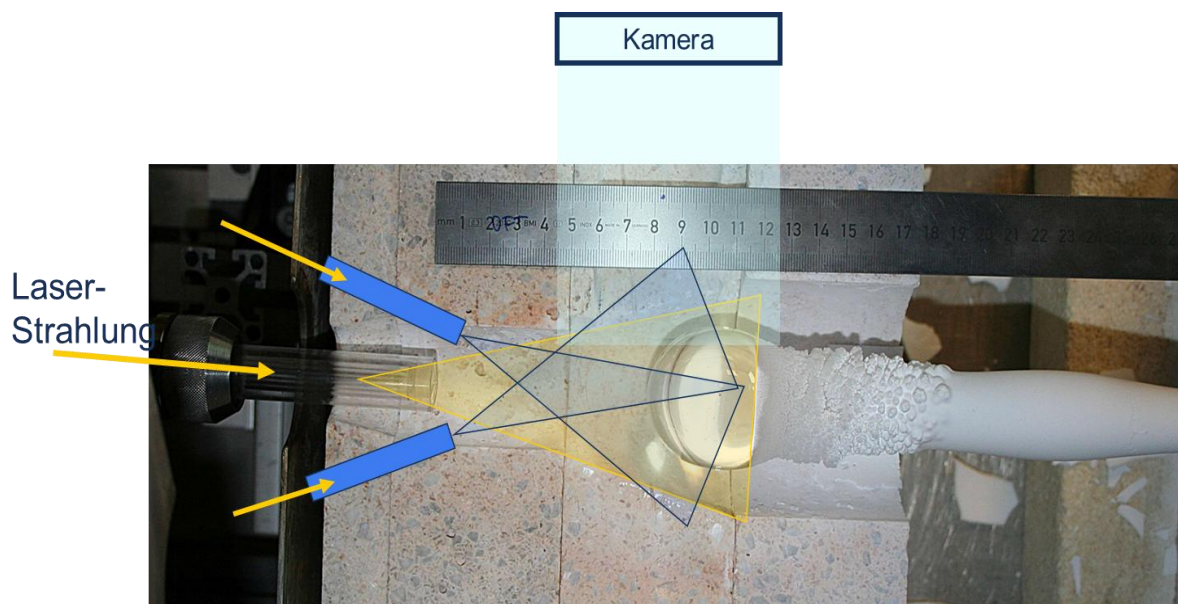


Abb. 18: Optische Zugänge für die Laserdiagnostik während der Quarzglasabscheidung mit seitlicher Blickrichtung der Kamera

1.1.3. Faserziehturm

Der 14 m hohe Faserziehturm am IPHT wurde Ende 2009 eingeweiht (Abb. 19 und 20). Im Projekt J-1013 wurde er um eine Plasmabeschichtungseinheit ergänzt (siehe Abb. 21). Diese bestand aus einem atmosphärischen Niedertemperaturplasmabrenner der Firma Tigres.



Abb. 19: Blick von unten in den 14 m hohen Faserziehturm des IPHT



Abb. 20: IPHT-Mitarbeiter im Faserziehturm beim Handling einer Faser

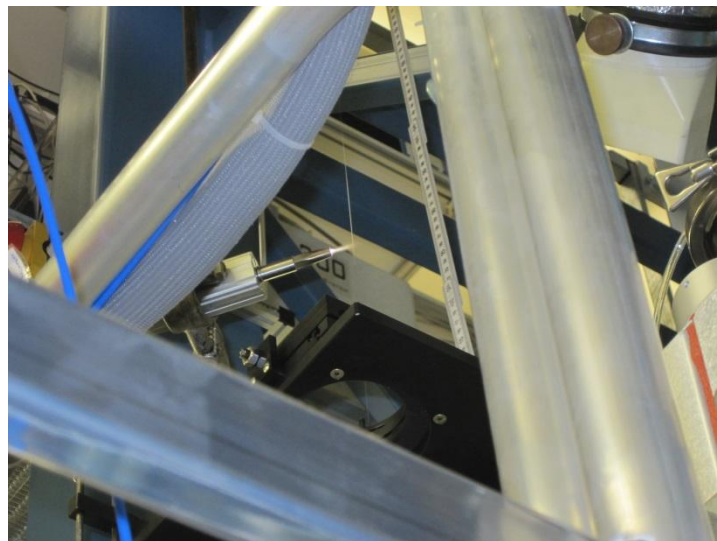


Abb. 21: In beiden Abbildungen ist dargestellt, wie der Plasmabrenner der Fa. Tigres von links eine senkrecht verlaufende Glasfaser beschichtet.

Bei Faserziehversuchen am IPHT wurden verschiedene Sole auf SiO_x - sowie TiO_x -Basis appliziert, die vom Projektpartner Innovent entwickelt wurden. Erste Beschichtungsversuche zeigten, dass wasserbasierte Sole zu verstärkten Spannungskorrosionsproblemen führen. Deshalb wurden in weiteren Versuchen bei Innovent isopropyl-basierte Sole entwickelt und bei Faserziehversuchen am IPHT appliziert. Die

Ergebnisse hierzu sind im Schlussbericht des Teilprojektes 3.5- IPHT „Prototyp L - Optische Hochleistungsfasern“ detailliert aufgeführt.

1.2. Wissenschaftliche Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die wissenschaftlichen Ergebnisse zur Laserdiagnostik, zur Direktabscheidung von synthetischen Quarzgläsern sowie zu den Arbeiten am Faserziehturm beschrieben.

1.2.1. Laserdiagnostik

Die Laserdiagnostik sollte hier als Werkzeug zum Einsatz kommen, um die in Flammen und Plasmen ablaufenden Prozesse besser zu charakterisieren und zu verstehen. Die Zielrichtung für das Teilprojekt „Technologiebaukasten“ und den Gesamtverbund J-1013 ist der für die Prozessoptimierung notwendige Erkenntnisgewinn. Ziel der Arbeiten bei Innovent, Kustan, SURA und am TITV waren v.a. Demonstratoren für die Beschichtung mit z.B. SiO_2 .

SiO_2 -Schichten (siehe ⁶) können z.B. als Barrierschutz gegen bewegliche Ionen (z.B.: Na^+ und O_2), als Haftvermittler für Lacke und Verklebungen sowie eine Metallisierung (Verkupferung) dienen. Weiterhin werden SiO_2 -Schichten zur Verbesserung von optischen Eigenschaften (z.B. Transmissionserhöhung) eingesetzt. Daneben war ein Ziel in J-1013 antibakteriell wirkende Nanopartikel mittels SiO_2 -Schichten z.B. auf Textilfäden zu fixieren. Damit sie ihre antibakterielle Wirkung entfalten können, sollten die Nanopartikel (z.B.: Silber) nicht vollständig bedeckt sein.

In Abb. 22 ist der prinzipielle Aufbau einer Beschichtungsanlage für planare Substrate schematisch dargestellt. Die Beschichtungsanlage beinhaltet einen Brenner (Flamme oder Plasma), eine Gasversorgung, eine Prekursorzuführung sowie einem verfahrbaren Probenstisch. In Abb. 23 ist der Aufbau der in J-1013 entwickelten Fadenbeschichtungsanlage skizziert. Hier können atmosphärische Niedertemperaturplasmabrenner oder Flammen zur SiO_2 -Beschichtung eingesetzt werden. Um eine gleichmäßige Schicht mit ausreichender Dicke zu erhalten, wurde der Faden mehrfach durch die Flamme/das Plasma geführt.

⁶ Th. Struppert, Spektroskopische Untersuchungen an Si-dotierten Propan-Luft-Flammen bei der Abscheidung von amorphen SiO_2 -Schichten, Dissertation, Universität Jena, 2011

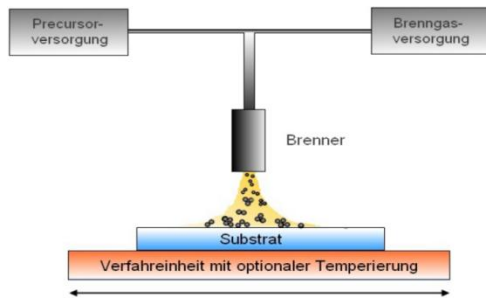


Abb. 22: schematische Darstellung einer Beschichtungsanlage für planare Substrate⁶

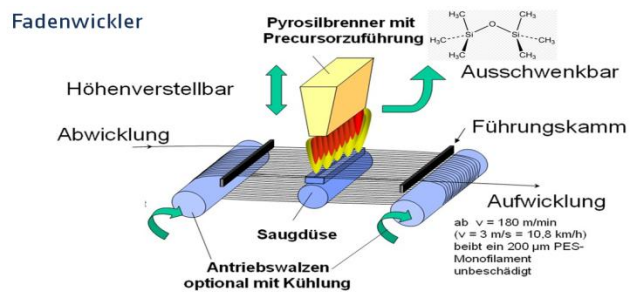


Abb. 23: schematische Darstellung der Fadenbeschichtungsanlage⁷

In der Laserdiagnostik gibt es für unbeladene Flammen eine Vielzahl von etablierten Techniken wie z.B.: LIF, Ramanstreuung, LIBS, Eine nähere Beschreibung der Vor- und Nachteile der einzelnen Messtechniken findet sich z.B. in ⁸. Problematischer sind Messungen von Spezies- und Temperaturverteilungen in beladenen Flammen, da hier in der Regel mehr Streulicht auftritt und Prekursoren und deren Verbrennungszwischenprodukte unter Umständen einen zusätzlichen Untergrund verursachen.

Nachfolgend wird zuerst kurz auf die verwendeten Messtechniken eingegangen. Danach werden an einigen Beispielen die für den Projekterfolg maßgebende Ergebnisse dargestellt.

Messtechniken

- Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF)

Die Laser-induzierte Fluoreszenz kann bei den hier durchgeführten Messungen als Standardtechnik bezeichnet werden. Durch die kurzen Integrationszeiten im Bereich von 100 bis 300 ns wird die breitbandige optische Emission weitgehend unterdrückt, da die LIF-Signale im Vergleich dazu deutlich höhere Intensitäten aufweisen. Gleichwohl wurde der Untergrund durch eine separat durchgeführte Untergrundmessung bestimmt und korrigiert. Die Anregungswellenlänge für die Untergrundmessung wurde anhand der Spektren so gewählt, dass dabei weder die zu untersuchende noch andere vorhandene Spezies angeregt wurde.

⁷ A. Neudeck et al., Analyse der Wärmeverteilung bei C-CVD-Prozessen an Garnen, 8. Thüringer Grenz- und Oberflächentage, 02. Bis 04. September 2012

⁸ K. Kohse-Höinghaus and J.B. Jeffries, Applied Combustion Diagnostics, Taylor and Francis, 2002, ISBN: 1-56032-938-6

Mittels LIF wurden OH-, NO- und SiO-Verteilungen bestimmt. Temperaturverteilungen in Flammen erfolgten u.a. mittels OH-LIF. Dies ist in unbeladenen⁹ und beladenen¹⁰ Flammen möglich. Es hat sich herausgestellt, dass LIF-Messungen in mit HMDSO beladenen Propan/Luft-Flammen direkt über dem Brenner aufgrund des sehr hohen Streulichtaufkommens schwierig sind. In Abb. 24 ist ein Foto und in Abb. 25 die OH-LIF-Verteilung einer unbeladenen Propan-Luft-Flamme dargestellt. Man erkennt in beiden Aufnahmen sehr gut die von den Öffnungen im Brenner verursachten Flammenstrukturen direkt über dem Brenner.



Abb. 24: Lochbrenner: Foto der Propan/Luft-Flamme

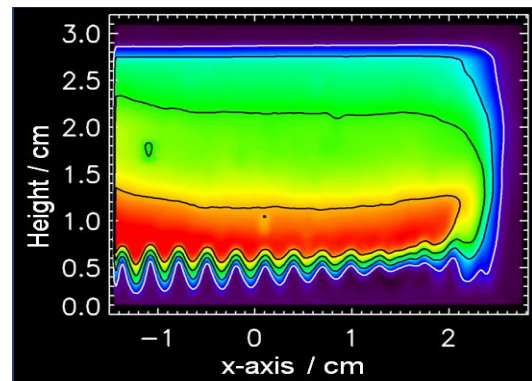


Abb. 25: Lochbrenner: OH-LIF-Verteilung der Propan/Luft-Flamme

- Ramanspektroskopie

Mittels Schwingungs-Ramanstreuung (Stokesbanden) wurden Speziesverteilungen (O_2 , N_2 , H_2 , CO , CO_2) in den Propan/Luft-Flammen bestimmt. Mit zunehmender Partikelbeladung werden Ramanstreuexperimente aufgrund der Depolarisation an den Partikeln und Mehrfachstreuung zunehmend schwieriger. Speziell die Ramanstreuung an N_2 -Molekülen wurde zur absoluten Temperaturmessung verwendet. Dazu wurden die Stokesbanden mit dem Programm RAMSES¹¹ simuliert. Bei den Flammen dienten die N_2 -Ramanmessungen zur Kalibration der OH-LIF Messungen. Bei den Niedertemperaturplasmen erwies sich die Aufspaltung bzw. die Besetzung der

⁹ A. Arnold et al., Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Vol. 96, 1388-1393, 1992

¹⁰ D. Müller, et al., 2D-LIF Konzentrations- und Temperaturmessungen an $SiCl_4$ -beladenen Flammen industrieller Brenner, VDI-Berichte Nr. 1988, S. 115-120, 2007

¹¹ Hassel EP., RAMSES: a code for simulation of Raman spectra, Universität Rostock,

Schwingungsbanden als zu gering, um Temperaturen mit Hilfe der Ramanstreuung bestimmen zu können.

- **Laser-induzierte Breakdown-Spektroskopie (LIBS)**

Bei der Laser-induzierten Breakdown-Spektroskopie (früher auch Laser-induzierte Plasmaspektroskopie genannt) wird ein Laserstrahl mit so hoher Intensität auf einen Punkt fokussiert, dass es zum Gasdurchbruch, d.h. zur Plasmabildung kommt. Das Plasma ist über einen Lichtblitz zu erkennen und dehnt sich – begleitet von einem lauten akustischen Knall – aus. Im diesem Plasma liegen aufgespaltene Moleküle (Ionen, Molekülfragmente, Elektronen) vor. Mit der Zeit bilden sich neue Moleküle, deren Konzentration von der ursprünglichen abweichen kann. Beobachtet man den Prozess erst nach 60-100 μs , so sind aus den „leichten“ Ionen bereits neutrale Moleküle geworden, während die „schweren“ Ionen wie Si^* oder Metallionen noch immer mittels ihrer Emission – fast untergrundfrei – nachgewiesen werden können (siehe Abb. 26). Diese Eigenschaft sollte hier zum Nachweis von Si^* - und SiO -Verteilungen erprobt und im Erfolgsfall verwendet werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass Si^* und SiO im Plasma gebildet bzw. SiO und SiO_2 aufgespalten wird. Eine Prozesscharakterisierung war somit schwierig. Der relative Nachweis dieser für die Beschichtung relevanten Spezies gelang jedoch bis in Höhen von mehreren Zentimetern über den Brennern.

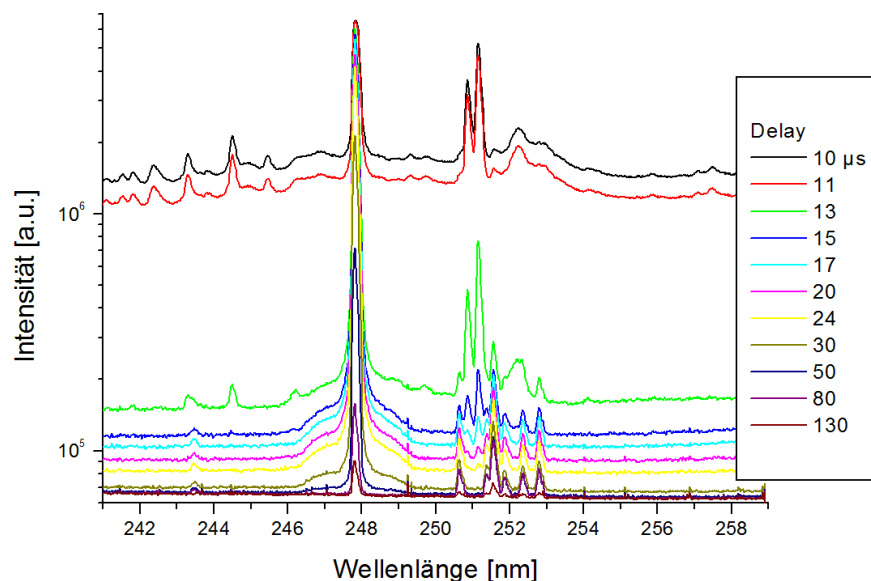


Abb. 26: LIBS-Spektren: mit z.B. neutralem Silizium ($\text{Si}(\text{I})$) um 252 nm und weiteren Fragmenten des Prekursors (TMS)

- Optische Emissionsspektroskopie (OES)

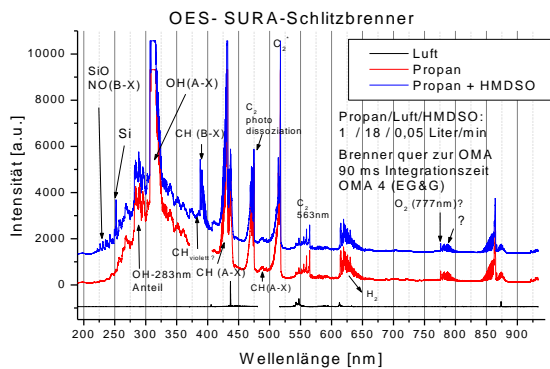


Abb. 27: Propan/Luft-Flamme: Aus hochauflösenden Teilspektren zusammengesetzte OES-Spektren

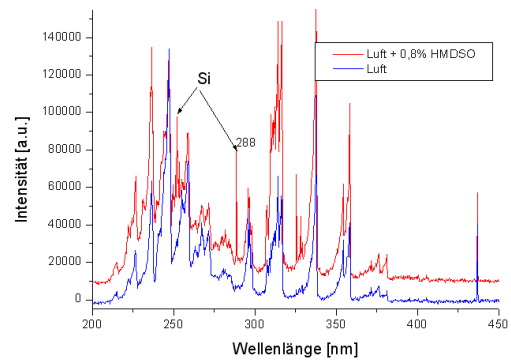


Abb. 28: Niedertemperatur-Luft-Plasmen mit und ohne HMDSO-Zugabe

Bei der optischen Emissionsspektroskopie (OES) wird das Eigenleuchten der Flamme bzw. des Plasmas in der Regel mit einem Spektrographen registriert (Abb. 27 und 28). Mit OES kann man die Emission von angeregten Molekülen nachweisen. Dies wurde für eine Reihe von Molekülen/Radikalen erfolgreich und mit hoher spektraler und räumlicher Auflösung durchgeführt. Entsprechende relative Verteilungen wurden z.B. für die Bestimmung optimaler Abstände vom Brenner zum Substrat herangezogen. Leider handelt es sich dabei in der Regel um Nichtgleichgewichtszustände, so dass eine Konzentrationsbestimmung schwierig ist. Durch die Verwendung von schmalbandigen Filtern lässt sich die OES auch zweidimensional für die Bildgebung nutzen. Dies wurde in Abb. 29 für den mit Luft betriebenen Tigres Blaster (200 W Leistung) erfolgreich durchgeführt: Die N_2^+ -Emission ist der Intensitätsverteilung des Eigenleuchtens sehr ähnlich. NO- und N_2 -(337nm)-Emissionen wurden dagegen vorzugsweise direkt über dem Brenner nachgewiesen. OES-Intensitäten sind meist deutlich kleiner als LIF-Intensitäten. Daher wurde die OES mit Integrationszeiten des Kamerasystems in der Größenordnung von 60 ms gemessen (vgl. LIF: ca. 1 μ s).

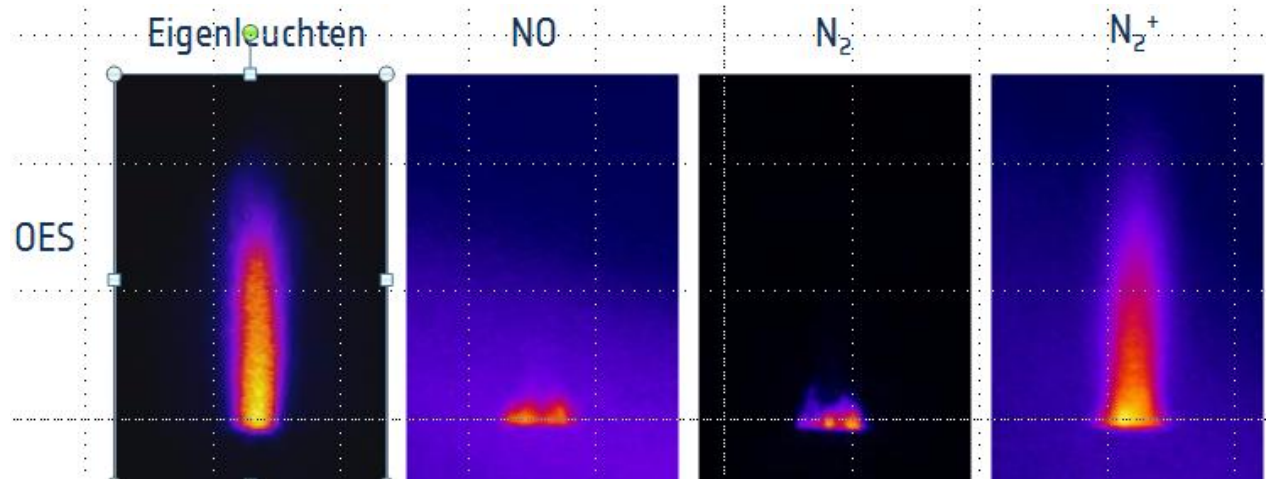


Abb. 29: Falschfarbenbilder: links gesamte OES (Eigenleuchten), danach verschiedene Spezies nach spektraler Filterung

In Abb. 30 sind 1D-OES Spektren von einem Niedertemperatur-Luft-Plasma im Wellenlängenbereich von 227 nm bis 265 nm (Abszisse) dargestellt. Die Ordinate entspricht der Spalthöhe des Spektrometers (max. 12,8 mm). Es fällt auf, dass Si (I) Moleküle bis zu einer Höhe von 14 mm nachgewiesen werden können. Bis zu einer Höhe von etwa 5 mm ist die Ausdehnung der emittierenden Bereiche im Vergleich zum Düsendurchmesser (4 mm) sehr breit. Dies liegt an der Einmischung von Luft über dem Brennerausgang durch Turbulenz. OES-Messungen sind sogenannte line-of-sight-Messungen, d.h. das Messsignal besteht aus Emissionsanteilen, die entlang der Sichtlinie des Spektrometers aus verschiedenen Entfernungen kommen. Angestrebt war die Berechnung einer 2D-Verteilung mittels „Entabelung“. Aufgrund der Asymmetrie war das bis zu einer Höhe von 10 mm über dem Brenner leider nicht möglich.

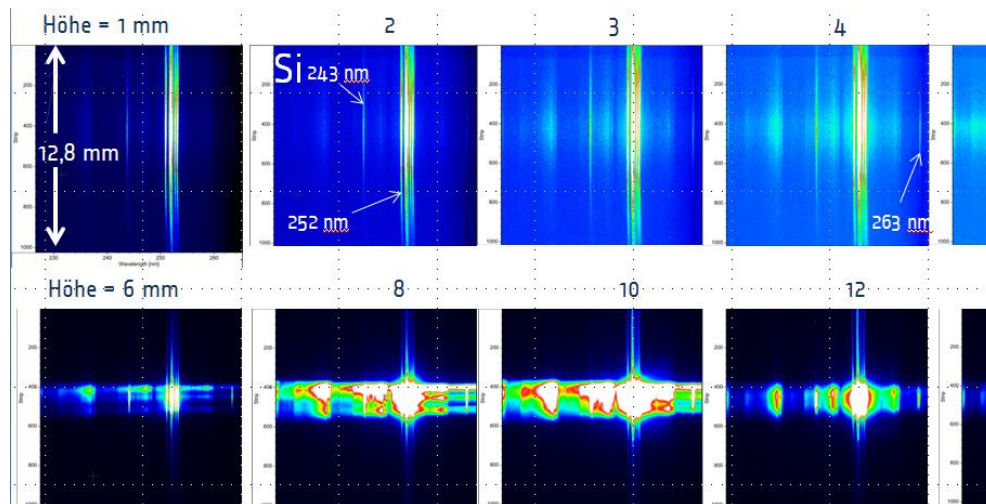


Abb. 30: 1D-OES Spektren von einem Niedertemperatur-Luft-Plasma im Wellenlängenbereich von 227 nm bis 265 nm

- Thermoelementmessungen

Im Gegensatz zu den meisten laserbasierten Messungen beeinflussen Thermoelementmessungen den Verbrennungsprozess. Sie stören die Strömung und verfälschen über katalytische Effekte an ihrer Oberfläche sowie Wärmeleitung entlang des Thermoelements die gemessene Temperatur. Die Beschichtung des Thermoelements mit SiO_2 reduziert katalytische Effekte. Diese Messungen wurden deshalb nur zu schnellen Übersichtsmessungen, bzw. für Vergleichszwecke genutzt.

Exemplarische Ergebnisse

a. Temperaturmessung in Flammen und Plasmen

Temperaturmessungen sind für die Schichtabscheidung von entscheidender Bedeutung, da viele chemischen Reaktionen erst ab einer Mindesttemperatur bzw. Aktivierungsenergie ablaufen. SiO_2 schmilzt bei 1713 K. Über etwa 1500 K agglomerieren SiO_2 -Partikel. Erst über 2200 K findet eine homogene Partikelbildung statt. Messungen der N_2 -Ramanstreuung mit anschließender Simulation der Schwingungsramanbanden ergaben Gastemperaturen in den untersuchten Propan/Luft-Flammen, die hoch genug sind für eine Agglomeration der SiO_2 -Partikel (siehe Abb. 31 und ¹²). Die Gastemperaturmessung mit N_2 -Ramanstreuung wurde auch in den Niedertemperatur-

¹² A. Burkert, D. Müller, W. Paa, Si and SiO detection in a HMDSO/propane/air flame using spatially resolved optical emission spectroscopy (OES), J. of Quant. Spectr. and Rad. Trans., 114, 101-108, 2013

plasmen im Rahmen der spektralen Untersuchungen dieser Brenner erprobt, funktionierte wegen der zu geringen Aufspaltung/Besetzung der Schwingungsbanden jedoch nicht.

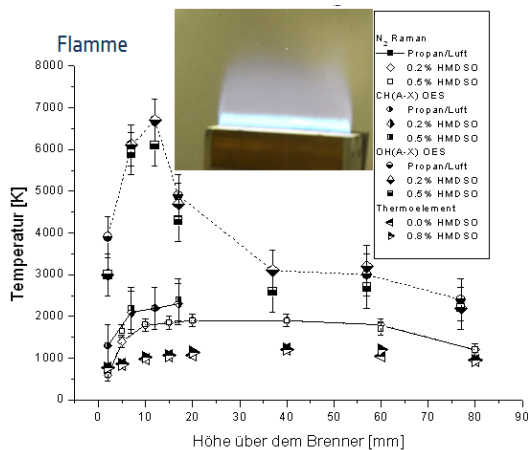


Abb. 31: Gastemperatur in Propan/Luft-Flamme und Foto der HMDSO beladenen Propan/Luft-Flamme

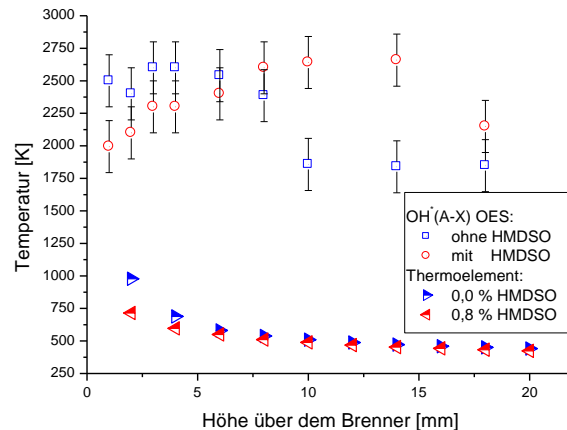


Abb. 32: Gastemperatur in einem atmosphärischem Luft-Niedertemperatur-plasma (Tigres Blaster)

In Abb. 32 sind auch die mit einem Thermoelement (K-Typ) ermittelten Gastemperaturen dargestellt. Ohne HMDSO-Beladung wurden 1000 K direkt über dem Brenner gemessen. Mit HMDSO-Beladung sank die Temperatur auf etwa 750 K ab. In einer Höhe von etwa 10 mm ist man mit und ohne HMDSO-Beladung bei Temperaturen knapp über 500 K. Die mit einem C-Typ-Thermoelement bestimmten Temperaturen in der Propan/Luft-Flamme in Abb. 31 sind zu niedrig im Vergleich zu den N₂-Ramanmessungen. Dies liegt an der Wärmeleitung entlang des Thermoelementes sowie wahrscheinlich an katalytischen Effekten auf dem Thermoelement. Korrekturen beider Effekte wurden für diese hier nur der Übersicht dienenden Messungen nicht durchgeführt.

In Abb. 31 und 32 sind zusätzlich Temperaturen von OH*- und CH*-Molekülen dargestellt. Die Daten basieren auf mit hoher spektraler Auflösung gemessenen OES-Spektren. Diese OES-Spektren wurden mit Spektren-Simulationsprogrammen gefittet. Während CH*-Temperaturen im Rahmen der Fehlergrenzen mit den N₂-Raman-temperaturen übereinstimmen (Abb. 31), weichen die OH*-Temperaturen für Flamme und Plasma deutlich von den Thermoelementmessungen ab. Die OH*-

Moleküle wurden in chemischen Reaktionen erzeugt und erhalten vermutlich daraus Energie, was zu einer gegenüber den OH-Grundzustandsmolekülen erhöhten Temperatur führt. In der Flamme ist bei den Grundzustandsmolekülen von einem thermodynamischen Gleichgewicht auszugehen, während dies beim Niedertemperaturplasma nicht per se der Fall ist.

Gerade bei der Auslegung der Flammenbeschichtungsanlage waren die am IPHT gemessenen Gastemperaturen wichtig. Die am TITV durchgeführte Simulation der Fadenerwärmung durch Konvektion und Wärmestrahlung war mit den dort durchgeführten Thermoelementmessungen nicht zu erklären¹³. Die Fadengeschwindigkeit musste so hoch gewählt werden, dass eine fest anhaftende SiO₂-Schicht gebildet wurde, der Faden jedoch nicht schmolz. Basierend auf OH-LIF-Temperaturen ergaben Simulation und Temperaturmessung ein stimmiges Gesamtbild.

Wie schon erwähnt, weichten Thermoelementmessungen z.T. deutlich von mittels Laserdiagnostik ermittelten Gastemperaturen ab. Zudem hängt die Flammentemperatur auch vom verwendeten Propan/Luft-Verhältnis ab. Beim Vergleich eigener Messungen mit Literaturwerten sollte man zuerst die darin verwendeten Messmethoden in Betracht ziehen und dann die Messungen jeweils auf die adiabatische Flammentemperatur beziehen. Bei Zugabe von 0,8 % HMDSO sinkt die Gastemperatur um etwa 150 K.

b. Zeitliche Stabilität in Flammen und Plasmen

Die Homogenität der HMDSO- sowie der Propan-Versorgungseinheiten (SURA Instruments) wurde mittels OES untersucht wobei verfahrensbedingt Integrationszeiten von 60 ms verwendet wurden, um Regelungsschwankungen aufzudecken. LIF-Messungen (z.B.: OH, SiO) sind schon mit Integrationszeiten von etwa 100 ns möglich. Andererseits weisen die Excimerlaser Puls-zu-Puls-Schwankungen von ± 8 % auf. Die Excimerlaser können mit maximal 50 Hz betrieben werden. Mittelt man etwa 100 Bilder, um die Puls-zu-Puls-Schwankungen zu eliminieren, könnte man zufällig auch die Regelschwankungen der Gasversorgungseinheiten herausmitteln.

Beide Verfahren zeigten, dass die Gasversorgung (HMDSO und Propan) zeitlich sehr stabil ist. Laserdiagnostische Messungen wurden dadurch nicht beeinflusst. Sieht man bei den Propan-Brennern von Fluktuationen in größerem Abstand zum Brenner ab, die meist von der Abgasabsaugung bzw. der Luftzuführung in der Einhausung

¹³ A. Neudeck et al., Analyse der Wärmeverteilung bei C-CVD-Prozessen an Garnen, 8. Thüringer Grenz- und Oberflächentage, 02. Bis 04. September 2012

verursacht waren, so waren die Flammen beim Schlitz- und Lochbrenner zeitlich sehr stabil. Beim Doppelschlitzbrenner kam es bei zunehmender Vergrößerung der Schlitzbreiten bzw. Absenkung der Gasaustrittsgeschwindigkeiten aus den Brennerschlitz zu Pulsationen der beiden Flammen (Abb. 33 und 34). Für die SiO₂-Beschichtung sollte dieser Brenner also mit engen Schlitzn (~1 mm) betrieben werden.



Abb.33: Doppelschlitzbrenner: Foto der HMDSO beladenen Propan-Flammen

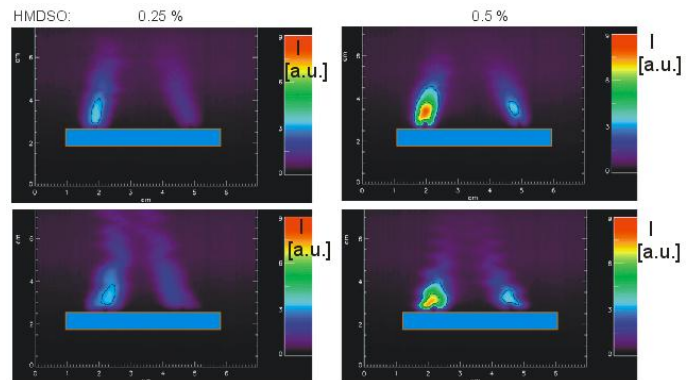


Abb. 34: SiO-LIF-Verteilungen (~234 nm) in den HMDSO beladenen Propan/Luft-Flammen. 1. Zeile: 1 mm Schlitzbreite, 2. Zeile: 3 mm Schlitzbreite, 1. Spalte 0,25% HMDSO, 2. Spalte 0,5% HMDSO

OES-Messungen der Plasmafackeln des Niedertemperaturplasmas zeigen eine relativ stabile Flamme. Dies liegt jedoch vor allem an der langen Integrationszeit von etwa 60 ms im Vergleich zur Frequenz der Betriebsspannung (~33 kHz). Verwendet man die LIF zur Charakterisierung der Plasmafackel, so findet man in der Regel eine korkenzieherartige, zeitlich nicht-stabile Struktur. Dies ist in Abb. 35 anhand der SiO-LIF dargestellt. Ähnliche Aufnahmen wurden z.B. für NO- und OH-LIF aufgenommen und zeigen ähnliche Resultate. Abb. 35 zeigt ein wichtiges Ergebnis für die SiO₂-Beschichtung von Fäden. Für eine ausgesuchte Höhe ändert sich die „SiO-Konzentration“ mit der Zeit. Als Ergebnis muss der Faden vielfach durch die Plasmafackeln (Tigres Multiblaster) geführt werden, um eine homogene SiO₂-Schicht zu erhalten. Dies steht im Widerspruch zur Minimierung des Wärmeeintrags in den Faden und eine daraus abzuleitende geringe Anzahl von Fadendurchläufen.

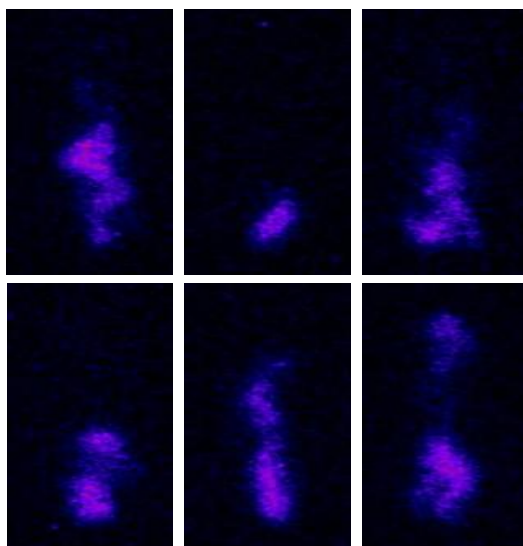


Abb. 35: Niedertemperaturplasma:
Bildsequenz der SiO-LIF-Verteilung im
zeitlichen Abstand von 100 ms.

c. In welcher Höhe sollte das Substrat positioniert werden?

Für die SiO₂-Beschichtung von ebenen Substraten schlagen wir bei den mit HMDSO beladenen Propan/Luft-Flammen einen Abstand zum Brenner von 8 mm vor. In diesem Abstand findet man die maximale OH*-Temperatur. OH-Radikale scheinen bei der Schichtbildung eine wichtige Rolle zu spielen. Dies konnte jedoch im Rahmen von J-1013 nicht näher untersucht werden.

Bei der SiO₂-Beschichtung von Fäden empfiehlt sich ein Substrat-zu-Brenner-Abstand von 5-6 mm, da die SiO-Verteilung näher am Brenner zeitlich stabiler ist und damit von einer homogenen Schichtbildung auszugehen ist.

d. Speziesverteilungen in Flammen und Plasmen

Aufgrund des großen Umfangs an den in J-1013 durchgeführten Messungen können hier nur einige exemplarische Beispiele gezeigt werden. Für eine detailliertere Betrachtung sei auf die Veröffentlichungen (Kapitel 4 dieses Berichts) verwiesen.

In Abb. 36 und 37 sind mittels OES gemessene Si- und SiO-Banden in einer mit HMDSO beladenen Propan/Luft-Flamme dargestellt (Schlitzbrenner, 0,033 % HMDSO im Gesamtgasfluss aus 18 l/min Luft und 1 l/min Propan). Durch die Orientierung des Brennerschlitzes entlang der Sichtlinie des Spektrographen konnten hier räum-

lich hochauflösende OES-Messungen ($\sim 1 \text{ mm}^2$) registriert werden, da der Sichtlinienneneffekt praktisch keine Rolle spielt.

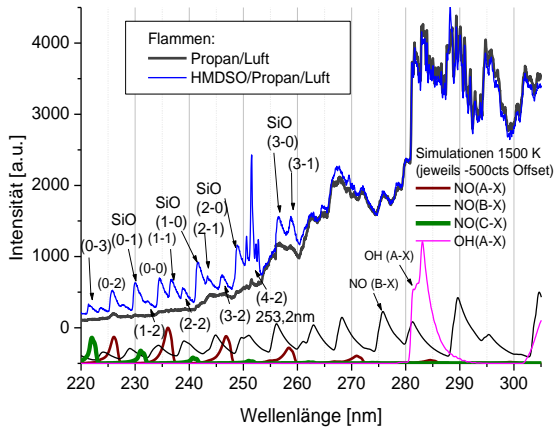


Abb. 36: HMDSO/Propan/Luft-Flamme: OES-Spektrum und Simulierte NO und OH-Spektren

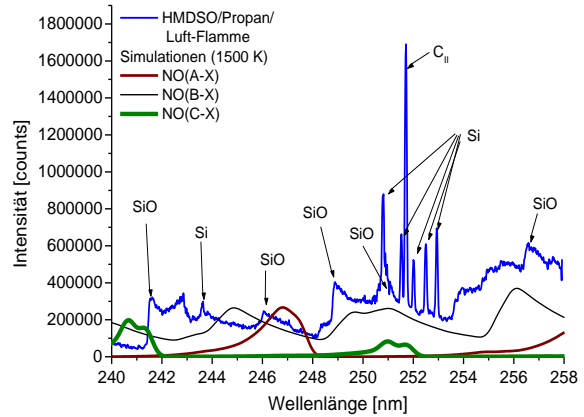


Abb. 37: Ausschnitt aus Abb. 36 mit Si-Banden um 252 nm

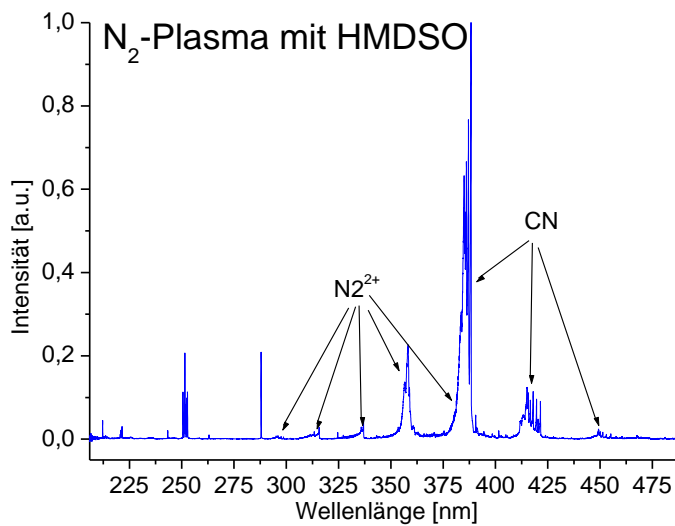


Abb. 38: OES-Spektrum eines mit HMDSO beladenen N₂-Plasmas (atmosphärischer Niedertemperaturbrenner)

Hier soll kurz auf Banden des neutralen Siliziums (Si(I)) in den Niedertemperaturplasmen sowie beladenen Propan/Luft-Flammen eingegangen werden. In Abb. 38 ist ein OES-Spektrum eines mit N_2 betriebenen Niedertemperaturplasmas dargestellt (Tigres Blaster). Wir haben uns hier für die Darstellung eines OES-Spektrums des N_2 -Plasmas entschieden, da es deutlich mehr Si (I)-Banden enthält, als das mit Luft betriebene Niedertemperaturplasma, bzw. die Propan/Luft-Flamme. Im Luft-Plasma sowie in der Propan/Luft-Flamme findet man Si (I) Linien um 252 und 288 nm. Die Si (I)-Linien des N_2 -Niedertemperaturplasmas sind in Abb. 39 mit höherer spektraler Auflösung dargestellt. Nach der Aufnahme der OES-Spektren wurden diese mit der wellenlängenabhängigen Empfindlichkeitskurve des Spektrometers korrigiert. Mit Hilfe eines Boltzmann-Diagrammes sollte die Si (I)-Temperatur bestimmt werden. Die Streuung der Messwerte war jedoch zu groß, was darauf hindeutet, dass die Si (I)-Atome nicht thermalisiert sind. Neben Si (I) kommen im OES-Spektrum in Abb. 38 vorwiegend Banden von N_2^{2+} und CN vor.

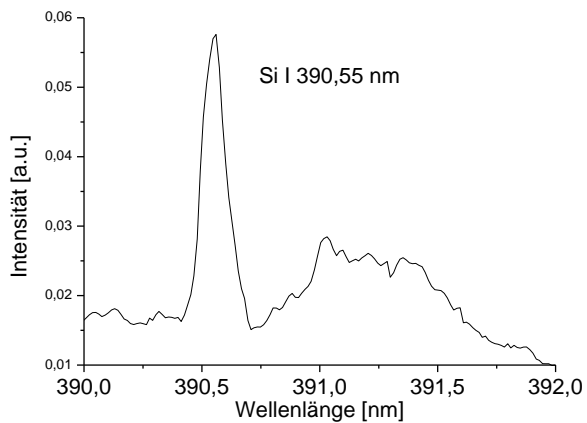
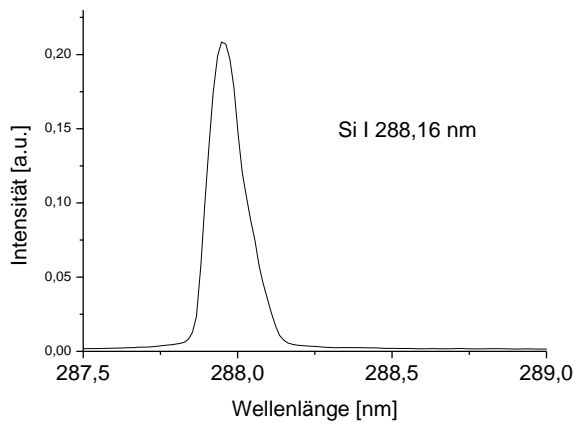
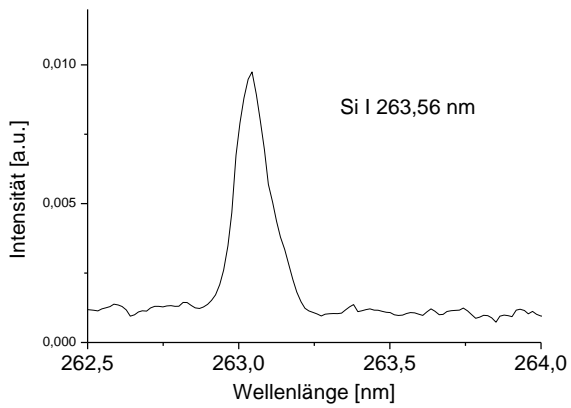
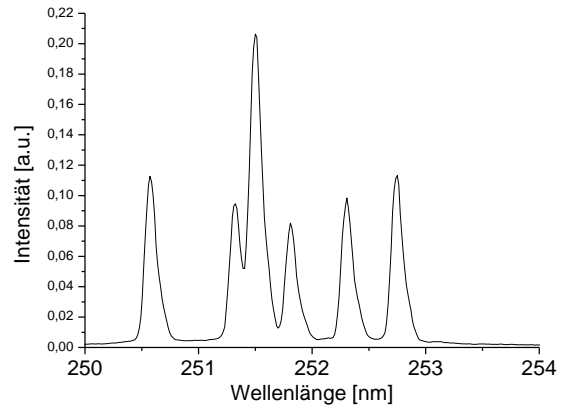
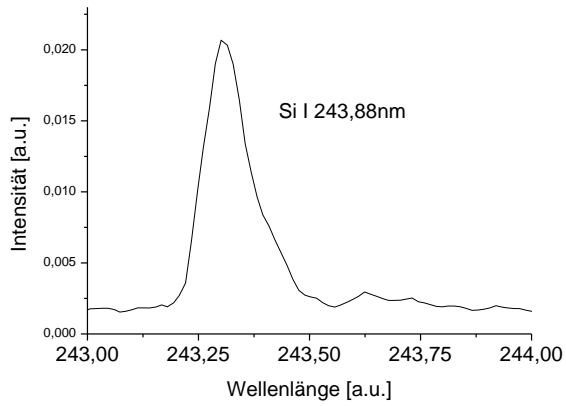
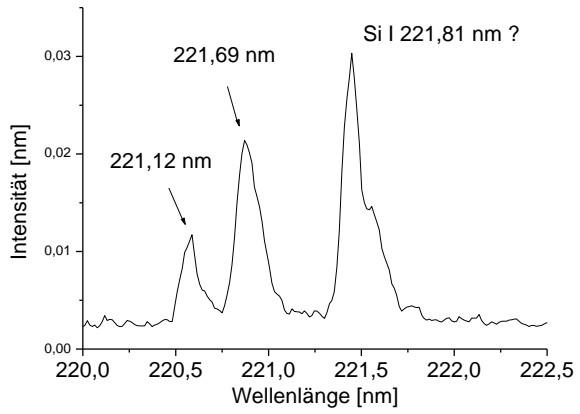
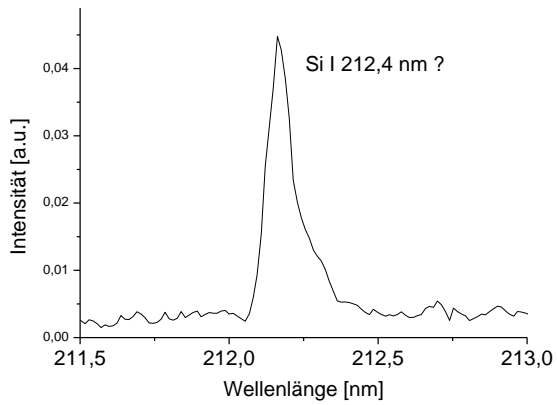


Abb. 39: Si (I)-Linien in einem N₂-Niedertemperaturplasma

Temperaturmessungen basierend auf OH-LIF-Messungen stellen in der Verbrennungsdiagnostik eine Standardmethode dar. Bei Niedertemperaturplasmen wurde diese nach unserer Kenntnis noch nicht angewandt. Verwendet man einen Excimerlaser bei ~ 248 nm so ist zumindest eine der in Flammen gebräuchliche Anregungswellenlänge ungeeignet. Durch Simulation von Fluoreszenzanregungsspektren konnten wir jedoch eine weitere geeignete, temperaturabhängige Anregungswellenlänge (bei 248,1928 nm) identifizieren, so dass auch bei den Niedertemperaturplasmen OH-LIF-Temperaturmessungen möglich werden (siehe Abb. 40 und 41). In Abb. 42 sind Messungen des Eigenleuchtens, der OH-LIF sowie des Untergrundes mit einer ICCD-Kamera dargestellt.

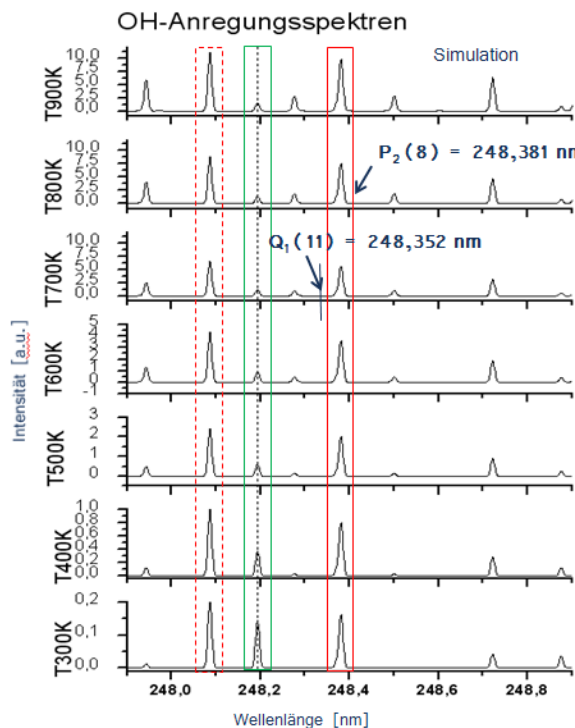


Abb. 40: Simuliertes OH-Anregungsspektrum zur Suche geeigneter OH-Absorptionsbanden

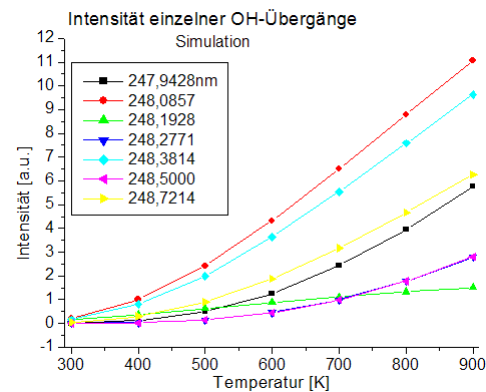


Abb. 41: Peakintensität der Banden in Abb. 40 über der Temperatur

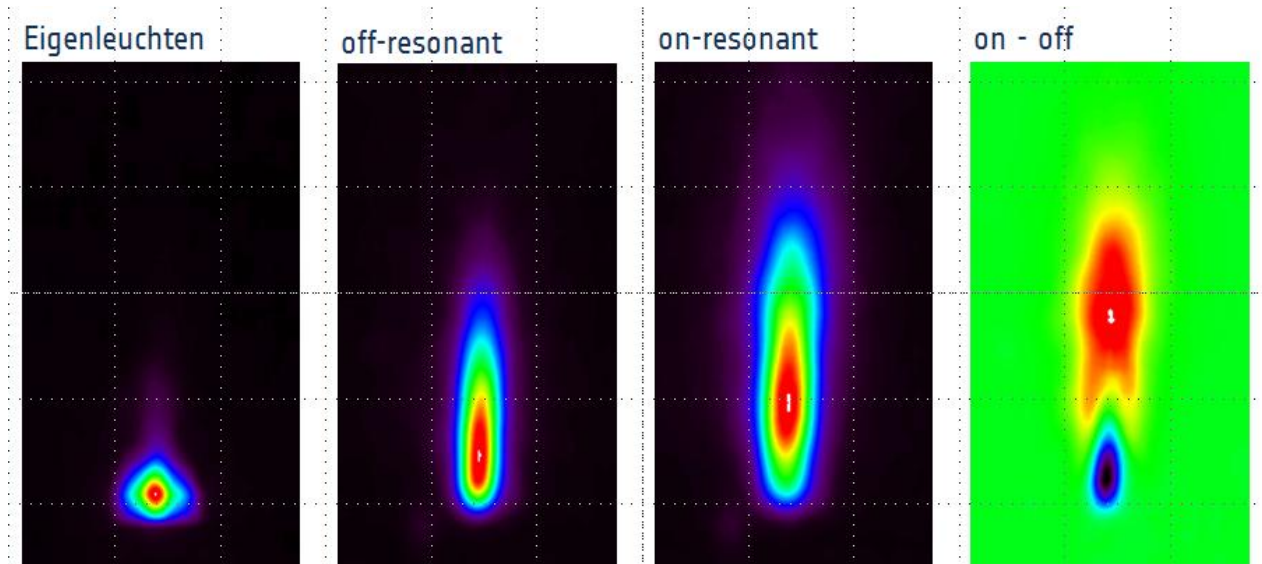


Abb. 42: Eigenleuchten und OH-LIF-Messungen bei on- und off-resonanter Anregung sowie das Differenzbild (ganz rechts).

1.2.2. Direktabscheidung von undotierten und dotierten Quarzgläsern aus Modellflammen in optischer Qualität (AP 1.G.2.2.IPHT)

Die Entwicklungsarbeiten zur Direktschmelze von optischen Spezialgläsern nach dem CVD-Verfahren wurden in mehreren aufeinander aufbauenden Schritten durchgeführt:

1. Aufbau und Inbetriebnahme der Laboranlage zur Direktschmelze, flankiert von thermodynamischen Berechnungen zu potentielle Dotanden
2. Entwicklung von Prozessparametern zur Direktschmelze von Gläsern in optischer Qualität
3. Herstellung und Charakterisierung von undotiertem Quarzglas
4. Versuche zur Direktschmelze von B-dotiertem Quarzglas
5. Versuche zur Direktschmelze von P-dotiertem Quarzglas

Schritt 1 wurde bereits in Abschnitt II.1.1 vorgestellt. Die folgenden Abschnitte „Entwicklung von Prozessparametern zur Direktschmelze...“ und „Ergebnisse der Direktschmelze von optischen Spezialgläsern“ stellen ausgewählte Ergebnisse zu den Schritten 2 und 3-5 vor; ausführlichere Ergebnisse wurden bereits in den Zwischenberichten dargestellt.

Entwicklung von Prozessparametern zur Direktschmelze von Gläsern in optischer Qualität

Für die Direktschmelze von Gläsern mussten zuerst die Prozessparameter erarbeitet werden, mit denen auswertbare Glasproben in optischer Qualität hergestellt werden können.

Dabei entscheiden die Prozessparameter Brennerleistung, Brenner-Probe-Abstand, Zusammensetzung und Volumenstrom von Reaktiv- und Brenngas sowie der Aufbau von Ofenmuffel und Brennerdüse über die erreichbaren Kappentemperaturen des Targets sowie die Redox-Verhältnisse und die Form der Brennerflamme und damit über die Aufbau-geschwindigkeit der Glasprobe.

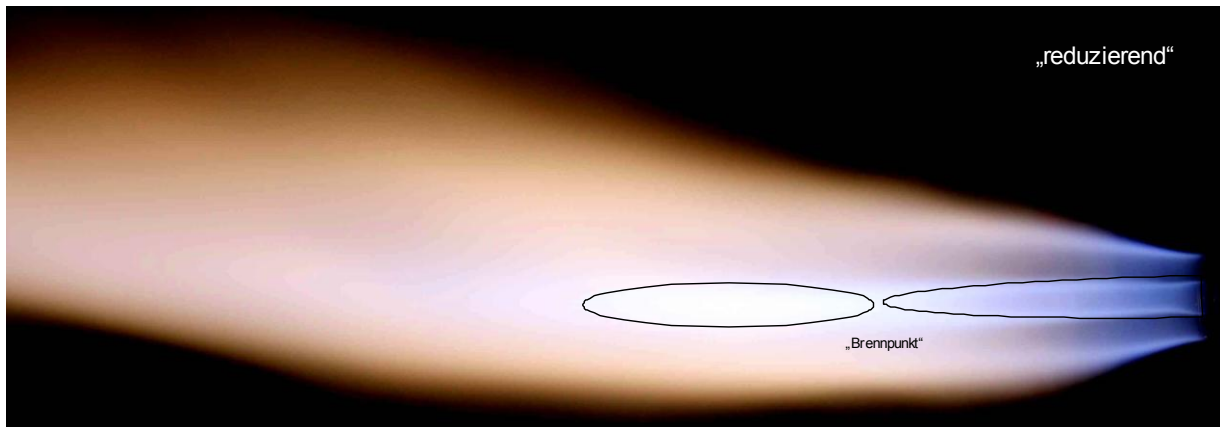


Abb. 43: Flammenstruktur einer reduzierenden Flamme mit „Brennpunkt“ als optimaler Position für das Target.

Falsche Prozessparameter führen z.B. zu niedrigen Aufbaugeschwindigkeiten, einem Zerfall der Probe in mehrere Nebenkappen, Blasen oder einem ungünstigen Glas-Soot-Verhältnis.

Abb. 43 zeigt als ein Beispiel für einen einflussreichen Prozessparameter die Flammenform. Wichtig ist die Ausbildung eines „Brennpunktes“ in der Flamme, der nur entstehen kann, wenn die Flamme reduzierend genug ist. Für eine hohe Ausbeute an blasenfreiem Glas muss das Target mit Hilfe eines Linearmotors stets im „Brennpunkt“ der Flamme gehalten werden.

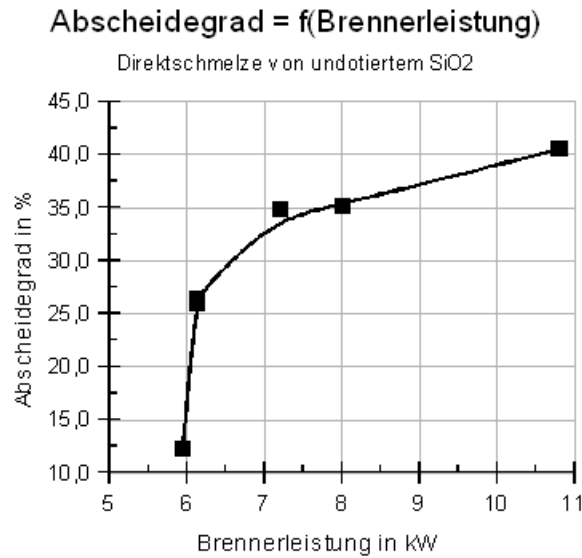


Abb. 44: Abhängigkeit des Abscheidegrads von der Brennerleistung

Für eine effiziente Schmelze ist nicht nur die Aufbaugeschwindigkeit wichtig, sondern auch die Ausnutzung des Ausgangsstoffes SiCl₄. Abb. 44 zeigt, dass unter Laborbedingungen bei undotiertem Quarzglas ein maximaler Abscheidegrad von ≈40% erreicht werden konnte, dafür aber eine Brennerleistung von mindestens 7 kW eingehalten werden musste.

Der OH-Gehalt der fertigen Glasprobe hängt von der Kappentemperatur ab: je heißer die Kappe, umso niedriger ist der OH-Gehalt des Quarzglases (Abb. 45):

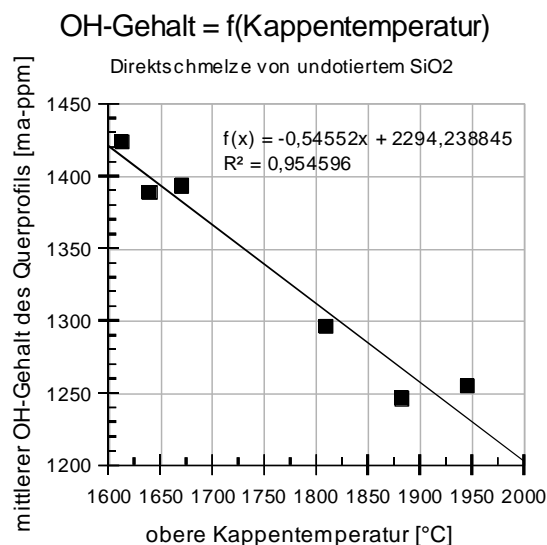


Abb. 45: Linearer Zusammenhang zwischen der Kappentemperatur und dem OH-Gehalt der aus der Flamme erschmolzenen undotierten Quarzglasproben

Ergebnisse der Direktschmelze von optischen Spezialgläsern

Es konnten blasenfreie Glasproben in optischer Qualität bei teilweise guten Schmelzraten erschmolzen werden. Insgesamt wurden 32 Quarzglasproben erfolgreich erschmolzen:

- 6 undotierte Quarzglasproben
- 15 B-dotierte Proben
- 12 P-dotierte Proben

Während für die Abscheidung von undotiertem Quarzglas die Schmelztemperaturen bis auf 2000°C ohne Nachteile für die Probenqualität erhöht werden können, muss für die Dotierung von Quarzglas mit flüchtigen Dotanden wie B_2O_3 und P_2O_5 ein Temperaturoptimum eingehalten werden, das einerseits ein Aufschmelzen der Probe garantiert, andererseits die Verluste durch gasförmige Nebenprodukte minimiert.

Diese Problematik demonstriert Tab. 4 an ausgewählten Proben:

Tab. 4: Schmelzleistungen und erreichte Dotandengehalte ausgewählter Proben

Dotand	Brenner Leistung in kW	Versuch	mittl. Abscheidegrad		Abscheideleistung in g/h	Kappentemperatur max in °C	Dotanden-Gehalt	
			Probe in %	Soot in %			in ma-ppm	in mol-ppm
-	10,80	DS 61	40,58	7,75	19,52	1945	-	-
B	8,00	DS 77	28,92	15,21	15,24	1886	1500	1300
P	6,84	DS 71	20,15	7,14	8,15	1803	353	149

Für dotiertes Quarzglas konnten folgende maximale Dotanden-Gehalte erreicht werden:

- B bis 2400 ma-ppm
- P bis 340 ma-ppm (im Soot aber deutlich mehr)

Abb. 46 zeigt das Beispiel einer Glasprobe, wie sie am Ende einer Versuchsserie mit optimierten Prozessparametern erhalten wurde.



Abb. 46: Bor-dotierte Probe aus der Direktschmelze mit 1500 ma-ppm B_2O_3

Alle aus der Knallgasflamme erschmolzenen Glasproben haben naturgemäß hohe OH-Gehalte, die vor allem vom Brenner-Probe-Abstand und der Brennerleistung bestimmt werden und im Bereich 1100...1400 ma-ppm liegen.

Je nach Konstellation dieser beiden Parameter kann eine gute Homogenität der OH-Verteilung im Querprofil (Abb. 47) und im Längsprofil (Abb. 6) erreicht werden.

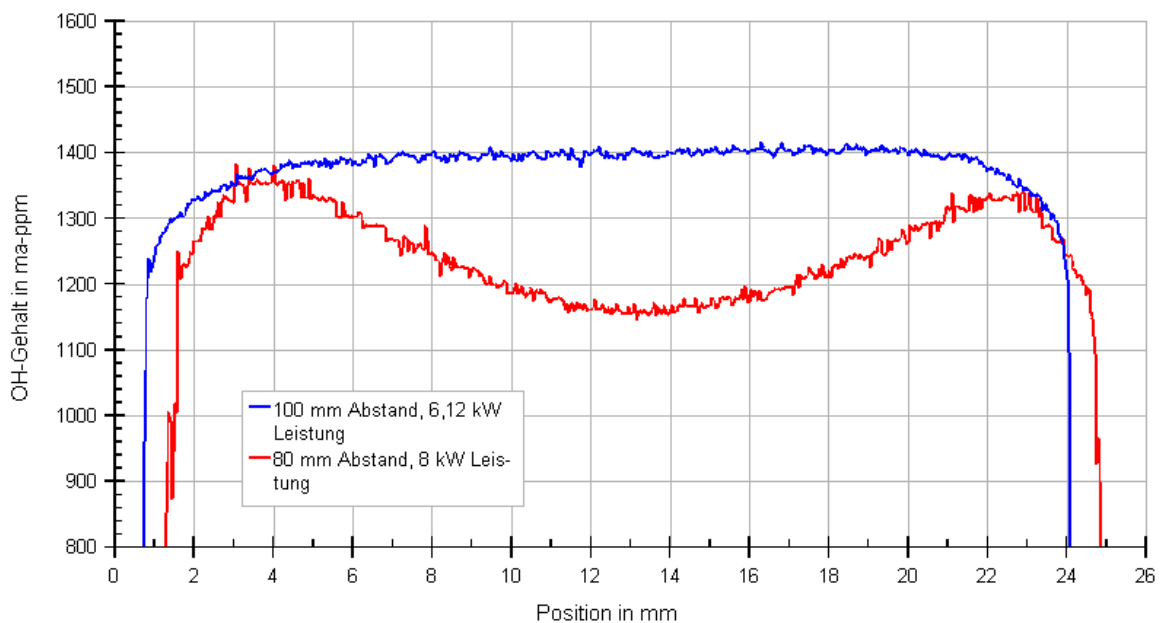


Abb. 47: Typische OH-Querprofile bei verschiedenen Brenner-Probe-Abständen und Brennerleistungen (DS 55 und DS 80)

Im Längsprofil der undotierten Quarzglasprobe in Abb. 48 ist die OH-ärmere Unterlage (Target), auf die das Quarzglas aufgeschmolzen wurde, deutlich erkennbar.

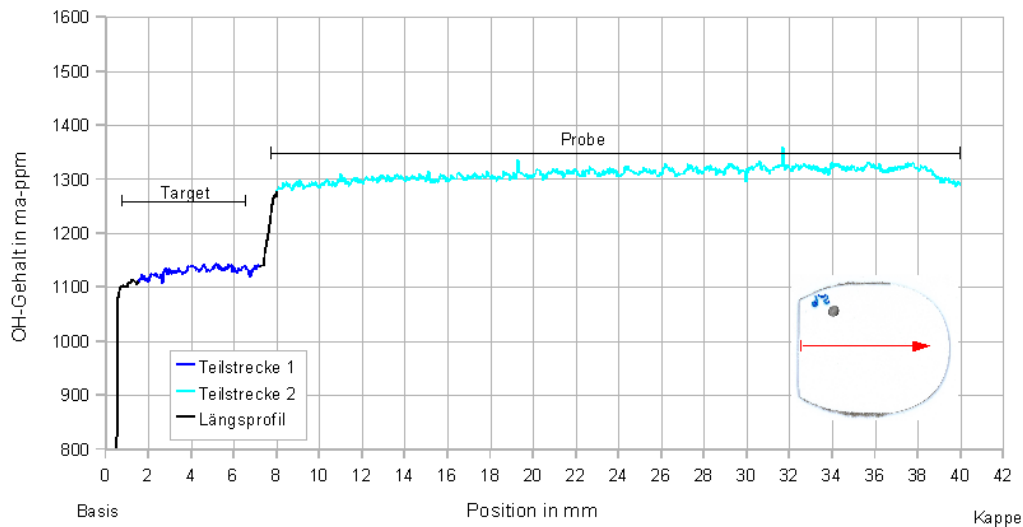


Abb. 48: Typisches axial gemessenes OH-Längsprofil einer Probe, die noch Teile des Targets enthält (DS 56)

Die optischen Eigenschaften der Glasproben wurden mit mehreren spektroskopischen Methoden charakterisiert. Als Beispiel vergleicht Abb. 49 die Laserinduzierte Fluoreszenz von Gläsern aus unseren Schmelzversuchen mit einem Referenzstandard. Phosphor (grüne Kurve) senkt die Fluoreszenz unterhalb 550 nm im Vergleich zu den anderen Schmelzproben sowie zum Referenzmaterial deutlich ab.

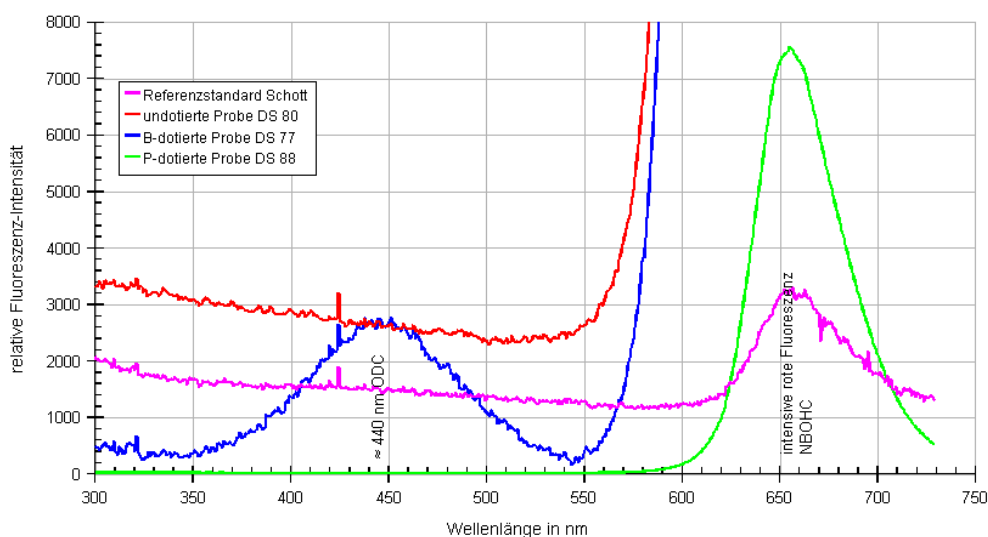


Abb. 49: Laserinduzierte Fluoreszenz von undotierten und dotierten Quarzglas-Proben (Anregung mit gepulstem Laser bei 193 nm mit 210 mJ/cm²)

Die neu entwickelten dotierten Spezialgläser haben ein Anwendungspotential als Mantelmaterial oder Kernmaterial für optische Fasern. Eine für diesen Zweck aus einer Bor-dotierten Probe vorbereitete Preform zeigt Abb. 50:



Abb. 50: Für das Ziehen einer optischen Faser vorbereiteter Zylinder aus dem Bor-dotierten Quarzglas DS78

Bei der Herstellung von Preformen für das Ziehen optischer Fasern ist die MCVD-Methode etabliert. Die in diesem Projekt weiterentwickelte Direktschmelze von dotierten Quarzgläsern verhält sich komplementär zur MCVD-Methode.

Sie ermöglicht die Abscheidung von B- und P-dotiertem Quarzglas mit einem hohen und homogenen OH-Gehalt in optischer Qualität in einem Einstufen-Prozess. Sie erlaubt aber aufgrund der hohen Schmelztemperaturen nur geringe Dotandengehalte.

Die MCVD-Methode erzeugt praktisch OH-freie Glasproben, ermöglicht extrem hohe Bor- und Phosphor-Gehalte, führt aber als Mehrstufen-Prozess zu Reliktstrukturen in den Bor- und Phosphor-Konzentrationen.

Die Kombination beider Methoden erweitert damit das Sortiment an optischen Spezialgläsern für das Ziehen von Glasfasern.

1.2.3. Faserziehturm

Die Ziehversuche am Faserziehturm erfolgten vor allem unter dem Aspekt der Kombination der Metallbeschichtung mit dem inline-Einschreiben von sog. BRAGG-Gittern. Aus diesem Grund wurde eine spezielle Preform mit hoher Photoempfindlichkeit (hochgermaniumdotierter Faserkern) für die Ziehversuche verwendet. Typische Ziehgeschwindigkeiten lagen zwischen 6 m/min und 8 m/min, um günstige Gittereinschreibbedingungen zu gewährleisten. Zur Goldbeschichtung wurden verschiedene Auftragstechniken getestet: Düsenbeschichtungsverfahren und Schwammauftragsverfahren. Dabei stellte sich heraus, dass die Primärbeschichtung mit Gold-Resinat mittels Schwammverfahren mehrere Vorteile gegenüber dem düsenbasierten Verfahren bietet. Einerseits werden die teilweise unvermeidbaren Durchmesserfluktuationen während des Ziehprozesses besser toleriert, andererseits ist ein schneller Neustart des Ziehprozesses nach einem Faserriss deutlich unkomplizierter, da diese Technologie sehr durchmessertolerant ist.

Zur Untersuchung des Einflusses der Metallisierungsbedingungen auf die Faser mit eingeschriebenen BRAGG-Gittern wurden unterschiedliche thermische Aushärtereime des Gold-Resinates eingestellt und die dabei präparierten goldbeschichteten Fasern optisch und mechanisch charakterisiert. Detailliertere Resultate der Faserziehversuche sind im Schlussbericht des Teilprojektes 3.5- IPHT „Prototyp L - Optische Hochleistungsfasern“ aufgeführt.

Abb. 51 zeigt den schematischen Ziehturmaufbau mit Faser-Bragg-Gitter-Einschreibvorrichtung und nachfolgender reaktiver Metallbeschichtung. Zu Vergleichszwecken wurde zusätzlich ein zweiter Beschichtungsstrang mit UV-Aushärtung installiert. Dieser Coatingprozeß erfolgte wie bei der Herstellung von „Standard“-BRAGG-Gitterfasern mittels Ormocer.

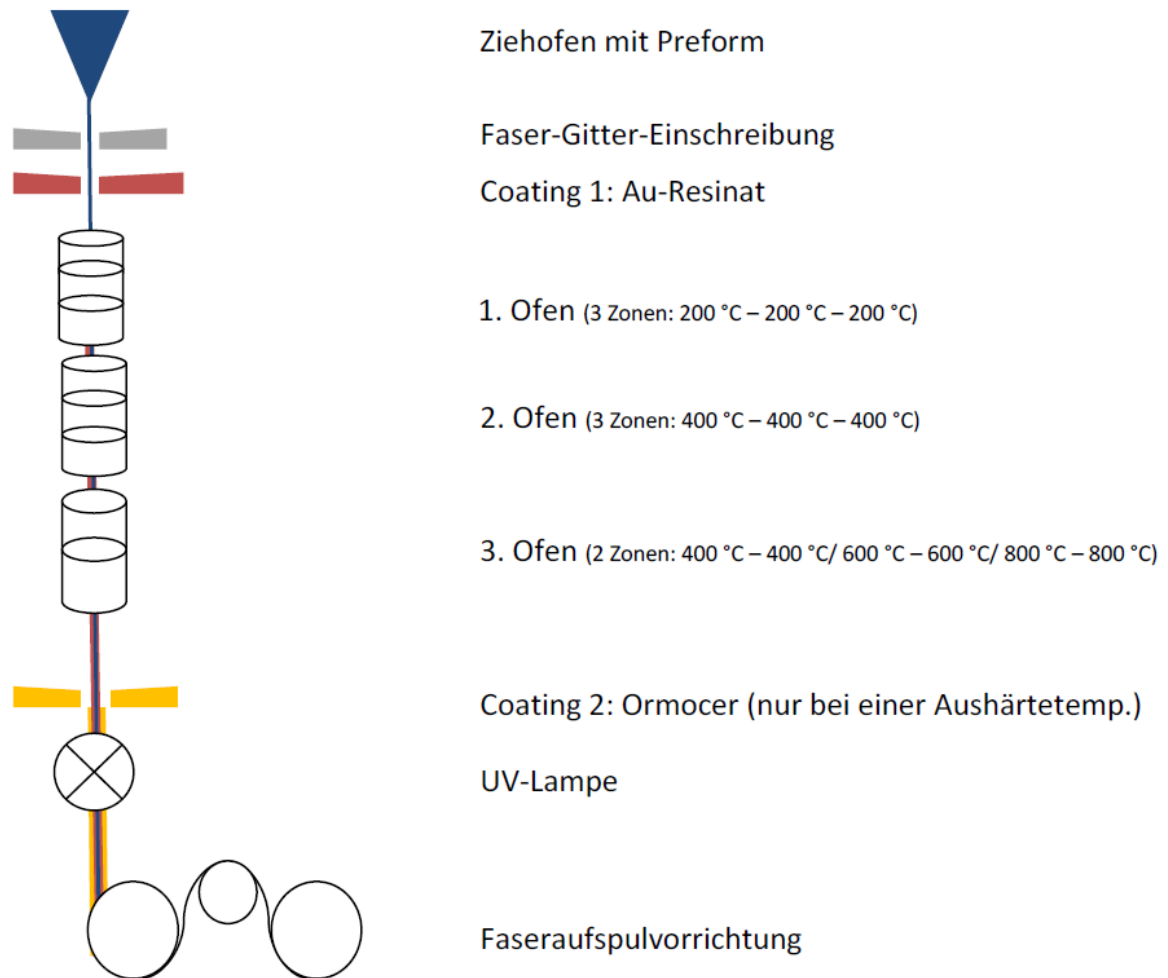


Abb. 51 Schematischer Ziehturmaufbau zur Herstellung metallbeschichteter Bragg-Gitterfasern (optional: Coating 2 - Sekundärbeschichtung mit Ormocer)

2. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die hier vorgestellten Ergebnisse werden genutzt, um Beschichtungsverfahren, Beschichtungsanlagen, Brenner und Faserziehprozesse weiter zu verbessern und ein vertieftes physikalisch-chemisches Verständnis von Prozessen innerhalb und außerhalb des J-1013 Verbundes zu gewinnen. Die Übertragung der laserdiagnostischen Verfahren auch auf andere Anwendungen z.B. der Prozessdiagnostik bei der Abscheidung von neuartigen Halbleitermaterialien oder zur Diagnostik von chemischen Reaktoren ist in Planung. In wissenschaftlicher Hinsicht wurden die Kompetenzen der beteiligten Mitarbeiter und Arbeitsgruppen erheblich erweitert. Sie werden u.a. genutzt, um neben den experimentellen Arbeiten die Ergebnisse in wissenschaftlichen Zeitschriften und auf Konferenzen vorzustellen und zu diskutieren.

3. Relevante Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen

Es sind uns – trotz Verfolgung aktueller Entwicklungen auf Konferenzen und in der Literatur – keine Entwicklungen von Lasern, Lasermessplätzen oder Diagnostikverfahren bekannt, die die hier beschriebenen Verfahren und Ergebnisse in Frage stellen oder eine Neubewertung zur Folge haben würden. Die Charakterisierung von beladenen Flammen und Plasmen stellt weiterhin ein aktuelles Forschungsgebiet dar, von dessen Ergebnissen, Anlagenbauer, Entwickler und Anwender profitieren können, um ein vertieftes Prozessverständnis zu gewinnen. Auch bei den Faserbeschichtungen sind uns keine Arbeiten bekannt, die die hier gezeigten Ergebnisse übertreffen.

4. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Erfolgte Veröffentlichungen seit Projektbeginn:

A. Burkert, W. Paa, Diagnostik an partikelbeladenen Flammen – LIBS, 7. Thüringer Grenz- und Oberflächentage (ThGOT), Zeulenroda, 13.-15. September 2011

A. Burkert, D. Müller, W. Paa: „Charakterisierung von mit HMDSO beladenen Propan/Luft-Flammen mittels OES, 8. Thüringer Grenz- und Oberflächentage (ThGOT), Leipzig, 4.-5. September 2012

A. Burkert, D. Müller, W. Paa: „Laserdiagnostik zur Auswahl und Optimierung von Flammen und Plasmen für die Schichtabscheidung“, 9. Thüringer Grenz- und Oberflächentage (ThGOT), Zeulenroda, 3.-4. September 2012

A. Burkert, D. Müller, W. Paa: „Laserdiagnostik zur Auswahl und Optimierung von Flammen und Plasmen für die Schichtabscheidung“, 9. Thüringer Grenz- und Oberflächentage (ThGOT), Posterbeitrag, Zeulenroda, 3.-4. September 2012

A. Burkert, D. Müller, W. Paa: „SiO und OH-Nachweis in beladenen HMDSO/Propan/Luft-Flammen“, 9. Thüringer Grenz- und Oberflächentage (ThGOT), Posterbeitrag, Zeulenroda, 3.-4. September 2012

A. Burkert, D. Müller, W. Paa: „Charakterisierung einer Niedertemperatur-Plasmaquelle mittels optischer Messtechnik“, 14. Workshop ak-adp, Bochum, 16./17.10.2012

A. Burkert, D. Müller, W. Paa, „Si and SiO detection in a HMDSO/propane/air flame using spatially resolved optical emission spectroscopy (OES), Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol. 114, 101-108, 2013

A. Burkert, D. Müller, W. Paa, OH-LIF and OES measurements in a low temperature atmospheric HMDSO/air plasma“, 16. Fachtagung für Plasmatechnologie, Greifswald, 18./20.02.2013

A. Burkert, D. Müller, W. Paa, OH-measurements – laser induced fluorescence (LIF) and chemiluminescence (OH*), ICAIM 2013, Großlaupheim, 19th-20th March 2013

A. Burkert, W. Paa, A. Neudeck, D. Müller, A. Heft, A. Schimanski, Laser diagnostics as a tool to improve combustion based atmospheric SiO₂ layer deposition, CLEO 2013, 9-14 June 2013