

Analyse der infolge von  
Plasma-Wand-Wechselwirkung entstehenden  
Kohlenwasserstoff-Verbindungen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)  
im Fach Physik

eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen  
Fakultät I  
Humboldt-Universität zu Berlin

von  
Frau Dipl.-Phys. Mandy Baudach  
geboren am 04.06.1980 in Berlin

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:  
Prof. Dr. Dr. h.c. Christoph Marksches

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen  
Fakultät I:  
Prof. Dr. Lutz-Helmut Schön

Gutachter:

1. Prof. Dr. Gerd Fußmann
2. Dr. habil. Dirk Naujoks
3. Prof. Dr. Achim von Keudell

eingereicht am: 30. März 2009  
Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juli 2009

## Abstract

The materials envisaged for the thermally heavily burdened divertor plates of the international fusion device ITER are CFC materials (carbon fibre composites). As a result of physical and chemical sputtering of these materials many different hydrocarbons are formed which are decomposed at the plasma edge and lead to the deposition of tritium- rich amorphous hydrocarbon films (a-C:H layers) on the vessel walls. Consequently a better understanding of hydrocarbon formation, fragmentation, transport and sticking is an important issue in fusion research.

The aforementioned processes are studied systematically at the linear plasma generator PSI-2 using various diagnostics (quadrupole mass spectrometry (QMS), white light reflectometry, . . . ) in a range of plasmas (argon, helium, hydrogen). The particular advantage of the device lies in the stationary conditions which are attained, giving rise to stationary plasmas and controllable temperatures (plasma temperatures, surface temperatures) which enable the various processes to be clearly separated.

In hydrogen discharges layer formation at the wall is governed by two processes which always take place simultaneously. On the one hand there is deposition due to sticking molecules and on the other there is erosion induced by atomic hydrogen. The latter process is completely suppressed in other discharges (argon, helium) thus comparative experiments with these noble gases are ideally suited to separate the different effects. By means of simple yet powerful balance equations the ongoing reactions could be analysed making it possible to identify important decomposition and formation channels for the various hydrocarbon molecules and their dependence on certain parameters. The strong decomposition and transformation of methane in hydrogen plasmas can be traced back to dominant charge exchange reactions in the low temperature range. In addition, decomposition lengths for methane and ethylene in the range of a few centimetres were found. Such small values cannot be predicted from the atomic data presently available in the literature. By means of a simple theoretical model it was also possible to establish a connection between deposition rates and the fluxes of sticking particles to the wall. Spatially resolved measurements of CH band emission and experimental investigations of the growth processes of a-C:H layers enabled the detection of global and local decomposition processes of injected hydrocarbons in different plasmas which can be explained according to the plasma density (and gas type). So far all simulations have lacked information on the density of atomic hydrogen, which in this work has been determined

using two different methods. Thus results on the atomic hydrogen density in the region of  $n_{D^0} \approx 10^{18} \text{ m}^{-3}$  are now available for ERO modeling for the first time. It can be seen that the erosion process is dominant in particular at higher temperatures in all balances.

One concept to avoid the deposition of a-C:H films is the utilization of the scavenger effect by introducing „scavenging“ molecules such as nitrogen. By means of deposition experiments with (in the chamber) and without (in the pump duct) direct plasma influence, the scavenger effect induced by nitrogen injection and the associated reduction in the deposition rate has been clearly demonstrated. The analysis of the QMS data using Bayesian statistics enabled verification of the volume reactions involved for the first time. The contradictory results of other authors are now comprehensible because the processes involved are extremely complex.

**Keywords:**

plasma-wall interaction, hydrocarbons, amorphous hydrocarbon films, scavenger effect

## Zusammenfassung

Das Materialkonzept des internationalen Fusionstestreaktors ITER beinhaltet auch die Verwendung von CFC-Materialien für die thermisch stark belasteten Divertorplatten. Durch den Einsatz von Kohlenstoffmaterialien kommt es durch physikalische und chemische Zerstäubung zur Bildung von Kohlenwasserstoffen, die im Randschichtplasma zersetzt werden und sich in Form tritiumreicher amorpher Kohlenwasserstoffschichten (a-C:H-Schichten) auf den Wänden ablagern. Aus diesem Grund ist ein besseres Verständnis der Bildung, der Zersetzung, des Transports und der Haftung von Kohlenwasserstoffen infolge der Plasma-Wand-Wechselwirkung von großem Interesse.

Die genannten Prozesse wurden am linearen Plasmagenerator PSI-2 mit Hilfe verschiedener Diagnostiken (Quadrupolmassenspektrometrie (QMS), Weißlicht-Reflektometrie, ...) für unterschiedliche Plasmen (Argon, Helium, Wasserstoff) systematisch untersucht. Der besondere Vorteil der verwendeten Anlage besteht im stationären Betrieb, so dass durch stationäre Plasmen und steuerbare Temperaturen (Plasmatemperaturen, Oberflächentemperaturen) die einzelnen Effekte eindeutig trennbar sind.

In Wasserstoffplasmen laufen gleichzeitig immer zwei Prozesse bei der Schichtbildung ab, Deposition durch haftende Teilchen und Erosion durch atomaren Wasserstoff. In anderen Gasen (Argon, Helium) tritt keine Erosion auf, so dass durch vergleichende Experimente die einzelnen Effekte klar getrennt werden können. Die Analyse der ablaufenden Reaktionen mittels einfacher, aber aussagekräftiger Bilanzgleichungen machte es möglich, wichtige Zerfalls- und Bildungskanäle für die verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen und deren Abhängigkeiten von bestimmten Parametern zu ermitteln. Es zeigte sich, dass die starke Zersetzung und Umwandlung von Methan in Wasserstoffplasmen auf die dominierenden Ladungsaustauschreaktionen im Niedertemperaturbereich (hier sind extreme Änderungen im Bezug auf die atomaren Daten zu erwarten) zurückzuführen ist. Weiterhin wurden Zersetzungslängen für Methan und Ethen gefunden, die im Bereich einiger Zentimeter liegen. Derart kleine Werte können durch die atomaren Daten, die derzeit in der Literatur verfügbar sind, nicht erklärt werden. Die Aufstellung eines einfachen, theoretischen Modells ermöglichte es zusätzlich, einen Zusammenhang zwischen Depositionsraten und „haftenden“ Teilchenflüssen auf die Wand herzustellen. Die ortsaufgelösten CH-Band-Emissionsmessungen

und die experimentellen Untersuchungen zu Wachstumsprozessen von a-C:H-Schichten ermöglichten die Detektion von globalen und lokalen Zersetzungsprozesse in unterschiedlichen Plasmen, die je nach Plasmadichte (und Gasart) erklärt werden können. Bisher fehlte in allen Modellierungen die atomare Wasserstoffdichte, die hier mit zwei unterschiedlichen Methoden bestimmt wurde. Erstmals stehen somit Ergebnisse zur Atomdichte für ERO-Modellierungen zur Verfügung, die im Bereich von  $n_{D^0} \approx 10^{18} \text{ m}^{-3}$  liegen. Damit ist der Erosionsprozess ein wesentlicher Punkt in allen Bilanzen insbesondere bei höheren Temperaturen.

Ein Konzept zur Verhinderung der Deposition von a-C:H-Schichten ist die Ausnutzung des Scavenger Effektes durch so genannte „Abfänger“-Moleküle wie Stickstoff. Durch Depositionsexperimente mit (in der Kammer) und ohne (in der Abgasleitung) direkten Plasmaeinfluss konnte der durch Stickstoffeinlass verursachte Scavenger Effekt und die damit verbundene Reduktion der Depositionsrate eindeutig nachgewiesen werden. Die Auswertung der QMS-Daten mit Hilfe der Bayesschen Statistik ermöglichten erstmals die Spezifikation der beteiligten Volumenreaktionen. Die widersprüchlichen Ergebnisse anderer Autoren sind jetzt verständlich, da die ablaufenden Prozesse extrem komplex sind.

**Schlagwörter:**

Plasma-Wand-Wechselwirkung, Kohlenwasserstoffe, amorphe Kohlenwasserstoffschichten, Scavenger Effekt



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>PSI-2 und Diagnostiken</b>	<b>7</b>
2.1	Der Plasmagenerator PSI-2 . . . . .	7
2.2	Massenspektrometrie . . . . .	9
2.2.1	Massenspektrometertypen . . . . .	10
2.2.2	Funktionsweise der Quadrupolmassenspektrometrie . .	11
2.2.3	Identifikation der Kohlenwasserstoffe . . . . .	14
2.3	Spektroskopie . . . . .	17
2.3.1	Verwendete Spektrometertypen . . . . .	17
2.3.2	Spektrallinien-Verbreiterungsmechanismen . . . . .	19
2.3.3	VUV-Absorptionsspektroskopie . . . . .	25
2.4	Reflektometrie . . . . .	32
2.4.1	Theoretische Grundlagen . . . . .	33
2.4.2	Weißlicht-Reflektometrie . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Die Bayessche Wahrscheinlichkeitstheorie</b>	<b>43</b>
3.1	Grundlegendes . . . . .	44
3.1.1	Bedingte Wahrscheinlichkeiten . . . . .	44
3.1.2	Das Bayessche Theorem und Marginalisierung . . . . .	45
3.2	Anwendbarkeit auf QMS-Daten . . . . .	47
3.2.1	Grundzüge des Algorithmus . . . . .	49
3.2.2	Beispiel CH <sub>4</sub> in H <sub>2</sub> -Plasma . . . . .	53
<b>4</b>	<b>Plasmaeinfluss auf Kohlenwasserstoffe</b>	<b>61</b>
4.1	Fragmentierung und Umwandlung von CH <sub>4</sub> . . . . .	62
4.1.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	63
4.1.2	Vergleich zwischen QMS und IR-TDLAS . . . . .	65
4.1.3	Gasanalyse der stabilen Moleküle . . . . .	66
4.1.4	Dichten der Radikale . . . . .	77

4.2	Theoretisches Modell zum Haftverhalten . . . . .	80
4.2.1	Grundlagen . . . . .	80
4.2.2	Ergebnisse . . . . .	82
4.3	CH-Band-Emissions-Untersuchungen . . . . .	85
4.3.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	85
4.3.2	Radiale Profile von $n_e$ und $T_e$ . . . . .	90
4.3.3	Vorbetrachtungen zur CH-Band-Emission . . . . .	92
4.3.4	Abhängigkeit von der Elektronendichte . . . . .	97
4.3.5	Abhängigkeit von der Düsenposition . . . . .	104
4.3.6	Vorspannungsexperimente . . . . .	108
4.3.7	Freie Weglängen von Methan . . . . .	115
4.3.8	Experimente mit beheizbarer Düse . . . . .	118
4.3.9	Suprathermische Elektronen . . . . .	119
4.4	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	121
<b>5</b>	<b>Amorphe Kohlenwasserstoffschichten</b>	<b>125</b>
5.1	Deposition und Erosion . . . . .	127
5.1.1	Hybridisierungszustände von Kohlenstoff . . . . .	128
5.1.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	129
5.1.3	Erosion und Deposition weicher a-C:H-Schichten . . . . .	130
5.2	H <sup>0</sup> -Erosionsmechanismus . . . . .	139
5.3	H <sup>0</sup> -Erosionsmethode . . . . .	140
5.3.1	Theoretische Grundlagen . . . . .	141
5.3.2	Experimentelles und Ergebnisse . . . . .	143
5.4	Spektroskopische Experimente im VUV . . . . .	150
5.4.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	150
5.4.2	Ergebnisse . . . . .	155
5.5	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	166
<b>6</b>	<b>Stickstoffeinfluss auf a-C:H-Schichten</b>	<b>171</b>
6.1	Allgemeines zum Stickstoffeinlass in Plasmen . . . . .	173
6.2	Experimente mit direktem Plasmaein- fluss . . . . .	178
6.2.1	N <sub>2</sub> -Injektion in Argonplasmen . . . . .	179
6.2.2	NH <sub>3</sub> -Injektion in Argonplasmen . . . . .	191
6.2.3	N <sub>2</sub> -Injektion in Wasserstoffplasmen . . . . .	199
6.2.4	Vergleich zwischen unterschiedlichen Plasmen . . . . .	206
6.3	Experimente ohne direkten Plasmaein- fluss . . . . .	211
6.3.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	211



6.3.2	Ergebnisse . . . . .	213
6.4	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	225
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>229</b>
<b>A</b>	<b>Wichtige Daten</b>	<b>233</b>
A.1	Dissoziationsenergien . . . . .	233
A.2	Moleküle . . . . .	234
A.3	Fragmentierungsmuster . . . . .	236
<b>B</b>	<b>Kalibrierung des QMS</b>	<b>239</b>
<b>C</b>	<b>Fehlerquellen der Weißlicht-Reflektometrie</b>	<b>243</b>
C.1	Temperaturabhängigkeit der optischen Parameter . . . . .	244
C.1.1	Substrat . . . . .	244
C.1.2	a-C:H-Schicht . . . . .	246
C.2	Einfallswinkel $\alpha \neq 0$ . . . . .	248
C.3	Kleine Schichtdicken . . . . .	250
C.4	Beschichtung des Beobachtungsfensters . . . . .	252
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>257</b>



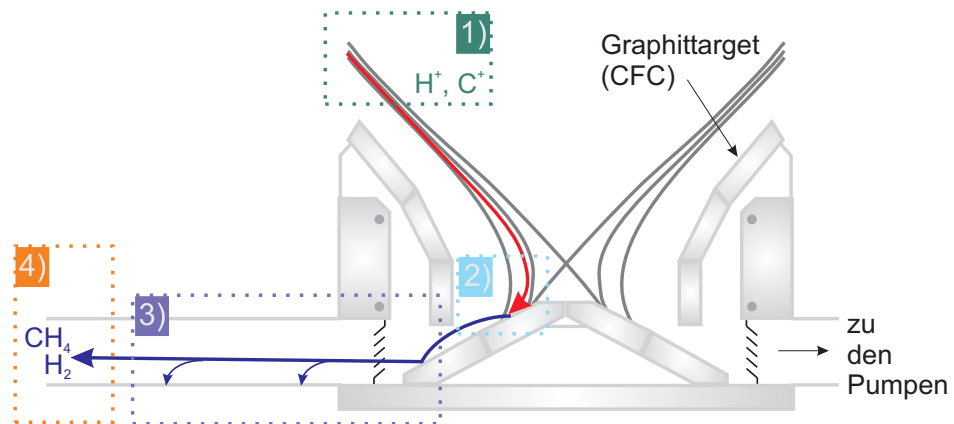
# Kapitel 1

## Einleitung

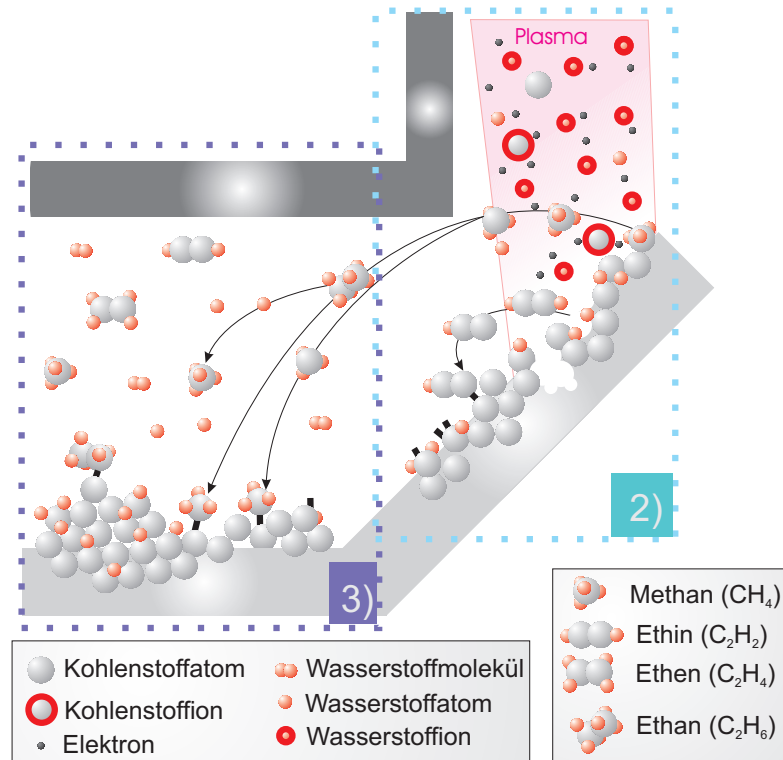
In einer Zeit, in der die hohe Kohlendioxidemission bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe katastrophale Klimaveränderungen bewirkt, muss verstärkt über alternative Möglichkeiten der Energiegewinnung nachgedacht werden. Um zukünftig eine stabile Energieversorgung zu gewährleisten, die unabhängig ist von der territorialen Verteilung der Brennstoffvorkommen, stellt die kontrollierte Kernfusion eine begrüßungswerte Alternativlösung dar. Deshalb wird derzeit an vielen Standorten weltweit intensiv an den mit der Kernfusion zusammenhängenden wissenschaftlichen und technologischen Fragestellungen geforscht.

Es hat sich gezeigt, dass die richtige Auswahl der Materialien für die plazmazugewandten Komponenten für den wirtschaftlichen Dauerbetrieb eines Fusionsreaktors von entscheidender Bedeutung ist. Diese Materialien müssen während des Betriebes hohen Teilchen- und Wärmeflüssen standhalten und sollten die Fusionsrate nicht gravierend beeinträchtigen. Durch physikalische und chemische Prozesse kommt es durch die Plasma-Wand-Wechselwirkung zur Zerstäubung von Wandmaterial, wodurch die freigesetzten Teilchen in das Plasma gelangen können. Die dadurch entstehende Verunreinigung des Randschichtplasmas sorgt zum einen für eine Verdünnung des Fusionsbrennstoffes (Deuterium und Tritium) und somit für eine Verringerung der Fusionsrate. Auf der anderen Seite werden diese Teilchen in der Plasmarandschicht angeregt und ionisiert, so dass sich aufgrund des Energieverlustes durch Linienstrahlung der Plasmarand abkühlt. Die Strahlungsleistung eines Teilchens der Kernladungszahl  $Z$  ist hierbei proportional zu  $Z^{4...5}$  [163].

Bislang sind die einzig denkbaren Materialien, welche eine gute thermische Belastbarkeit und eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzen, Wolfram, Graphit und Kohlenstofffaser-Verbundwerkstoffe (CFC: carbon-fibre composite). Letztere scheinen für den Einsatz an stark belasteten Teilen des Reaktorgefäßes, wie z.B. am so genannten Divertor, einer Anordnung von Prallplatten am Boden



(a) Schematik der Divertorregion (ähnlich zu [119]).



(b) Prozesse auf mikroskopischer Ebene.

Abbildung 1.1: Divertorregion von Fusionsexperimenten mit den ablaufenden Prozessen: 1) Erzeugung von  $H^+$  und  $C^+$  durch Stoßionisation; 2) Bildung, Zersetzung und Fragmentierung von Kohlenwasserstoffen; 3) Redeposition von Kohlenwasserstoffmolekülen mit unterschiedlichen Haftkoeffizienten; 4) Abpumpen von stabilen Spezies (z.B.  $CH_4$ ,  $H_2$ , ...). H steht hier stellvertretend für die Wasserstoffisotope Deuterium (D) und Tritium (T).

des Reaktorgefäßes, besonders geeignet zu sein. Der entscheidende Nachteil dieser Materialien besteht darin, dass es durch physikalische und chemische Zerstäubung zur Bildung vieler Kohlenwasserstoffe kommt, die dann im Randschichtplasma zersetzt werden können. Durch verschiedene Transportmechanismen werden die gebildeten Moleküle und Radikale schrittweise in Richtung des depositionsdominierten inneren Divertors [110] und in plasmaabgewandte Bereiche der Anlage transportiert [118], wo es zur Bildung von amorphen Kohlenwasserstoffschichten (a-C:H-Schichten) kommt. Da in Fusionsanlagen Deuterium und Tritium verwendet werden, ist der Prozess der so genannten Redeposition von a-C:H-Schichten verbunden mit der Kodeposition von Deuterium und Tritium in diesen Schichten. Da Tritium radioaktiv ist, stellt die Kodeposition im Hinblick auf Sicherheitsfragen ein Problem dar, denn durch die Ablagerung tritiumhaltiger Schichten wird u.U. im Fusionsreaktor ein inakzeptables radioaktives Inventar aufgebaut [19].

Zur Veranschaulichung der beschriebenen Prozesse sind die Divertorregion von Fusionsanlagen und die dort ablaufenden Prozesse auf mikroskopischer Ebene in der Abbildung 1.1 detailliert dargestellt und können durch folgende Punkte beschrieben werden: In der Entladungskammer von Fusionsanlagen werden im Außenbereich energiereiche Ladungsaustauschneutrale erzeugt, die mit der ersten Wand auf zwei verschiedene Arten wechselwirken können. Zum einen können sie auf chemischem und zum anderen auf physikalischem Weg die Oberfläche zerstäuben. Hierbei kommt es unter anderem zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff und Kohlenstoff, die durch Stöße mit den Plasmateilchen ionisiert werden können. Diese Ionen und Neutrale können aus der kälteren Plasmarandschicht in die Divertorregion gelangen (siehe Abb. 1.1a Punkt 1). Dort werden durch chemische und physikalische Zerstäubung Kohlenwasserstoffe gebildet (z.B.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ , ...), die durch die Wechselwirkung mit dem Plasma zersetzt bzw. fragmentiert werden (siehe Abb. 1.1a Punkt 2). Hierbei entstehen sowohl Moleküle mit einem hohen Haftkoeffizienten, einem sehr geringen und stabile Moleküle. Je nach Größe des Haftkoeffizienten werden die entsprechenden Moleküle an unterschiedlichen Stellen in der Divertorregion (lokaler Transport) bzw. in den Pumpleitungen deponiert (siehe Abb. 1.1a Punkt 3). Alle stabilen Moleküle (z.B.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , ...), die einen Haftkoeffizienten von Null besitzen, können abgepumpt werden (Punkt 4 in Abb. 1.1a).

Die problematischsten Stellen für die Tritium-Kodeposition sind der Punkt 3. Durch die Zersetzung der entstehenden Kohlenwasserstoffverbindungen werden auch Moleküle mit einem sehr hohen Haftkoeffizienten erzeugt. Diese Moleküle sind meist Radikale, die nach der Anlagerung an eine Oberfläche so genannte „dangling bonds“ (unabgesättigte Bindungen) nach außen besitzen, die leicht durch atomares Tritium abgesättigt werden können.

Die vergleichsweise schlechte Zugänglichkeit und die fehlenden räumlichen und zeitlichen konstanten Bedingungen in Fusionsexperimenten (gepulster Betrieb, Instabilitäten, Disruptionen, ...) erschweren bzw. verhindern die gezielte Untersuchung von Erosionseigenschaften von Kohlenwasserstoffschichten und des Zersetzungsverhaltens von Kohlenwasserstoffen bei Wechselwirkung mit Plasmen. Systematische Analysen können jedoch entweder mit Ionenstrahl- oder Niedertemperatur-Plasmaexperimenten erfolgen, bei denen die Bedingungen in der Divertorregion simulierbar sind. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den bei der Plasma-Wand-Wechselwirkung entstehenden Kohlenwasserstoffverbindungen und deren Zersetzungsverhalten in unterschiedlichen Plasmen. Das Verständnis der Bildung, die Fragmentierung und der Transport von Kohlenwasserstoffen zur Verifikation von existierenden Erosions-/Depositions-Simulationen (z.B. [78, 100]) ist ein wichtiger Punkt in der derzeitigen Fusionsforschung. Nur durch die exakte Modellierung der einzelnen ablaufenden Prozesse bisheriger Fusionsanlagen (z.B. JET) und linearer Plasmasimulatoren ist es möglich, durch Extrapolation die Lebensdauer der einzelnen Komponenten, die Stärke der Verunreinigung des Plasmas und die Problematik der Tritium-Kodeposition abzuschätzen. Die Experimente zum Einfluss von Plasmen auf die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen, die im Zuge der vorliegenden Arbeit am Plasmagenerator PSI-2 durchgeführt wurden, sollen einen Beitrag zur Klärung der Fragestellung der Fragmentierung, Umwandlung und des Transports von Kohlenwasserstoffen leisten.

In Plasmen treffen stets Wasserstoffionen und -atome (gezeigt in der Abbildung 1.1) auf die Oberfläche. Durch die gleichzeitige Wechselwirkung der Oberfläche mit Ionen und atomarem Wasserstoff gibt es einen synergistischen Effekt [121, 122], der für eine Erhöhung der Erosion gegenüber der Summe der Einzelprozesse durch chemische Zerstäubung sorgt [52]. Anhand von Kollektorexperimenten, welche von M. Balden und J. Roth [2] durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, dass nur 50% der emittierten Moleküle in Form von gesättigtem Methan vorliegen und die verbleibenden 50% der erodierten Kohlenstoffatome auf einem Aluminiumkollektor gegenüber des untersuchten Targets gefunden wurden. Dieser Sachverhalt wurde mit Hilfe eines einfachen Modells in der vorliegenden Arbeit verifiziert, wobei das Ziel des Modells darin bestand, Aussagen darüber zu treffen, wieviel der zersetzten Moleküle an der Wand in Form von Schichten deponiert werden.

Bei der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen werden CH-Moleküle gebildet, deren Verteilung im Plasma mit Hilfe der CH-Band-Emission untersucht werden kann. Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde das Zersetzungsverhalten von Kohlenwasserstoffen auch im Hinblick auf die Bildung und die Beeinflussung von CH-Molekülen in Plasmen analysiert, da dies zusätzlich einen

Aufschluss über die Prozesse bei der Fragmentierung gibt.

Es wurde bereits erwähnt, dass es bei der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen zur Bildung gut haftender Kohlenwasserstoffmoleküle kommt, die dann zur Schichtbildung beitragen. Der Wachstumsprozess von a-C:H-Schichten wird jedoch nicht ausschließlich durch die Ablagerung von haftenden Molekülen verursacht, sondern stellt immer ein Wechselspiel zwischen Deposition und Erosion z.B. durch atomaren Wasserstoff dar. In der vorliegenden Arbeit wurde neben dem Wachstumsverhalten von a-C:H-Schichten auch die Abhängigkeit der Depositionsprozesse von der atomaren Wasserstoffflussdichte und der Temperatur der Schichten experimentell untersucht. Die oben angesprochenen Modellierungen sind nur dann möglich, wenn alle Parameter (z.B. Ratenkoeffizienten der ablaufenden Prozesse, die atomare Wasserstoffflussdichte, die Energie der auftreffenden Teilchen, ...), die den Depositions- bzw. Erosionsprozess beeinflussen, bekannt sind.

Experimente haben gezeigt, dass sich in den Schichten ein Deuterium (Tritium) zu Kohlenstoffverhältnis von bis zu 1 ausbilden kann [61]. Dies stellt im Hinblick auf die von der Umweltbehörde festgelegten Grenzwerte für Tritium ein großes Problem dar. Die Entfernung der Schichten ist jedoch mit sehr großem technischen und zeitlichen Aufwand verbunden, so dass die Entwicklung von in situ Techniken zur Entfernung bzw. Vermeidung dieser Schichten ein wichtiger Punkt der derzeitigen Forschungen darstellt. Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur möglichen Ausnutzung eines Effektes („Scavenger Effekt“) zur Verhinderung der Ablagerung von Kohlenwasserstoffen auf den Wänden in der Hauptkammer und den plasmaabgewandten Regionen eines Fusionsreaktors durchgeführt. Die Grundidee bestand darin, dass durch die Injektion bestimmter Moleküle (z.B. Stickstoff) die im Plasma gebildeten Kohlenwasserstoffmoleküle aufgrund von Wechselwirkungsprozessen im Volumen so modifiziert werden, dass dadurch nicht haftende Moleküle erzeugt werden. Diese könnten dann zum Wachstumsprozess nicht mehr beitragen und abgepumpt werden, was das Entstehen von a-C:H-Schichten in plasmaabgewandten Regionen verhindern würde.

In den ersten beiden Kapiteln der vorliegenden Arbeit wird zunächst der lineare Plasmagenerator PSI-2 beschrieben, an dem die experimentellen Untersuchungen zur Analyse der infolge von Plasma-Wand-Wechselwirkung entstehenden Kohlenwasserstoff-Verbindungen stattfanden. Zusätzlich werden die einzelnen Diagnostiken und die Vorgehensweisen bei der Auswertung der Daten, die zur Ermittlung der gewonnenen Ergebnisse notwendig waren, ausführlich erläutert. Im Anschluss daran erfolgt eine ausführliche Vorstellung der Ergebnisse zum Plasmaeinfluss auf Kohlenwasserstoffverbindungen und amorphe Kohlenwasserstoffschichten und zum Einfluss von Stickstoff als Scavengermolekül auf das Wachstum von a-C:H-Schichten.





# Kapitel 2

## Der Plasmagenerator PSI-2 und verwendete Diagnostiken

### 2.1 Der Plasmagenerator PSI-2

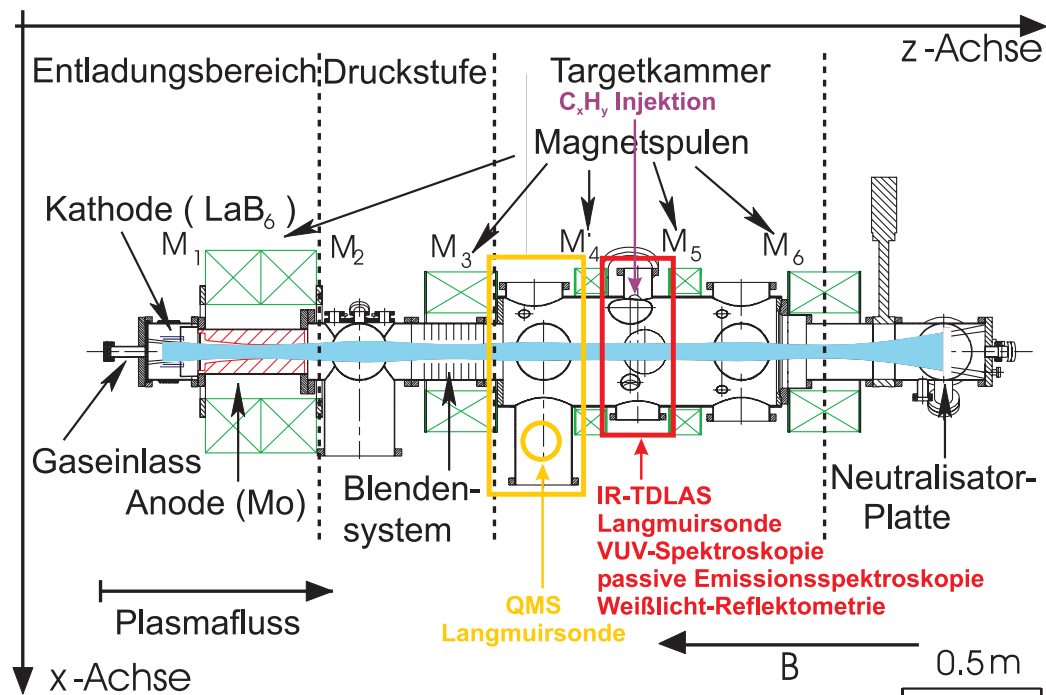


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau des Plasmagenerators PSI-2 (ähnlich zu [83]).

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente erfolgten am linearen Plasmagenerator PSI-2. Der grundsätzliche Aufbau und das Funktionsprinzip des

Vorgängermodells PSI-1 ist bereits 1994 in [4] beschrieben worden. Für den weiterentwickelten Aufbau (PSI-2) wurde die Hauptkammer des Vorgängermodells durch eine größere Targetkammer ersetzt, damit ein besserer Zugang zum Plasma gewährleistet werden konnte. Zwei zusätzliche Magnetfeldspulen erhöhen das Magnetfeld und sorgen neben dem Austausch aller thyristorgesteuerten Netzgeräte durch Schaltnetzwerke für eine verbesserte Stabilität und Homogenität [86, 73]. Der schematische Aufbau des Plasmagenerators PSI-2 sowie die Position der verwendeten Diagnostiken ist in Abbildung 2.1 dargestellt und soll im Folgenden im Hinblick auf das Prinzip der Plasmaerzeugung näher erläutert werden.

Der Plasmagenerator PSI-2 ist eine lineare Anlage mit einer Gesamtlänge von 3 m, deren Herzstück aus einer Lanthanhexaborid ( $\text{LaB}_6$ )–Kathode und einer Molybdän (Mo)–Anode besteht. Hierbei ist die Kathode ein Hohlzylinder und die Anode eine Hohlanode, deren Kontur an das Magnetfeld angepasst ist. Zur Plasmaerzeugung wird die Kathode auf ca.  $1700^\circ\text{C}$  aufgeheizt, um eine ausreichend große Elektronenemission zu gewährleisten. Zwischen der Kathode, durch die der Gaseinlass (Arbeitsgas) erfolgt, und der Anode wird eine Hochstrombogenentladung gezündet, wobei der Entladungsstrom vorgebar ist ( $I_{AK} = 10 \dots 1000 \text{ A}$ ). Im Betrieb wird zur Stabilisierung des Plasmas ein Widerstand von  $< 1\Omega$  in Reihe mit dem Plasma ( $0, 1\Omega - 1\Omega$ ) geschaltet, so dass die Entladungsspannung etwa bei  $U_{dis} \approx 20 \dots 100 \text{ V}$  liegt [158].

Durch die Ionisation des Arbeitsgases wird im Kathoden-Anodenbereich ein stationäres Plasma erzeugt, wobei für eine stabile Entladung im Entladungsbereich ein relativ hoher Neutralgasdruck ( $p_{\text{neutral}} \cong 1 \text{ Pa}$ ) erforderlich ist [81, 123]. Die Anordnung der Entladungsregion erzwingt ein Plasma mit einem Hohlprofil sowohl in der Elektronendichte als auch der -temperatur, wobei der Bereich innerhalb und außerhalb der Feldlinien zwischen Kathode und Anode mittels Diffusion aufgefüllt wird [156].

Das Plasma wird von einem axialen Magnetfeld (6 Magnetfeldspulen) eingeschlossen und strömt nach der Erzeugung mit einer Geschwindigkeit z.B. für Argon von ca.  $400 \text{ m/s}$  [70] entlang der Feldlinien durch die Anode in die Druckstufe und das dahinterliegende Blendensystem, wo ein Großteil des Neutralgases abgepumpt wird. In die so genannte Targetkammer (Hauptexperimentierkammer) gelangt ein stromfreies, quasineutrales Plasma, wobei sich ein Druck des Neutralgases von ca.  $p_{\text{neutral}} \approx 0,01 \text{ Pa}$  je nach Experimentierbedingung (eingestellter Gasfluss des Arbeitsgases) einstellt. Die beschriebene Anordnung, die vorherrschenden Neutralgasdrücke und der damit verbundene Druckgradient sind der Grund, weshalb ein Elektronenstrom entlang der Anlage existiert, der die Ionen beschleunigt. Das Plasma durchläuft die Targetkammer und kann in Folge von Rekombinationsprozessen an der

Neutralisatorplatte abgepumpt werden.

Die Parameter der Plasmen, die in der beschriebenen Anlage realisiert werden, liegen für die Plasmadichte in der Targetkammer im Bereich zwischen  $10^{15} \text{ m}^{-3}$  und  $10^{19} \text{ m}^{-3}$  und können Elektronentemperaturen von bis zu 30 eV erreichen bei Magnetfeldern mit  $B = (0,01 - 0,1) \text{ T}$ . Weitere wichtige Daten wie z.B. typische Frequenzen und Geschwindigkeiten sowie Ionisationsgrade können in [80, 97] nachgelesen werden.

Da in der Targetkammer ein niedriger Neutralgasdruck vorliegt und die Plasmaparameter vergleichbar mit denen eines Randschichtplasmas größerer Fusionsexperimente (divertorähnliche Bedingungen) sind, können am PSI-2 durch den stationären Betrieb nicht nur viele Aspekte der Grundlagen der Plasmaphysik, der Plasma-Wand-Wechselwirkung [38, 87, 21] und Materialphysik unter hohen Teilchen- und Wärmeflüssen besser untersucht werden als z.B. in Tokamaks, sondern auch Tests an neuentwickelten Plasmadiagnostiken [4, 82, 92, 85] durchgeführt werden.

Die Charakterisierung eines Plasmas (Plasmadichte, Elektronentemperatur) erfolgt in der beschriebenen Anlage hauptsächlich durch Langmuirsonden. Die Theorie und die Ermittlung der entsprechenden Parameter soll jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht thematisiert werden, da dies detailliert in [157, 35, 25] nachzulesen ist. Die Form der ermittelten Profile der Plasmaparameter wird in Abschnitt 4.3.2 kurz diskutiert, da dies zum Verständnis der Ergebnisse notwendig ist. Die genauen Funktionsweisen und die theoretischen Grundlagen der einzelnen Hauptdiagnostiken wie die Quadrupolmassenspektroskopie (QMS), die Emissions- und Absorptionsspektroskopie (passive Spektroskopie, VUV-Spektroskopie) und die Weißlicht-Reflektometrie sollen nun in den nächsten Abschnitten genauer erläutert werden.

## 2.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist heutzutage eine der Standarddiagnostiken auf dem Gebiet der Restgasanalyse und der aktiven Prozesskontrolle. Es ist ein sehr leistungsfähiges Hilfsmittel zur Untersuchung der Zusammensetzung eines Gasgemisches, da sie prinzipiell die Identifikation von Bestandteilen einer Gasmischung mit hoher Empfindlichkeit ermöglicht.

Die Ursprünge der Massenspektrometrie reichen bis in das Jahr 1897 zurück. In diesem Jahr hat Joseph John Thomson erstmalig das „Ladung zu Massenverhältnis“ ( $e/m$ ) von „Kathodenstrahl-Teilchen“ (Elektronen) bestimmt. Iwan W. Griffith fasste 1997 zum hundertsten Jahrestag der Messungen des  $e/m$ -Verhältnisses das Lebenswerk von Thomsons folgendermaßen zusammen [44]: „In a remarkable career, Manchester-born Thomson discovered the elec-

tron, revealed the existence of the internal structure of the atom and laid the foundation of mass spectrometry.“

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausführlich mit der Anwendung der Massenspektrometrie als Diagnostikmethode bei der Untersuchung des Zersetzungsverhaltens von Kohlenwasserstoffen, der Oberflächen- und Volumenreaktionen von Kohlenwasserstoffen mit Stickstoff und stickstoffhaltigen Verbindungen und den bei der Plasma-Wand-Wechselwirkung entstehenden Verbindungen in einer linearen Plasmaanlage unter Einfluss der unterschiedlichsten Plasmen ( $H_2$ ,  $D_2$ , Ar, und He) und Plasmabedingungen (unterschiedliche Elektronendichten und -temperaturen).

In den folgenden Abschnitten wird zunächst kurz auf einige unterschiedliche Typen von Massenspektrometern und deren Funktionsweise näher eingegangen, bevor das für diese Arbeit verwendete Quadrupolmassenspektrometer (QMS) ausführlich erläutert wird. Neben der Funktionsweise eines QMS werden auch die Nachteile und die für eine quantitative Analyse notwendige Kalibrierungsmessung von Gasen diskutiert.

### 2.2.1 Massenspektrometertypen

Die allgemeine Arbeitsweise eines jeden Massenspektrometers kann prinzipiell folgendermaßen zusammengefasst werden: Der Totaldruck ist die Summe aller Partialdrücke eines gegebenen Gasgemisches. Zur Ermittlung des Partialdruckes einer bestimmten Gaskomponente muss diese aus dem Gemisch isoliert gemessen werden. Hierzu ist eine vorherige Auftrennung des Gasgemisches erforderlich. Die Auftrennung des Gemisches geschieht entsprechend dem Verhältnis von Masse zu Ladung ( $m/q$ ), da jedes Massenspektrometer eine Ionisationsquelle besitzt. Nach der Ionisation der Gas-Komponenten können sie in dem sich der Ionisationsquelle anschließenden Massenanalysator getrennt und von einem Detektor registriert werden. Je nach experimentellem Einbau eines Massenspektrometers können so die totale Menge, der Partialdruck oder der Fluss der zu untersuchenden Moleküle, Atome oder Ionen gemessen werden [15].

Der Unterschied zwischen den einzelnen Massenspektrometertypen besteht im Prinzip der Massenanalyse. Neben der in dieser Arbeit verwendeten Quadrupolmassenspektrometrie gibt es unter anderem die Sektorfeld- und Flugzeit-Massenspektrometrie sowie Ionenfallen- Massenspektrometer, die völlig unterschiedliche Konzepte für die Untersuchung von Gaszusammensetzungen beinhalten. Der Anwender muss sich je nach Anforderung an die Genauigkeit und die Komplexität des Experimentes für einen Massenspektrometertyp entscheiden, da jede Methode seine Vor- und Nachteile besitzt. Für weiterführende Erläuterungen zu den einzelnen Typen sei auf [15, 45, 107] ver-

wiesen. Da die technischen Vorgaben des Plasmagenerators PSI-2 (Zugänge) und das vorhandene Magnetfeld im Plasmabetrieb die Verwendung anderer Spektromertypen erschwerten, wurde für die vorliegende Arbeit ein Quadrupolmassenspektrometer benutzt.

Neben den verschiedenen Typen gibt es zusätzliche Modifikationen von Typen, bei denen z.B. die Ionisationsquelle spezielle Einstellungen hat. In diesem Fall wird dann von einer anderen Art der Massenspektrometrie gesprochen. Ein Beispiel ist die so genannte „Threshold“- Massenspektrometrie, die den Aufbau eines Quadrupolmassenspektrometers besitzt, jedoch die Ionisationsquelle, d.h. die Energie des ionisierenden Elektronenstrahls, an die entsprechenden Experimentanforderungen angepasst ist. Die Vorteile dieser Art von Massenspektrometrie sollen in Abschnitt 2.2.3 näher erläutert werden.

### 2.2.2 Funktionsweise der Quadrupolmassenspektrometrie

Das für diese Arbeit verwendete Massenspektrometer, welches zur Partialdruckmessung von Komponenten eines Gasgemisches eingesetzt wurde, ist ein lineares Quadrupolmassenspektrometer (QMS) der Firma Pfeiffer. Das Herzstück des Aufbaus eines QMS ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

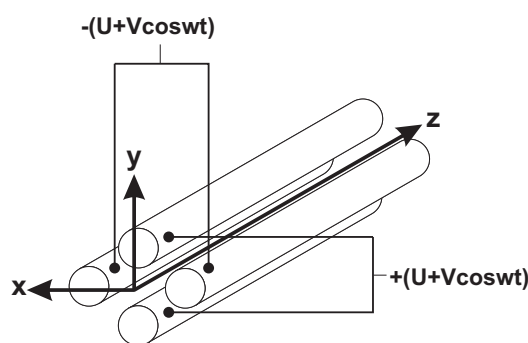


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Stabsystems zur Trennung von Ionen in einem linearen Quadrupol-Massenfilter (ähnlich zu [45, 148]).

Ein QMS ist grundsätzlich ein Ionisationsvakuummeter, allerdings mit einer zusätzlichen Einrichtung, dem Stabsystem, welches die durch Elektronenstoßionisation erzeugten Ionenarten zunächst nach ihrem Masse-Ladungsverhältnis ( $m/q$ ) trennt, bevor sie mit einem Ionendetektor nachgewiesen werden.

Durch ein Blendensystem und ein angelegtes statisches, elektrisches Feld in

der Ionenquelle erfolgt nicht nur eine Richtungs- sondern auch eine Geschwindigkeitsfokussierung der Ionen auf den Eintritt in das Stabsystem [148]. Im Idealfall besteht das Stabsystem eines QMS aus vier hyperbolischen Stabelektroden mit dem Scheitelabstand  $r_0$ . Die Schnittpunkte der vier parallel liegenden Elektroden mit einer Ebene senkrecht zur Zylinderachse bilden ein Quadrat. Die beiden diagonal gegenüberliegenden Elektroden sind elektrisch verbunden und liegen somit auf gleichem Potential (siehe Abbildung 2.2). Während des Betriebes eines QMS wird im Stabsystem ein hochfrequentes Quadrupolfeld aufgebaut, welches sich aus einer hochfrequenten Wechselspannung  $V \cos \omega t$  und einer überlagerten Gleichspannung  $U$  zusammensetzt und an benachbarten Elektroden angelegt wird. Der Begriff „Quadrupol“ leitet sich hierbei vom lateinischen Wort „quattuor“ = vier bzw. „quadrupol“ = Vier-Pol ab.

Werden nun Ionen in das Trennsystem eingeschossen, dann führen sie unter dem Einfluss des Hochfrequenzfeldes Schwingungen senkrecht zur Feldachse aus.

Die Bewegungen der Ionen können durch folgende nicht relativistische Bewegungsgleichungen beschrieben werden [45]:

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{e}{m_i r_0^2} (U + V \cos(\omega t)) x &= 0 \\ \frac{d^2y}{dt^2} - \frac{e}{m_i r_0^2} (U + V \cos(\omega t)) y &= 0. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $e$  die Elementarladung (Ladung der Ionen) und  $m_i$  die Masse des Ions  $i$ . Bei der näheren Betrachtung der Bewegungsgleichungen wird klar, weshalb an das in einem QMS befindliche Stabsystem eine Gleichspannung und eine Wechselspannung zur Massentrennung überlagert werden. Für leichte Ionen nimmt in  $x$ -Richtung die Amplitude der Schwingung zu, wenn die alternierende Spannungskomponente die konstante übersteigt. Dieser Sachverhalt ist für schwere Ionen genau umgekehrt, denn diese werden weniger stark abgelenkt und können den Detektor erreichen. In  $y$ -Richtung bewirkt die konstante Komponente der angelegten Spannung eine zunehmende Defokussierung, woraufhin die schweren Ionen leichter weggefiltert werden als die leichteren. D.h. bei bestimmten Werten von  $U, V, \omega$  und  $r_0$  können nur Ionen mit einem bestimmten Verhältnis von  $m/q$  das Quadrupolfeld passieren, wohingegen alle anderen Ionen von der nächstliegenden Elektrode angezogen und neutralisiert werden. Die Bewegungsgleichungen 2.1 haben die Form der Mathieuschen Differentialgleichungen [24]:

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} + (a_x + 2q_x \cos(2\xi))x = 0 \quad a = a_x = -a_y = \frac{4eU}{m_i \omega^2 r_0^2} \quad (2.4)$$

(2.2) mit

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} + (a_y + 2q_y \cos(2\xi))y = 0 \quad q = q_x = -q_y = \frac{2eV}{m_i \omega^2 r_0^2} \quad (2.5)$$

$$(2.3) \quad \xi = \frac{\omega t}{2}. \quad (2.6)$$

Die Lösung der Mathieschen Gleichungen 2.2 und 2.3 kann im so genannten Stabilitätsdiagramm [45], einer graphischen Darstellung von  $a$  über  $q$ , veranschaulicht werden. Da sich die Lösungen von Gleichung 2.2 und 2.3 nur um den Faktor -1 unterscheiden, gibt es im  $q$ - $a$ -Diagramm überlappende Gebiete, welche den Ionenbahnen entsprechen, die sowohl in  $x$ - als auch in  $y$ -Richtung stabil sind. Mit Stabilität ist in diesem Fall gemeint, dass der

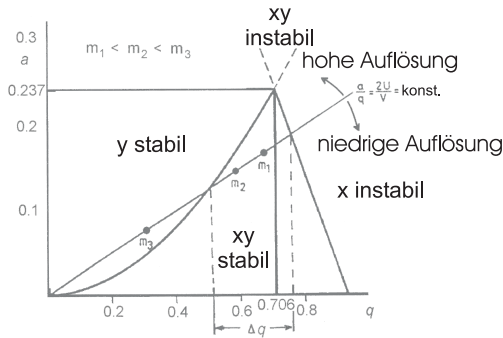


Abbildung 2.3: Detaillierte Darstellung des Stabilitätsdiagramm, welcher für den Normalbetrieb eines QMS verwendet wird [45].

Massenfilter passiert werden kann. Für den Normalbetrieb eines QMS wird der in Abbildung 2.3 dargestellte Ausschnitt aus dem Stabilitätsdiagramm verwendet. Das Verhältnis von  $a/q$  ist unabhängig vom Masse zu Ladungsverhältnisses eines Ions, so dass sich für  $a/q = 2U/V = \text{konst.}$  die in Abbildung 2.3 eingezeichnete Gerade ergibt. Nur Ionenmassen, die sich auf dieser Gerade befinden, können das Quadrupolfeld ungehindert durchlaufen und vom Detektor registriert werden. Eine vollständige Massenregistrierung wird in der Praxis dadurch realisiert, dass die eingezeichnete Gerade abgetastet wird, in dem sowohl die Gleichspannung  $U$  als auch die Wechselspannungsamplitude  $V$  verändert werden, wobei das Verhältnis  $2U/V$  konstant gehalten wird. So ist es möglich, mit einfachen Mitteln eine lineare Massenskala zu erhalten.

Das Auflösungsvermögen eines QMS lässt sich mit Hilfe des Verhältnisses des Gleichspannungsanteils  $U$  zur Hochfrequenzamplitude  $V$  beeinflussen, da hierdurch die Steigung der eingezeichneten Gerade variiert wird. Somit ist eine hohe Auflösung mit geringem Massenbereich bzw. eine geringere Auflösung mit hohem Massenbereich einstellbar.

Die Detektion der im Quadrupolfilter getrennten Ionen erfolgt anschließend in einem Ionendetektor. Das Ionendetektionssystem besteht in den meisten Fällen entweder aus einem Faraday-Kollektor (Faraday-Cup) und/oder einem kontinuierlichen Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEM). Ein Faraday-Kollektor hat den Vorteil einer hohen Langzeitstabilität und einer hohen Temperaturbelastbarkeit. Die auftreffenden Ionen geben ihre Ladung an den Kollektor ab und der daraus resultierende Strom kann mit einem empfindlichen Strom-Spannungswandler gemessen werden. Die Messgrenze eines Faraday-Cups liegt je nach Zeitkonstante ( $t=1\text{s}-100\text{ms}$ ) im Bereich zwischen  $10^{-16}$  A und  $10^{-14}$  A. Der Vorteil eines SEM besteht darin, dass auch kleine Ionenströme aufgrund eines maximalen Verstärkungsverhältnisses von ca.  $10^6$  nahezu instantan detektierbar sind [148].

Das für diese Arbeit verwendete QMS besitzt eine gekoppelte Detektoranordnung mit einem Faraday-Cup und einem SEM, die schnell je nach Anforderung zwischen den Detektortypen hin und her geschaltet werden kann (unterschiedliche Dynamikbereiche).

Aufgrund des Funktionskonzeptes eines Quadrupolmassenspektrometers ist es möglich, eine zu untersuchende Gasmischung in ihre Bestandteile zu zerlegen. Die Nachteile eines QMS bzw. Problematiken, die sich bei der Auswertung von QMS-Daten ergeben, werden im nächsten Abschnitt anhand des Beispiels der Identifikation von Kohlenwasserstoffen diskutiert.

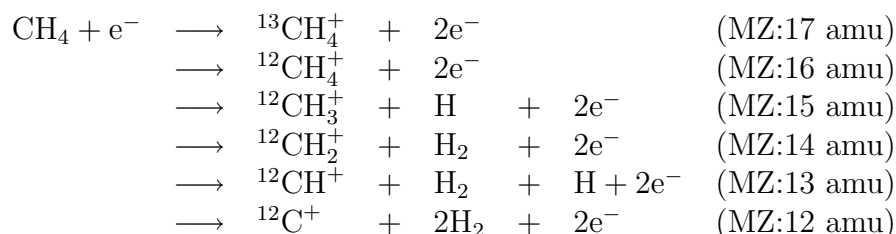
### 2.2.3 Identifikation der Kohlenwasserstoffe

Der Ionisierungsprozess der Neutralen in der Ionenquelle ist der problematischste Teil der Analyse von Gaszusammensetzungen, da die Energie der Stoßelektronen nicht nur die Anzahl, sondern auch die Art der gebildeten Ionen beeinflusst. Die Energie des ionisierenden Elektronenstrahls liegt bei den meisten QMS zwischen 50 eV und 150 eV. Dieser große Energiebereich hat den Vorteil eines hohen Ionisationswirkungsgrades in der Ionenquelle auch für hohe Masse zu Ladungsverhältnisse (Massenzahlen), jedoch verursachen derart hohe Energien ein großes Problem. Die Untersuchung des Zersetzungsverhaltens z.B. von Kohlenwasserstoffen erfordert eine gleichzeitige Beobachtung mehrerer Massenzahlen, was zur Folge hat, dass ein Kompromiss bei der Elektronenenergie eingegangen werden muss. Das Ergebnis dieses Kompromisses ist, neben der Entstehung von einfach und mehrfach positiv geladenen Ionen, auch das Auftreten von Bruchstück- und Rekombinationsionen. Diese Problematik soll am Beispiel von Methan ( $\text{CH}_4$ ) veranschaulicht werden:

Bei Einlass von Methan in die Experimentieranlage finden aufgrund der eingestellten Energie des Elektronenstrahls (150 eV) in der Ionenquelle des an-



geschlossenen QMS folgende Reaktionen statt:



Das Detektionssystem registriert für Methan aufgrund der auftretenden Reaktionen nicht nur eine Signaländerung auf der Massenzahl (MZ) 16 und 17 amu, sondern auch auf 12 bis 15 amu. Das Auftreten derartiger Reaktionsprozesse und die relative Häufigkeit der einzelnen Ionenarten ist jedoch charakteristisch für ein spezielles Molekül bzw. Atom und kann als wichtiges Hilfsmittel zur Identifikation des in die Ionenquelle eingetretenen Teilchens dienen.

Das Auftreten von Bruchstückionen und das sich daraus ergebene Fragmentierungsmuster bzw. Zerfallsmuster wird als „cracking pattern“ eines Ausgangsteilchens bezeichnet. Das Zerfallsmuster ist für einige Kohlenwasserstoffmoleküle in Abbildung 2.4 graphisch zusammengefasst. Abbildung 2.4

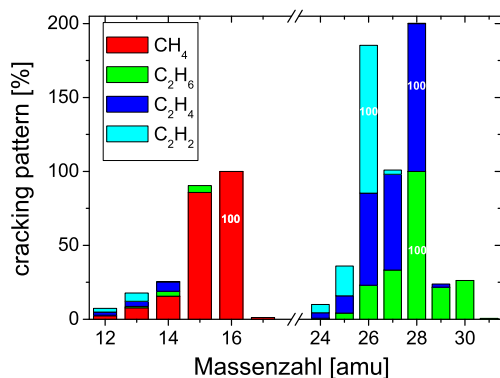
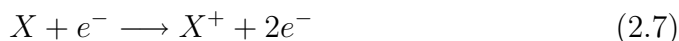


Abbildung 2.4: Fragmentierungsmuster von Methan (CH<sub>4</sub>), Ethan (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), Ethen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) und Ethin (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) [138]. Die Massenzahl mit der höchsten Signaländerung wird zu 100% gesetzt und die Signaländerungen aller anderen Massenzahlen werden auf den Maximalwert bezogen.

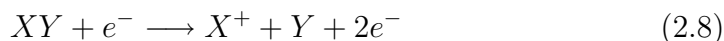
zeigt deutlich, dass es bei Vorhandensein von verschiedenen Kohlenwasserstoffen (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) zu Signaländerungen auf den gleichen Massenzahlen kommen kann. Eine eindeutige Zuordnung der Massenzahlen bei Anwesenheit aller aufgeführten C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> in einer Messung zu einem bestimmten Molekül ist somit nicht trivial. Der Abbildung kann weiterhin entnommen werden, dass z.B. nur Methan auf der Massenzahl 16 amu eine Signaländerung auslöst. Ähnlich ist es mit Ethan auf der Massenzahl 30 amu. Eine genaue Identifikation der in der Experimentieranlage vorhandenen Kohlenwasserstoffe ist

möglich, wenn die Differenzsignale (Differenz zwischen verändertem Signal durch Gaseinlass oder chemische Prozesse und dem Untergrundsignal) im Rahmen einer Matrixinversionsrechnung näher untersucht werden. Auf die Auswertung von QMS-Daten unter Experimentierbedingungen und die damit verbundenen Schwierigkeiten wird in Kapitel 3 ausführlich eingegangen.

Das Problem der Fragmentierungsmusterbildung kann gelöst werden, wenn die so genannte „Threshold“-Massenspektrometrie (ITMS) angewendet wird. Prinzipiell entsteht das oben angesprochene Fragmentierungsmuster auf der Basis von zwei Potentialen, zum einem dem Ionisationspotential (IP) und zum anderen dem Dissoziations-Ionisationspotential (AP) [54]. Das Ionisationspotential ist die Elektronenenergie, die benötigt wird, um ein  $X^+$ -Ion aus einem Neutralen zu bilden.



Das Dissoziations-Ionisations-Potential ist die Elektronenenergie, die benötigt wird, um ein  $X^+$ -Ion durch Dissoziation aus einem X-tragenden Molekül XY zu erhalten.



Es gilt:

$$IP < AP \quad (2.9)$$

Das Prinzip der „Threshold“-Massenspektrometrie basiert auf der Kenntnis von 2.9, denn aufgrund dieser Relation ist es möglich, X in der Anwesenheit von XY zu ionisieren, wenn die Energie des Elektronenstrahls in der Ionenquelle höher als IP aber kleiner als AP ist ( $\Rightarrow$ Schwellenpotential). Diese Technik erfordert jedoch eine genaue Kenntnis der Unsicherheit des massenspektrometrischen Schwellenpotentials. Bei einer Gasmischung mit unbekannter Zusammensetzung ist die „Threshold“-Massenspektrometrie eher unpraktikabel, denn nicht für alle Moleküle und Gase sind die IPs und APs exakt bekannt. Außerdem ist die Signalintensität bei der ITMS viel kleiner als bei gewöhnlicher QMS und die Messzeit verlängert sich stark, da im Wesentlichen zwei Dimensionen (aufgespannt durch die Elektronenenergie und die Masse) und nicht mehr nur eine gemessen werden müssen. Eine Untersuchung schneller Reaktionen ist demnach schwer möglich, wodurch mit dieser Technik die Dynamik der Datenerfassung etwas verloren geht. Aufgrund der eben aufgeführten Nachteile und einer höheren unteren Nachweisgrenze (ca. ein Faktor 100 höher als bei gewöhnlicher QMS) wurde in der vorliegenden Arbeit auf die Anwendung dieser Technik verzichtet.

An dieser Stelle sei noch zu erwähnen, dass aufgrund des Einbaus der verwen-

deten Quadrupolmassenspektrometer am Plasmagenerator PSI-2 ausschließlich stabile Neutrale detektiert werden können, da Radikale und Ionen vor Erreichen der Ionenquelle aufgrund ihrer hohen Haftkoeffizienten an den Gefäßwänden und Leitungen der Anlage haften bleiben.

## 2.3 Spektroskopie

Die Beobachtung von Fluoreszenz- (Emissions-) und Absorptionsspektren von Atomen und Molekülen gehört zu den technisch einfachsten und verbreitetsten Methoden der Spektroskopie. Neben chemischen Aussagen über die Zusammensetzung eines Gasgemisches und anderen Medien (Plasmen) können aus der Position einer Spektrallinie oder Banden, ihrer Form und Breite auch physikalische Eigenschaften des zu untersuchenden Systems entnommen werden. Ein Maß für die Breite stellt hierbei die so genannte Halbwertsbreite (FWHM: full width at half maximum) einer Linie dar, welche definiert ist, als die Frequenz- bzw. Wellenlängenbreite zwischen den Werten, bei denen die Spektrallinie den halben Maximalwert annimmt. In der Spektroskopie (Emissions- oder Absorptionsspektroskopie) ist das Kernstück des experimentellen Aufbaus der Spektralapparat (Spektrometer), dessen geometrische Bedingungen das Auflösungsvermögen und somit die Halbwertsbreite einer Linie entscheidend beeinflusst.

Im Folgenden werden nun zunächst kurz der Aufbau und das Auflösungsvermögen eines Spektrometers beschrieben bzw. hergeleitet und die verschiedenen Spektrallinien-Verbreiterungsmechanismen diskutiert. Anschließend wird auf die VUV-Spektroskopie, die eine wichtige Diagnostik in der vorliegenden Arbeit darstellte, und deren theoretische Hintergründe ausführlich eingegangen.

### 2.3.1 Verwendete Spektrometertypen

Die wohl bekanntesten Spektrometernaufbau-Konzepte sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Das Spektrometer vom Typ Czerny-Turner kam in der vorliegenden Arbeit bei den CH-Band-Untersuchungen und der Monochromator nach Seya-Namioka bei der Vakuum-Ultraviolett-Absorptionsspektroskopie zur Anwendung.

Prinzipiell funktioniert ein Gitterspektrometer vom Typ Czerny-Turner folgendermaßen: Das zu untersuchende Licht wird mit Hilfe von anderen optischen Komponenten (Linsen, optische Fasern, ...) auf den Eintrittsspalt abgebildet (fokussiert), so dass der sphärische Spiegel, der sich im Abstand seiner Brennweite vom Eintrittsspalt befindet, vollständig ausgeleuchtet wird.

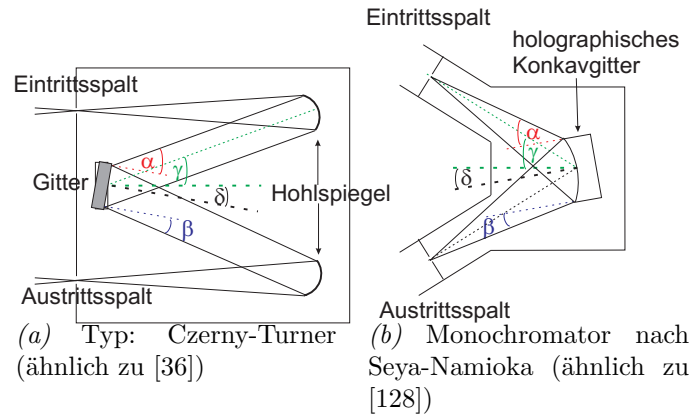


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau, der für die experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit verwendeten Gitterspektrographen.

Diese Spiegelanordnung hat zwei Vorteile, zum einen wird der durch den Spiegel erzeugte parallele Strahl unter einem Winkel  $\alpha$  zur Normalenrichtung auf das Gitter gelenkt, der dort eine Zerlegung in seine spektralen Bestandteile erfährt [128].

Nach dem Huygenschen Prinzip gehen von zwei benachbarten Gitterritzen, die sich in einem Abstand  $g$  (Gitterkonstante: Abstand zweier Gitterfurchen) befinden, so genannte Elementarwellen oder Kugelwellen aus, die im Raum miteinander wechselwirken können. Hierbei ist die Photon-Photon-Wechselwirkung extrem klein und im Allgemeinen nicht nachweisbar. Zum Tragen kommt an dieser Stelle, dass die Partialwellen eines einzelnen Photons sich jedoch überlagern können. Neben der Auslöschung, welche unter der Bedingung:

$$\Delta = g \cdot \sin \alpha - g \cdot \sin \beta = m \cdot \frac{\lambda}{2} \quad \text{mit} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.10)$$

stattfindet, kann es bei der Interferenz auch zu einer additiven Überlagerung (konstruktive Interferenz am Austrittsspalt) kommen, welche durch folgende Bedingung gegeben ist:

$$\Delta = g \cdot \sin \alpha - g \cdot \sin \beta = m \cdot \lambda \quad (2.11)$$

hierbei ist  $m$  die Beugungsordnung,  $\alpha = \gamma + \delta$  und  $\beta = \gamma - \delta$  die Winkel der ein- und austretenden Strahlen mit der Gitternormalen,  $\lambda$  die betrachtete Wellenlänge,  $\delta$  der Drehwinkel und  $2\gamma$  der Winkel zwischen Eintritts- und Austrittsspalt. Der Winkel  $\gamma$  ist somit eine vom Spektrometer vorgegebene feste Größe.

Die Reflektionsbedingung eines Gitters ist demnach gegeben durch:

$$\begin{aligned} m \cdot \lambda &= g \cdot (\sin \alpha - \sin \beta) \\ &= 2 \cdot g \cdot \cos \gamma \cdot \sin \delta. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Der spektral zerlegte Lichtstrahl fällt auf einen zweiten Spiegel und wird auf den Austrittspalt oder einen CCD-Chip fokussiert. Der zweite Vorteil dieser Anordnung besteht demnach darin, dass sich durch die Doppelanordnung der Parabolspiegel die Komafehler beider Spiegel kompensieren.

Abbildung 2.5b zeigt den Aufbau eines Gitterspektrometers nach Seya-Namioka auf der Grundlage eines holographischen Konkavgitters. Die für ein konkaves Gitter erforderlichen Abbildungseigenschaften werden durch den Rowlandkreis definiert [128, 126]. Die optische Eigenschaft des Rowlandkreises besagt, dass wenn der Eintrittspalt eines derartigen Spektrometers auf dem Kreis liegt, dann wird auch das in seine spektralen Bestandteile zerlegte Licht (divergierendes Spektrum) bei festem Gitter wieder auf den Rowlandkreis abgebildet. In den meisten Fällen wird nicht das Gitter festgehalten, sondern der Eintritts- und der Austrittspalt fest zueinander angeordnet und das Gitter gedreht. Die Schwierigkeit dieses Spektrometertyps liegt darin, dass der Gitterhersteller den angegebenen Winkel zwischen Eintritts- und Austrittspalt sehr präzise einhalten muss, um die unvermeidliche Defokussierung zu minimieren. Eine weitere Besonderheit eines Gitters für diese Anordnung ist, dass der Durchmesser des Rowlandkreises dem Krümmungsradius des Gitters entsprechen muss.

### 2.3.2 Spektrallinien-Verbreiterungsmechanismen

Die sich bei spektroskopischen Untersuchungen ergebenden Spektren werden in ihrer Form und in der Breite der Spektrallinien durch das Auflösungsvermögen des verwendeten Gitters, des zur Aufnahme benutzten Spektrometers und aufgrund weiterer Linienverbreiterungseffekte entscheidend beeinflusst. Das Auflösungsvermögen  $A$  eines Gitters ist ein Maß für die Fähigkeit, zwei eng benachbarte Spektrallinien trennen zu können. Nach dem Rayleigh-Kriterium ist das genau dann der Fall, wenn das Hauptmaximum der einen Linie im ersten Minimum der zweiten Linie liegt [128]. Allgemein wird das Auflösungsvermögen folgendermaßen ausgedrückt:

$$A = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}. \quad (2.13)$$

Hierbei ist  $\lambda$  die mittlere Wellenlänge und  $\Delta\lambda$  die Differenz aus gerade noch trennbaren Linien. Das maximale Auflösungsvermögen eines Spektrometers

lässt sich auch in folgender Art und Weise zusammenfassen [128, 49]:

$$A = a \cdot D \quad (2.14)$$

$$= N \cdot m. \quad (2.15)$$

Dabei ist  $D$  die Winkeldispersion,  $a$  die Breite der begrenzenden Öffnung,  $N$  die effektive ausgeleuchtete Strichzahl und  $m$  die Beugungsordnung.

Dieses maximale Auflösungsvermögen, welches durch Gleichung 2.15 gegeben ist, wird ausschließlich durch die Parameter (Strichzahl, Abmaße) des verwendeten Gitters bestimmt und kann durch verschiedene Linienverbreiterungseffekte beeinflusst werden. Zu diesen Effekten gehören z.B. die folgenden:

1. natürliche Verbreiterung
2. Dopplerverbreiterung
3. Apparateverbreiterung

Neben den aufgeführten Verbreiterungseffekten gibt es noch weitere, wie z.B. die Druckverbreiterung, die jedoch für die Experimente der vorliegenden Arbeit (siehe Abschnitt 2.1) eher eine untergeordnete Rolle spielen und aus diesem Grund vernachlässigt werden.

Es gibt verschiedene physikalische Mechanismen, die die Position einer Linie, ihre Breite und Form bestimmen, wobei die untere Grenze durch die natürliche Linienbreite  $\Delta\nu_{nL}$  gegeben ist. Im Idealfall wird davon ausgegangen, dass das zu untersuchende Teilchen ein im freien Raum ruhendes ist, dessen Linienbreite (in Resonanz) ausschließlich durch die endliche Lebensdauer  $\tau$  eines angeregten Zustandes begrenzt wird [96]. Phänomenologisch kann die durch die endliche Lebensdauer angeregter Energiezustände eines strahlungsfähigen Systems verursachte natürliche Linienbreite mit Hilfe der Heisenbergschen Unschärferelation erklärt werden. Durch die Unschärferelation wird die Lebensdauer eines Zustandes mit der Unschärfe seiner Energie verknüpft [50]. Im unwahrscheinlichen Fall hat der Zustand  $n$  nur dann eine exakt definierte Energie, wenn die Lebensdauer dieses Zustandes unendlich groß ist. Da dieser Fall nicht realistisch ist, sind alle Energieniveaus zu einem gewissen Grad auf der Energieskala verschmiert (keine scharf definierten Übergangsfrequenzen), woraus sich die natürliche Breite einer Spektrallinie ableiten lässt. Dieser Linienverbreiterungseffekt hat gegenüber den anderen die geringste Auswirkung auf die effektive Breite einer Spektrallinie und kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden.

Bei der natürlichen Linienverbreiterung wurde von einem ruhenden Teilchen ausgegangen was jedoch in der Praxis fast niemals der Fall ist. In Gasen oder Plasmen sind Teilchen einer thermischen Bewegung unterworfen, wobei die atomaren und molekularen Geschwindigkeiten durch eine Maxwell-Verteilung (nach dem Maxwell-Boltzmann-Gesetz) beschrieben werden können. Werden

die zu untersuchenden Teilchen aus einer bestimmten Richtung (z.B.  $z$ -Achse) beobachtet, dann strahlen sie infolge des Doppler-Effektes mit unterschiedlichen Frequenzen bzw. Wellenlängen gegenüber einem ruhenden System. Bewegt sich z.B. ein Teilchen auf den Beobachter zu ( $v_z > 0$ ), so detektiert dieser eine Blauverschiebung der Frequenz des vom Teilchen ausgesendeten Photons ( $\nu > \nu_0$ ) im Vergleich zur Frequenz eines Photons, welches von einem ruhenden Teilchen  $\nu_0$  emittiert werden würde. Es kann leicht nachgewiesen werden, dass die Wellenlängen emittierter Photonen eines Atoms, das sich z.B. auf den Beobachter zu bewegt ( $v_z > 0$ ), eine Blauverschiebung im Bezug auf das ruhende Atom  $\nu_0$  erfahren. Diese Verschiebungen erzeugen eine Verbreiterung der Spektrallinie, die sich als Projektion der Maxwell-Verteilung in die  $z$ -Richtung auffassen lässt. Die Betrachtung der Wahrscheinlichkeit  $f(v_z)$ , ein Teilchen im Intervall  $v$  bis  $v + dv$  zu finden, ergibt:

$$f_D(v_z)dv = \frac{1}{\sqrt{\pi}v_{th}} \cdot \exp\left(-\left(\frac{v_z}{v_{th}}\right)^2\right) dv \quad (2.16)$$

mit der thermischen Geschwindigkeit des Teilchens  $v_{th} = \sqrt{2k_B T/m}$ . Für die gesamte auf 1 normierte Intensität der Spektrallinie ergibt sich ein gaußförmiges Profil,

$$I(\Delta\nu)d\nu = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \cdot \frac{c}{\nu_0} \cdot \exp\left(-\frac{m(c\Delta\nu/\nu_0)^2}{2k_B T}\right) d\nu = \frac{e^{\left(-\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_D}\right)^2}}{\Delta\nu_D \cdot \sqrt{\pi}} d\nu \quad (2.17)$$

mit  $\Delta\nu_D = \nu_0(2k_B T/m)^{1/2}/c = \nu_0 \cdot v_{th}/c$ . Für kleine Frequenzabstände ( $\Delta\nu/\nu \ll 1$ ) ergibt sich wegen  $\nu = c/\lambda$ , dass auch die Intensität als Funktion der Wellenlänge einem Gaußprofil entspricht. Zur Auswertung von Spektrallinien genügt in erster Näherung die Bestimmung der Halbwertsbreite des Linienprofils. Aus Gleichung 2.17 ergibt sich unter der Annahme, dass die Halbwertsbreite  $\Delta\lambda_{1/2}$  einer Spektrallinie durch die Dopplerbreite  $\Delta\lambda_D$  beeinflusst wird:  $\Delta\lambda_{1/2}/\lambda_0$ :

$$\Delta\lambda_D/\lambda_0 \approx \Delta\lambda_{1/2}/\lambda_0 \approx \Delta\nu_{1/2}/\nu_0 = 2\sqrt{\frac{2k_B T}{mc^2} \ln 2} = 7,71 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{T[eV]}{m[\text{amu}]}}. \quad (2.18)$$

Dabei stellt  $m$  die Masse des untersuchten Teilchens dar.

Die beiden bisher angesprochenen Verbreiterungsmechanismen treten bei nahezu allen spektroskopischen Untersuchungen von Emissions- oder Absorptionslinien auf und spielen im Vergleich zu dem im Folgenden zu diskutierenden Verbreiterungsmechanismus eher eine untergeordnete bzw. zu vernachlässigende Rolle.

Je nach Bauart und der damit verbundenen Funktionsweise des für die Beobachtungen verwendeten Spektrometers und den bei den Messungen am Spektrometer eingestellten Parametern (Größe des Eintritts- und des Austrittsspalt) ergibt sich die so genannte Apparateverbreiterung, die die Form und die Breite einer Spektrallinie entscheidend beeinflusst. Die Apparateverbreiterung ist demnach der Verbreiterungseffekt, der durch das Spektrometer selbst verursacht wird. Da im Folgenden nicht auf alle Spektrometertypen ausführlich eingegangen werden kann und die Apparateverbreiterung für die Auswertung der in dieser Arbeit gemessenen Spektren im vakuum-ultraviolett Spektralbereich eine große Bedeutung hat, wird sie anhand des für die VUV-Spektroskopie verwendeten Monochromators nach Seya-Namioka hergeleitet.

Zum besseren Verständnis der folgenden Ausführungen müssen zunächst die theoretischen Grundlagen der Funktionsweise des Spektrometers etwas genauer betrachtet werden. Hierzu ist in Abbildung 2.6 der Strahlverlauf für verschiedene Drehungen des Gitters graphisch dargestellt.

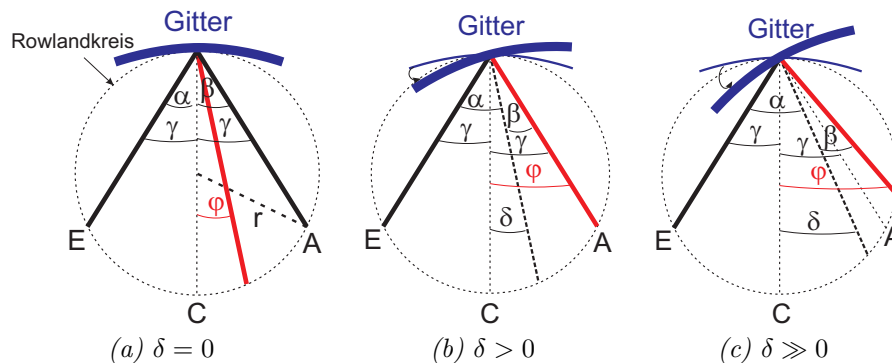


Abbildung 2.6: Graphische Darstellung des Strahlenganges für die so genannte „central image“-Stellung ( $\delta = 0$ ) und für zwei weitere Stellungen des Gitters eines Monochromators nach Seya-Namioka [33]. Eingezeichnet sind alle relevanten Winkel wie z.B. Eintrittswinkel  $\alpha$  und Austrittswinkel  $\beta$  des betrachteten Strahles. Exakterweise würde sich der eingezeichnete Kreis mit dem Gitter mitbewegen, was je nach Größe der Drehung zu Defokussierungseffekten am Austrittsspalt führen würde. Zur besseren Veranschaulichung der kleinen Winkeländerungen wurden diese etwas größer dargestellt und auf eine Mitbewegung des Kreises verzichtet [125].

Wie bereits eingangs angesprochen wurde, liegen der Eintritts (E)- und der Austrittsspalt (A) fest auf dem Umfang eines Kreises vom Radius  $r = R/2$ , wobei  $R$  der Krümmungsradius des verwendeten Gitters ist. Durch ein gekrümmtes Gitter, dessen Mittelpunkt ebenfalls auf dem beschriebenen Kreis liegt, wird aufgrund der Eigenschaft des dadurch gebildeten Rowlandkrei-



ses ( $R = 2f$ , wobei  $f$  die Brennweite des Gitters ist) der Eintrittsspalt im Verhältnis 1:1 auf die Umgebung des Austrittsspalt abgebildet. Die beiden Spalte stehen in einem festen Winkel im Bezug auf die Gitternormale zueinander, der durch  $2\gamma$  ( $\hat{=} 64^\circ$  für das verwendete Spektrometer) in Abbildung 2.6 gekennzeichnet ist. Die Abbildung 2.6a zeigt die so genannte „central image“-Stellung, da hierbei der Drehwinkel  $\delta = 0$  beträgt und die Gitternormale auf den Punkt C weist. In dieser Stellung wird Licht der Wellenlänge  $\lambda = 0$  nm vom Eintritts- auf den Austrittsspalt abgebildet. Licht anderer Wellenlängen mit  $\lambda > 0$  nm wird hingegen auf eine Position innerhalb des Bogens CA reflektiert. Hierbei beträgt der entsprechende Winkel (von C aus gezählt)  $\varphi = \varphi(\delta = 0)$ , welcher beispielhaft Abbildung 2.6a zu entnehmen ist. Wird das Gitter nun um einen Winkel  $\delta$  entgegen dem Uhrzeigersinn gedreht, so wandert der Bildpunkt einer beliebigen Wellenlänge des Lichtes auf den Austrittsspalt zu und erreicht ihn für  $\varphi = \gamma$ . Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.6b dargestellt, wobei sich der entsprechende Drehwinkel  $\delta = \delta_{\text{exc}}$  aus  $\varphi(\delta_{\text{exc}}) = \gamma$  berechnen lässt. Wird nun das Gitter weitergedreht auf  $\delta > \delta_{\text{exc}}$  (siehe Abbildung 2.6c), dann liegt der Bildpunkt der zuvor betrachteten Wellenlänge jenseits des Austrittsspalt.

Zur Herleitung der Apparatebreite ist es nun notwendig die Bedingung für konstruktive Interferenz am Austrittsspalt, die in Gleichung 2.12 bereits gezeigt wurde, näher zu betrachten. Im Falle eines Seya-Namioka-Spektrometers gelten folgende Zusammenhänge zwischen den einzelnen Winkeln (siehe Abbildung 2.6):

$$\alpha = \gamma + \delta \quad \text{und} \quad \varphi = \delta + \beta. \quad (2.19)$$

Wird nun Gleichung 2.12 nach  $\beta$  umgestellt und die Beziehungen 2.19 eingesetzt, dann ergibt sich die gesuchte Beziehung für den Winkel des Ausgangsstrahles  $\varphi$ :

$$\varphi = \delta + \arcsin \left( \sin(\gamma + \delta) - \frac{m \cdot \lambda}{g} \right). \quad (2.20)$$

Für die spätere Bestimmung der Apparatebreite ist der Fall interessant, wenn der Austrittsstrahl genau auf den Austrittsspalt auftrifft (siehe Abbildung 2.6b), da hierfür  $\beta = \gamma - \delta$  und somit die Bedingung 2.12 für konstruktive Interferenz gegeben ist. Unter Berücksichtigung von Gleichung 2.12 lässt sich der gesuchte Winkel  $\delta_{\text{exc}}$  durch Umstellung der Gleichung direkt berechnen, da folgendes gilt:

$$\delta_{\text{exc}} = \arcsin \left( \frac{m \cdot \lambda}{2 \cdot g \cdot \cos \gamma} \right). \quad (2.21)$$

Mit Hilfe der Gleichung 2.12 kann die reziproke lineare Dispersion in der Nähe von  $\delta = \delta_{exc}$  berechnet werden:

$$\frac{d\lambda}{d\delta} = \frac{2 \cdot g}{m} \cdot \cos \gamma \cos \delta = \lambda \cdot \cot \delta. \quad (2.22)$$

Die Auflösung eines Spektrometers und die damit verbundene Apparatebreite wird neben der Strichzahl des Gitters (Gitterkonstante) durch zwei wesentliche Faktoren limitiert, nämlich durch die Breite des Eingangs- und des Austrittsspalt. Die Breiten sorgen hierbei für eine Beeinflussung der Winkel  $\alpha$  und  $\beta$ , so dass sich mit Hilfe der Faltung (hier Gaußsche Fehlerfortpflanzung) beider begrenzender Faktoren die Apparatebreite berechnen lässt. Die Limitierung der Auflösung durch die Eintrittsspaltbreite  $s_E$  kann durch Ableitung der Gleichung 2.12 nach  $\alpha$  wie folgt berechnet werden:

$$d\lambda_{s_E} = \frac{g}{m} \cdot \cos(\alpha) d\alpha \quad (2.23)$$

$$= \frac{g}{m} \cdot \cos(\gamma + \delta_{exc}) \cdot \frac{s_E}{r_E}. \quad (2.24)$$

Hierbei wurde in Gleichung 2.24 der Zusammenhang 2.19 für  $\alpha$  eingesetzt. Die Winkelunschärfe  $d\alpha$  kann bei Annahme einer kleinen Änderung mit Hilfe des Verhältnisses aus Eintrittsspaltbreite  $s_E$  und Abstand  $r_E$  (vom Hersteller angegebene Fokallänge) zwischen Eintrittsspalt und Gittermitte ausgedrückt werden, da dies auf einer geometrischen Betrachtung basiert. Die Austrittsspaltlimitierung der Auflösung ergibt sich durch die Ableitung der Gleichung 2.12 nach  $\beta$ :

$$d\lambda_{s_A} = \frac{g}{m} \cdot \cos(\beta) d\beta \quad (2.25)$$

$$= \frac{g}{m} \cdot \cos(\varphi - \delta_{exc}) \cdot \frac{s_A}{r_A}. \quad (2.26)$$

Der Winkel  $\beta$  wurde in Gleichung 2.26 durch 2.19 ersetzt und die Winkelunschärfe  $d\beta$  analog zu  $d\alpha$  durch eine geometrische Beziehung, die die Breite des Austrittsspalt  $s_A$  und den Abstand  $r_A$  zwischen Gittermitte und Austrittsspalt berücksichtigt, ausgedrückt. Da im hier betrachteten Fall der Austrittsstrahl genau auf den Austrittsspalt auftrifft, kann  $\varphi$  entweder mit Hilfe von Gleichung 2.20 berechnet werden oder ist durch  $\gamma$  ersetzbar.

Die Apparatebreite  $\Delta\lambda_A$  ergibt sich wie oben bereits angesprochen durch folgende Gleichung:

$$\Delta\lambda_A = \sqrt{d\lambda_{s_E}^2 + d\lambda_{s_A}^2} \quad (2.27)$$

$$= \frac{g}{m \cdot r_{fl}} \cdot \sqrt{\cos^2(\gamma + \delta) \cdot s_E^2 + \cos^2(\gamma - \delta) \cdot s_A^2}, \quad (2.28)$$

wobei aufgrund der Voraussetzung, dass beide Spalte auf einem Kreis liegen und einen festen Winkel mit der Gitternormalen in „central image“-Stellung einschließen, für die Abstände gilt  $r_E = r_A = r_{fl}$  ( $r_{fl}$ : Fokallänge). In den folgenden Ausführungen zur Funktionsweise der VUV-Spektroskopie und der damit verbundenen Auswertung der aufgenommenen experimentellen Daten ist Gleichung 2.28 für die Apparatebreite der entscheidende Zusammenhang zwischen den Parametern des Spektrometers.

### 2.3.3 VUV-Absorptionsspektroskopie

Die Vakuum-Ultraviolett-Absorptionsspektroskopie beruht auf der Grundlage, dass Atome bzw. Moleküle, die sich im Grundzustand befinden, mit Hilfe einer entsprechenden Lichtquelle im Vakuum-Ultravioletten Spektralbereich angeregt werden [126, 125]. Die eingestrahelte Lichtintensität der Quelle wird durch den absorbierten Anteil verringert, der abhängig ist von der Konzentration bzw. Dichte der absorbierenden Substanz bzw. Teilchen. Die verringerte Intensität kann mit Hilfe des Bouguer-Lambert-Gesetzes folgendermaßen ausgedrückt werden [128]:

$$dI(\nu, x) = -\alpha(\nu)I(\nu, 0)dx \quad (2.29)$$

Hierbei ist  $dI(\nu, x)$  die Schwächung des Lichtstromes nach der durchlaufenen Strecke (Schichtdicke)  $dx$ ,  $\alpha(\nu)$  der Absorptions- bzw. Extinktionskoeffizient und  $I(\nu, 0)$  die eingestrahelte Lichtintensität. Durch Integration von Gleichung 2.29 ergibt sich das Absorptionsgesetz in allgemeiner Form:

$$I(\nu, x) = I(\nu, 0) \cdot e^{-\alpha(\nu) \cdot x}. \quad (2.30)$$

Der Absorptionskoeffizient  $\alpha(\nu)$  geht aus der Ratengleichung für die Besetzungsdichte der atomaren Niveaus ( $n_1$  und  $n_2$ ) hervor [34]:

$$\frac{dn_1}{dt} = A_{21}n_2 + B_{21}\bar{u}n_2 - B_{12}\bar{u}n_1, \quad (2.31)$$

wobei  $\bar{u}$  die Energiedichte pro Volumen- und Frequenzeinheit darstellt und  $A_{21}$ ,  $B_{21}$  und  $B_{12}$  die Einsteinkoeffizienten für spontane Emission (Einstein-A-Koeffizient) bzw. für stimulierte Strahlungsprozesse (Einstein-B-Koeffizienten) sind [96]. Bei allen weiteren Betrachtungen werden ausschließlich Prozesse betrachtet, die den Grundzustand beinhalten (erkennbar durch die 1 im Index). In Gleichung 2.31 wird davon ausgegangen, dass sich die Größe  $\bar{u}$  über das gesamte Emissions- bzw. Absorptionsprofil einer Spektrallinie nicht ändert und somit  $\bar{u}$  als Mittelwert mit der Äquivalenzbreite  $\Delta\nu$  der Linie anzusehen ist:

$$\bar{u} = \frac{1}{\Delta\nu} \int_{Linie} u(\nu)d\nu. \quad (2.32)$$

Für die folgenden Betrachtungen wird die spontane Emission ( $A_{21}$ ) vernachlässigt, da nahezu alle Atome im Grundzustand vorliegen und somit  $A_{21}$  sehr klein ist. Durch Multiplikation der Gleichung 2.31 mit  $h\nu$  ergibt sich für die Änderung der frequenz-integrierten Energiedichte:

$$h\nu_{21} \frac{dn_1}{dt} = \Delta\nu \frac{d\bar{u}}{dt} = h\nu_{21}(B_{21}n_2 - B_{12}n_1)\bar{u}. \quad (2.33)$$

Die Gruppengeschwindigkeit wird zu  $c$  angenommen, so dass sich durch Division durch  $c$  und anschließender Integration der Gleichung 2.33 folgender Ausdruck für die Energiedichte ergibt:

$$\bar{u}(x) = \exp\left(-\frac{h\nu_{21}}{c\Delta\nu}(B_{12}n_1 - B_{21}n_2)x\right). \quad (2.34)$$

In experimentellen Untersuchungen wird nicht die Energiedichte sondern die Intensität des Lichtes detektiert, welche jedoch durch die Beziehung  $I = uc/4\pi$  miteinander verknüpft sind. Diese Verknüpfung hat zur Folge, dass der Exponent in Gleichung 2.34 den mittleren Absorptionskoeffizienten  $\bar{\alpha}$  repräsentiert.

$$\bar{\alpha} = \frac{h\nu_{21}}{c\Delta\nu}(B_{12}n_1 - B_{21}n_2) \quad (2.35)$$

Der Absorptionskoeffizient kann sowohl positiv (die Welle wird absorbiert) als auch negativ (die Welle wird wie bei einem Laser verstärkt) sein. Durch einfache Multiplikation des mittleren Absorptionskoeffizienten mit dem normierten Linienprofil  $L(\nu)$  und der Äquivalenzbreite  $\Delta\nu$  ergibt sich daraus der frequenzabhängige Koeffizient  $\alpha(\nu)$ :

$$\alpha(\nu) = \frac{h\nu_{21}}{c}(B_{12}n_1 - B_{21}n_2)L(\nu). \quad (2.36)$$

Bei der Absorption aus dem Grundzustand (Lyman- $\alpha$  -Linie des Wasserstoffs) kann der 2. Term in Gleichung 2.36 entfallen und unter Ausnutzung der Beziehungen

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad \text{und} \quad \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu_{21}^3}{c^3} \quad (2.37)$$

zwischen den Einsteinkoeffizienten ergibt sich die so genannte „Ladenburg-Relation“:

$$\alpha(\nu) = \frac{h\nu_{21}}{c} B_{12} n_1 L(\nu) = \frac{\lambda_{21}^2 g_2}{8\pi g_1} A_{21} n_1 L(\nu). \quad (2.38)$$

Die Lyman- $\alpha$  -Linie entsteht beim Übergang zwischen den Hauptquantenzahlen  $k_1 = 1$  und  $k_2 = 2$ , so dass für das Verhältnis der statistischen Gewichte

folgendes einzusetzen ist:

$$\frac{g_2}{g_1} = \frac{2k_2^2}{2k_1^2} = 4. \quad (2.39)$$

Sei das normierte Linienprofil ein Dopplerprofil der folgenden Form:

$$L(\nu) = \frac{1}{\Delta\nu_D\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(\nu_{21} - \nu)^2}{\Delta\nu_D^2}\right) \quad \text{mit} \quad \nu_D = \nu_{21}\sqrt{\frac{2k_B T_{ng}}{mc^2}} \quad (2.40)$$

Hierbei ist  $T_{ng}$  die Neutralteilchentemperatur und  $\nu_D$  die damit zusammenhängende Dopplerverbreiterung der Linie.

Die optische Tiefe  $\tau_0$  für das Linienzentrum wird definiert als Produkt aus dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha(0)$  und der Länge der Absorptionsstrecke  $x$ :

$$\begin{aligned} \tau_0 &:= \alpha(0)x = \frac{\lambda_{21}^2}{2\pi} A_{21} n_1 L(0)x \\ &= \frac{1}{2\pi^{3/2}} \frac{A_{21} x}{v_{th}} \lambda_{21}^3 n_1 \end{aligned} \quad (2.41)$$

$$= 1,026 \cdot 10^{-17} \frac{x n_1}{\sqrt{T_{ng}[eV]}} \quad \text{für D}^0 \quad (2.42)$$

$$= 7,258 \cdot 10^{-18} \frac{x n_1}{\sqrt{T_{ng}[eV]}} \quad \text{für H}^0 \quad (2.43)$$

mit  $A_{21} = 6,25 \cdot 10^8 \text{s}^{-1}$ ,  $\lambda_{21} = 121,53393 \text{ nm}$  für Deuterium bzw.

$\lambda_{21} = 121,56701 \text{ nm}$  für Wasserstoff und  $v_{th} = \sqrt{2k_B T_{ng}/m}$ .

Aus der Zusammenfassung der Gleichungen 2.42 bzw. 2.43 und der umgewandelten Gleichung 2.30 zu:

$$\alpha(\nu)x = \ln\left(\frac{I(\nu, 0)}{I(\nu, x)}\right) \quad (2.44)$$

ergibt sich für die Bestimmung der atomaren Deuterium- bzw. Wasserstoffdichte folgende Formel:

$$n_1 = \ln\left(\frac{I(\nu, 0)}{I(\nu, x)}\right) \cdot \frac{\sqrt{T_{ng}[eV]}}{1,026 \cdot 10^{-17} \cdot x} \quad \text{für D}^0 \quad (2.45)$$

$$n_1 = \ln\left(\frac{I(\nu, 0)}{I(\nu, x)}\right) \cdot \frac{\sqrt{T_{ng}[eV]}}{7,258 \cdot 10^{-18} \cdot x} \quad \text{für H}^0. \quad (2.46)$$

Der Gleichung 2.45 und 2.46 kann leicht entnommen werden, dass die Bestimmung der atomaren Wasserstoff- bzw. Deuteriumdichte nur möglich ist bei Kenntnis der Neutralgastemperatur  $T_{ng}$ . Die Temperatur des Neutralgases

wurde mit Hilfe von Thermoelementen ermittelt, wobei diese Temperaturmessung bei niedrigen Teilchenzahldichten bzw. niedrigem Neutralgasdruck nicht trivial ist. Für niedrige Teilchenzahldichten, wovon bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimenten ausgegangen werden muss, ist es nicht gerechtfertigt davon auszugehen, dass sich das zur Messung verwendete Thermoelement mit dem umgebenden Gas im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die Stoßraten nehmen enorm ab, weshalb die ermittelten Thermoelementtemperaturen  $T_{tc}$  nicht die wirklichen Neutralgastemperaturen  $T_{ng}$  repräsentieren. Es ist jedoch möglich anhand weiterer Messgrößen einen funktionalen Zusammenhang zwischen diesen beiden Temperaturen herzustellen.

Das verwendete Thermoelement war vom Typ K, bei welchem zwei verschweißte Drähte aus Ni-Cr bzw. Ni-Al den Messkopf bilden. Der Messkopf ist in einem Schutzmantel aus Inconel eingebaut, durch welchen die Erdung des Thermoelementes vorgenommen wird. Das Gefäß des Plasmagenerators ist mit dem Thermoelement kontaktiert, wodurch nicht nur die elektrische Erdung, sondern auch die Temperatur an dieser Stelle auf die Temperatur der Gefäßwand  $T_w$  festgelegt ist. Diese Festlegung der Temperatur des Thermoelementes an der Gefäßwand hat den Vorteil, dass das Problem des Energieeintrages durch Teilchen und die abgestrahlte Leistung für zwei getrennte Gebiete untersucht werden kann. Ausschließlich der Teil des Thermoelementes, welches sich im Plasmagefäß befindet (Innenbereich), kann geheizt werden, wohingegen die Messleitung unbeeinflusst wird. Zur Ermittlung eines funktionalen Zusammenhanges zwischen  $T_{tc}$  und  $T_{ng}$  müssen zunächst die Energietransportgleichungen für den Innen- und den Außenbereich (Messleitung) aufgestellt werden.

Mit Hilfe des Stefan-Boltzmann-Gesetzes und der idealen Gasgleichung ergibt sich die in Gleichung 2.47 dargestellte Korrekturformel für die Messung der Neutralgastemperatur bei niedrigen Neutralgasdichten mit Hilfe eines Thermoelementes:

$$T_{ng} = T_{tc} + \frac{a}{2} \left( a + \sqrt{a^2 + 4T_{tc}} \right) \quad \text{mit} \quad a = \frac{\epsilon\sigma}{p_{H_2}} \sqrt{\frac{m_{H_2}}{8k_B}} (T_{tc}^4 - T_w^4). \quad (2.47)$$

Die Gleichung 2.47 beinhaltet neben dem Emissionsgrades  $\epsilon$  des Inconels ( $\epsilon \approx 0,4$ ) auch die Stefan-Boltzmann-Konstante  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ , die Boltzmann-Konstante  $k_B$  und den Druck  $p$ , der sich im Untersuchungsvolumen durch die Wasserstoffmoleküle einstellt. Hierbei wurde davon ausgegangen, dass die Temperatur der Wand  $T_w$  durch die Wasserstoff- bzw. Deuteriummoleküle getragen werden ( $H_2$  durch  $D_2$  austauschen). Bei der hier vorgestellten Neutralgastemperatur handelt es sich um die Temperatur der Wasserstoffmoleküle. Ob und wie diese Temperatur auf die Neutralteil-

chentemperatur der Atome übertragbar ist, wird ausführlich in Kapitel 5.4.2 diskutiert

Eine vollständige und detaillierte Herleitung des in Gleichung 2.47 dargestellten Zusammenhanges kann in [157] nachgelesen werden.

Neben der Neutralgastemperatur sind in Gleichung 2.45 und 2.46 noch weitere Größen entscheidend, die im Experiment ermittelt werden müssen. Abbildung 2.7 veranschaulicht das Funktionsschema des in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimentes.

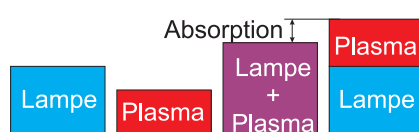


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der VUV-Absorptionsspektroskopie.

Mit einer VUV-Lichtquelle einer bestimmten Intensität der Lyman- $\alpha$ -Linie (symbolisiert durch die Höhe des Blockes „Lampe“) wird in einem gewissen Abstand zum Plasma untersucht, in welchem Maße das einfallende Licht von den vorhandenen Atomen absorbiert wird. Da das Plasma ebenfalls aus der gleichen Atomsorte besteht wie die in der Lichtquelle vorhandene und neben den Atomen im Plasma auch Elektronen zu finden sind, kommt es bereits ohne Anregung durch die externe Lichtquelle zu einem Eigenleuchten des Plasmas bei der zu untersuchenden Wellenlänge (symbolisiert durch die Höhe des Blockes „Plasma“). Beide Intensitäten zusammen, das Plasmaleuchten und das Lampensignal, sollten im Normalfall in der Summe einen größeren Wert aufweisen als die gemischte Intensität (symbolisiert durch die Höhe des Blockes „Lampe + Plasma“). Die Differenz der Summe der Einzelsignale und dem gemischten Signal repräsentiert den Anteil der Strahlung, der durch die entlang der Absorptionsstrecke vorhandenen Atome absorbiert wird.

Zur Bestimmung der atomaren Atomdichte können die Einzelintensitäten des beschriebenen Funktionsschemas den Termen in Gleichung 2.45 zugeordnet werden. Die Summe der Einzelsignale (also nur Lampe und nur Plasma) wird berücksichtigt durch den Term  $I(\nu, 0)$  und das gemischte Signal (beides zusammen Plasma und Lampe) durch den Term  $I(\nu, x)$ .

Die letzte unbekannte Größe aus Gleichung 2.45 ist die Absorptionsstrecke  $x$ , welche jedoch durch den experimentellen Aufbau festgelegt ist und in Kapitel 5.4 anhand des für diese Arbeit konstruierten Aufbaus näher diskutiert werden soll.

Der bisher dargestellte Weg zur Bestimmung der atomaren Wasserstoff- bzw. Deuteriumdichte gilt ausschließlich für Messungen, die mit einem hochauf-

lösenden Spektrometer durchgeführt werden, dessen Apparateverbreiterung  $\Delta\lambda_A$  kleiner ist als die durch die Temperatur der Teilchen hervorgerufene Dopplerverbreiterung. Ist dem nicht so, dann muss bei der Auswertung der gemessenen Spektren folgendermaßen vorgegangen werden:

Das Intensitätsprofil, welches sich bei Verwendung eines Kontinuumsstrahler als Lichtquelle ergibt, hat die folgende Form [34]:

$$I(\Delta\lambda) = I_\infty \cdot \exp \left[ -\tau_0 \cdot \exp \left( - \left( \frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_D} \right)^2 \right) \right] \quad (2.48)$$

mit  $\Delta\lambda_D$  als Dopplerverbreiterung der Linie und  $\tau_0$  als zentraler optischer Dicke. Das angesprochene Problem einer nicht hinreichend großen Auflösung des verwendeten Spektrometers sorgt dafür, dass die maximale Einsenkung  $I(0)/I_\infty = \exp(-\tau_0)$  nicht messbar ist, sondern ein wesentlich kleinerer Wert detektiert wird.

Zur Lösung dieses Problems wird angenommen, dass das Spektrometer eine kastenförmige Apparateprofilfunktion mit einer Breite von

$$\Delta\lambda_A = b\Delta\lambda_D \quad (2.49)$$

aufweist.

Der sich ergebene Messeffekt kann auf folgende Art und Weise theoretisch hergeleitet werden [34]: Bei einer Spektrometereinstellung von  $\Delta\lambda = 0$  ergibt sich ein Intensitätsprofil von

$$I(\nu, x) = I_\infty \int_{-b/2}^{b/2} \exp[-\tau_0 \cdot \exp(-\xi^2)] d\xi, \quad (2.50)$$

welches mit einem Referenz-Intensitätsprofil ohne absorbierendes Medium (ohne Atome im Untersuchungsvolumen)

$$I(\nu, 0) = I_\infty \int_{-b/2}^{b/2} d\xi = I_\infty b \quad (2.51)$$

verglichen wird.

Letztendlich wird der Messeffekt gegeben durch den Quotienten  $I(\nu, x)/I(\nu, 0)$  bzw. dessen Abweichung von 1:

$$S(b, \tau_0) := 1 - \frac{I(\nu, x)}{I(\nu, 0)} = 1 - \frac{2}{b} \int_0^{b/2} \exp[-\tau_0 \cdot \exp(-\xi^2)] d\xi. \quad (2.52)$$



Die Bestimmung des Integralausdrucks auf der rechten Seite erfolgt über die Entwicklung der äußeren  $e$ -Funktion in einer Taylorreihe [34]:

$$S(b, \tau_0) = 1 - \frac{2}{b} \int_0^{b/2} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\tau_0^n}{n!} \exp(-n\xi^2) d\xi \quad (2.53)$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{b} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} \tau_0^n}{n! \sqrt{n}} \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{nb}}{2} \right). \quad (2.54)$$

Mit der Eigenschaft der Fehlerfunktion  $\operatorname{erf}(b) \approx 1$  für  $b > 2$  ergibt sich für eine schlechte spektrale Auflösung (d.h.  $b \gg 1$ ):

$$S(b, \tau_0) \approx \frac{1}{b} \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{\pi} \frac{(-1)^{n+1} \tau_0^n}{n! \sqrt{n}} = \frac{f(\tau_0)}{b}. \quad (2.55)$$

Für eine geringe optische Dicke  $\tau_0 \ll 1$  und  $b > 2$  ergibt sich:

$$S(b, \tau_0) = \tau_0 \frac{\sqrt{\pi}}{b}. \quad (2.56)$$

Wird nun Gleichung 2.41 in Gleichung 2.56 eingesetzt und unter Berücksichtigung von

$$\frac{\Delta\lambda_D}{\lambda_{21}} = \frac{\Delta\nu_D}{\nu_{21}} \quad \text{und der Definition} \quad b = \frac{\Delta\lambda_A}{\Delta\lambda_D} \quad (2.57)$$

ergibt sich für S:

$$S = \frac{\lambda_{21}^2 \cdot A_{21} \cdot n_1}{2\pi} \cdot \frac{x}{\Delta\nu_D \sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{\Delta\lambda_A / \Delta\lambda_D} \\ = \frac{\lambda_{21}^4 \cdot A_{21}}{2\pi c} \cdot \frac{n_1 x}{\Delta\lambda_A} \quad (2.58)$$

$$= (7,2417 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3) \frac{n_1 x}{\Delta\lambda_A} \quad \text{für H}^0 \quad (2.59)$$

$$= (7,2338 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3) \frac{n_1 x}{\Delta\lambda_A} \quad \text{für D}^0. \quad (2.60)$$

Den Gleichungen 2.60 kann entnommen werden, dass die Neutralteilchentemperatur herausfällt und ausschließlich die Apparatebreite und die Absorptionsstrecke benötigt werden, um aus dem Messsignal S (bzw.  $1 - \frac{I(\nu, x)}{I(\nu, 0)}$ ) die gesuchte Atomdichte zu berechnen. An dieser Stelle sei abschließend hinzuzufügen, dass alle hergeleiteten funktionalen Zusammenhänge ausschließlich im Falle der optischen Dünne der Spektrallinie anwendbar sind.

## 2.4 Reflektometrie

Zur Analyse der infolge der Plasma-Wand-Wechselwirkung entstehenden Kohlenwasserstoff-Verbindungen ist neben der Gasphasenzusammensetzung die nähere Betrachtung von Wachstumsprozessen von großer Bedeutung. Nur beides zusammen, die Identifikation der an der Schichtbildung bzw. -abtragung beteiligten Moleküle (Bildung von neuen Molekülradikalen) und die Wachstumsprozesse selbst wie Deposition (Ablagerung) und Erosion (Abtragung) ermöglicht ein besseres Verständnis der in einem Plasma ablaufenden Prozesse.

Für die Untersuchung der Wachstumsprozesse ist eine Methode notwendig, die nicht in die Abläufe eingreift und die Möglichkeit einer *in situ* (während des Prozesses) Messung bietet. Die etabliertesten und anerkanntesten Methoden derartige Prozesse zu untersuchen, stellen die Ellipsometrie und die Reflektometrie dar. Beide Konzepte erfüllen die an die Untersuchungsmethode gestellten Anforderungen, da sie Veränderungen an der Oberfläche und in transparenten, dünnen Schichten detektieren können. Prinzipiell basiert die Reflektometrie auf der Grundlage des Interferenzphänomens, welches bereits von Isaac Newton (17.Jh.) und D. Brewster (19.Jh. [11]) eingehend studiert wurde. Die Ellipsometrie wurde erstmalig Ende des 19.Jahrhundert von P. Drude zur Bestimmung der Schichtdicke dünner Filme [28] angewendet und beruht auf der Analyse der Eigenschaften von polarisiertem Licht. Detaillierte Ausführungen zur Ellipsometrie können z.B. [153, 89] entnommen werden.

Beide Methoden ermöglichen es, aus dem Licht einer Lichtquelle, welches durch eine Probe reflektiert wurde, die optischen Parameter (Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizient  $k$ ) und die Schichtdicke des zu untersuchenden Films zu bestimmen, da die optischen Eigenschaften einer Schicht bzw. eines Filmes eng mit den elektrischen und strukturellen Beschaffenheiten der Probe verbunden sind [144].

Die in dieser Arbeit zu untersuchenden Prozesse erforderten eine Bestimmung von sehr kleinen Schichtdickenänderungen (wenige Angström pro Minute), jedoch war aus technischen Gründen (Sichtfenster nicht an den richtigen Stellen) die Anwendung ellipsometrischer Methoden nicht möglich, so dass auf die Reflektometrie zurückgegriffen wurde. Da die Reflektometrie meist in senkrechtem Einfall eingesetzt wird und keine monochromatische Lichtquelle erfordert, war für die Untersuchungen ausschließlich eine direkte Sicht auf die Probe erforderlich. Im Gegensatz zur Ellipsometrie besitzt die Reflektometrie einen Geschwindigkeitsvorteil, da nicht alle Polarisationszustände abgetastet und detektiert werden müssen, und somit wesentlich kleinere (schnellere) Veränderungen messbar sind. Das Prinzip der Reflektometrie

metrie basiert auf der Verhältnisbildung eines Reflektionsspektrums einer zu untersuchenden Schicht und einem Referenzspektrum einer Referenzprobe. Diese Spektren können mit jeder Art von Spektrometer aufgezeichnet werden und bedürfen somit keiner aufwendigen Messtechnik. Da die Auflösung der Reflektometrie nur minimal schlechter ist als bei der Ellipsometrie stellt die Reflektometrie eine technisch einfachere und universaler einsetzbarere Methode zur Untersuchung von Wachstumsprozessen dar.

### 2.4.1 Theoretische Grundlagen

Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Erläuterung zu den theoretischen Grundlagen für die Auswertung von Reflektometriemessungen ist es erforderlich, zunächst die Bezeichnung von Schichtsystemen zu definieren. Befindet sich auf einem Substrat die zu untersuchende Schicht, dann wird dieses System „3-Schichtsystem“ genannt, wobei das Substrat die 3., die eigentliche Schicht die 2. und das Einfallsmittel der Strahlung (Vakuum bzw. Luft) die 1. Schicht ist [47].

Die Herleitung des formalen Zusammenhanges zwischen Reflektivität  $R$ , Brechungsindex  $n$ , Extinktionskoeffizient  $k$  und der Schichtdicke  $d_i$  einer bzw. mehrerer übereinander gelagerter Schichten soll der Anschaulichkeit halber am Beispiel eines 3-Schichtsystems (nach obiger Definition) gezeigt werden. Die entsprechenden Gleichungen für Mehrschichtsysteme ( $i > 1$ ) werden anschließend ohne Herleitung aus dem 3-Schichtsystem abgeleitet.

Bei der Betrachtung eines 3-Schichtsystems (Substrat/Schicht/Vakuum) stoßen drei optische Medien aneinander mit den Brechungszahlen  $n_0$ ,  $n_1$  und  $n_2$ , wobei die Zählung vom Einfallsmittel aus mit Null beginnt (siehe Abbildung 2.8). Fällt nun Licht auf dieses System (Einstrahlmedium ist Vakuum), dann wird das Licht teilweise reflektiert, absorbiert, gestreut bzw. an den zwei Grenzflächen transmittiert. Da der Anteil der Reflektion abhängig von der Dicke der zu untersuchenden Schicht ist, stellt sich nun die Frage, wie dieser sich zusammensetzt.

Die Antwort auf die Frage kann auf verschiedene Weise gegeben werden, wobei hier von den bereits bekannten Fresnelschen Gleichungen ausgegangen wird, da diese bereits die Lösungen für jede einzelne Grenzfläche zwischen zwei optischen Medien beinhalten. Es ist daher nur noch erforderlich die von den Grenzflächen reflektierten Teilwellen nach Amplitude und Phase zu addieren. Die Aussage über die Größe der reflektierten Amplitude und Phasen ist abhängig von der Schwingungsrichtung der einfallenden Wellen  $\vec{E}$ , welche in einen Vektor senkrecht zur Einfallsebene  $\vec{E}^{\parallel}$  und einen parallel zur Einfallsebene  $\vec{E}^{\perp}$  zerlegt werden kann. Für die reflektierten Amplituden und Phasen (Index  $r$ ) ergeben sich unter der Voraussetzung, dass am Ort der Grenzfläche

(zwischen zwei optischen Medien  $n_0$  und  $n_1$ ) sowohl der parallele als auch der senkrechte Anteil des Einfallsvektors positiv sind, die Fresnelschen Formeln [1]:

$$\frac{E_r^\parallel}{E_e^\parallel} = r_{01}^\parallel = \frac{n_0 \cos \beta - n_1 \cos \alpha}{n_0 \cos \beta + n_1 \cos \alpha} \quad \text{und} \quad \frac{E_r^\perp}{E_e^\perp} = r_{01}^\perp = \frac{n_0 \cos \alpha - n_1 \cos \beta}{n_0 \cos \alpha + n_1 \cos \beta} \quad (2.61)$$

und bei senkrechter Einstrahlung ist  $\alpha = \beta = 0$  und es folgt:

$$r_{01} = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad \text{bzw. verallgemeinert} \quad r_{01} = \frac{n_{k-1} - n_k}{n_{k-1} + n_k}. \quad (2.62)$$

Die transmittierten Amplituden und Phasen können analog hergeleitet werden und ergeben sich für den Fall  $\alpha = \beta = 0$  zu:

$$t_{01} = \frac{2n_0}{n_0 + n_1} \quad \text{bzw. verallgemeinert} \quad t_{01} = \frac{2n_{k-1}}{n_{k-1} + n_k}. \quad (2.63)$$

Anhand von Abbildung 2.8 soll nun der gesamte Anteil des reflektierten Strahles hergeleitet werden. Der Einfachheit halber wird zunächst davon ausgegangen, dass eine ebene Lichtwelle mit der Amplitude 1 von oben senkrecht auf die Grenzfläche zweier Medien mit  $n_0$  und  $n_1$  trifft.

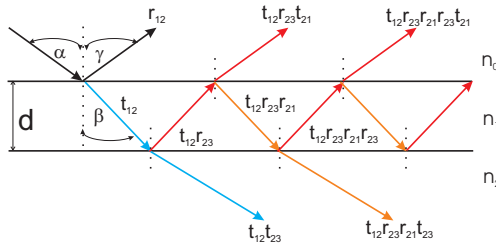


Abbildung 2.8: Darstellung der reflektierten und transmittierten Anteile zur Bestimmung der Gesamtamplitude bei Mehrfachreflektion in einer bzw. mehreren Schichten am Beispiel eines 3-Schichtsystems. Aus Anschauungsgründen ist der Einfallswinkel  $\alpha$  nicht Null.

Das einfallende Licht wird zum Bruchteil  $r_{12}$  direkt an der Grenzfläche reflektiert. Der restliche Strahl dringt mit der Amplitude  $t_{12}$  bzw.  $\sqrt{1 - r_{12}^2}$  in die Schicht ein und kann an der nachfolgenden Grenzfläche zum Bruchteil  $r_{23}$  reflektiert werden. Die so entstandene Welle mit der Amplitude  $t_{12} \cdot r_{23}$  läuft anschließend zurück zur ersten Grenzfläche, wo sie zum Teil mit der Amplitude  $r_{21} \cdot r_{23} \cdot t_{12} \cdot e^{-i\Delta_1}$  reflektiert und zum Teil transmittiert wird. Die transmittierte bzw. durchtretende Welle wird noch einmal um einen Faktor  $t_{21}$  abgeschwächt und es tritt eine Welle mit der Amplitude  $r_{23} \cdot t_{12} \cdot t_{21}$  nach oben aus, wobei sie im Vergleich zur ersten direkt reflektierten Welle zweimal die Schicht der optischen Dicke  $n_1 \cdot d_1$  durchlaufen hat und somit gegenüber

der ersten Teilwelle einen Gangunterschied von  $2 \cdot n_1 \cdot d_1$  besitzt, was einer Phase von:

$$\Delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2 \cdot n_1 \cdot d_1 \quad (2.64)$$

entspricht. Zur Bestimmung der Gesamtamplitude der ersten beiden Teilstrahlen, die nach oben austreten bzw. direkt reflektiert werden, müssen beide Wellen nach Amplitude und Phase addiert werden:

$$r_{12} + r_{21} \cdot t_{12} \cdot t_{21} \cdot e^{-i \cdot \Delta_1}. \quad (2.65)$$

Die an der Grenzfläche zwischen Medium 1 und 0 reflektierte Welle kann an der nachfolgenden Grenzfläche nun erneut reflektiert werden, so dass an der oberen Grenzfläche eine Welle mit der Amplitude  $r_{23} \cdot r_{21} \cdot r_{23} \cdot t_{12}$  ankommt, die dort zum Teil reflektiert oder transmittiert wird. Der transmittierte Anteil besitzt nun eine Amplitude von  $r_{23}^2 \cdot r_{21} \cdot t_{12} \cdot t_{21}$  und aufgrund des viermaligen Durchgangs durch die Schicht eine Phase von  $2 \cdot \Delta_1$ .

Eine Fortsetzung von weiteren reflektierten und transmittierten Teilstrahlen führt zu einer unendlichen Zahl von Wellen, die alle hinsichtlich ihrer Amplitude und Phase addiert werden müssen, um die Gesamtamplitude ( $r$ ) und -phase ( $\epsilon$ ) der resultierenden Wellen zu ermitteln, da die austretenden Wellen miteinander interferieren:

$$r \cdot e^{i \cdot \epsilon} = r_{12} + r_{23} \cdot t_{12} \cdot t_{21} \cdot e^{-i \cdot \Delta_1} - r_{23}^2 \cdot r_{12} \cdot t_{12} \cdot t_{21} \cdot e^{-i \cdot 2 \Delta_1} + r_{12}^2 \cdot r_{23}^3 \cdot t_{12} \cdot t_{21} \cdot e^{-i \cdot 3 \Delta_1} \mp \dots \quad (2.66)$$

hierbei wurde bereits die Beziehung  $r_{12} = -r_{21}$  verwendet. Ab dem zweiten Summanden der Gleichung 2.66 stellt der Ausdruck eine geometrische Reihe der Form:

$$a + a \cdot x + a \cdot x^2 + a \cdot x^3 + \dots \quad (2.67)$$

mit

$$a = r_{23} \cdot t_{12} \cdot t_{21} \cdot e^{-i \cdot \Delta_1} \quad \text{und} \quad x = -r_{12} \cdot r_{23} \cdot e^{-i \cdot \Delta_1} \quad (2.68)$$

dar. Die unendliche Summe ergibt sich dann zu:

$$S = \frac{a}{1 - x}. \quad (2.69)$$

Wird nun zu dieser Summe noch der direkt reflektierte Anteil hinzuaddiert, dann ergibt sich für die resultierende Welle nach der Interferenz der Einzelstrahlen:

$$r \cdot e^{i \cdot \epsilon} = \frac{r_{12} + r_{23} \cdot e^{-i \frac{4\pi}{\lambda} n_1 \cdot d_1}}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot e^{-i \frac{4\pi}{\lambda} n_1 \cdot d_1}} \quad (2.70)$$

wobei hier die Beziehung  $t_{21} = t_{12}$  bereits eingesetzt wurde.

Da die Reflektivität definiert ist als  $R = |r \cdot e^{i\epsilon}|^2$ , ergibt sich für den Zusammenhang zwischen den Einzelamplituden, den Phasen und der Reflektivität der folgende Ausdruck [1]:

$$R = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2 \cdot r_{12} \cdot r_{23} \cdot \cos \Delta_1}{1 + r_{12}^2 \cdot r_{23}^2 + 2 \cdot r_{12} \cdot r_{23} \cdot \cos \Delta_1} \quad (2.71)$$

Die bisherigen Betrachtungen erfolgten ohne den Prozess der Absorption, der jedoch bei den meisten Schichten nicht zu vernachlässigen ist. Formal wird bei Berücksichtigung der Absorption der reelle Brechungsindex in den Fresnelschen Gleichungen ( 2.62 und 2.63) durch den komplexen Brechungsindex  $\tilde{n} = n - i \cdot k$  ersetzt. Die vollständige theoretische Gleichung für die Reflektivität eines 3-Schichtsystems (Vakuum/a-C:H-Schicht/Si-Substrat) mit einer absorbierenden Schicht resultiert aus der Einsetzung der Gleichung 2.62 in Gleichung 2.71 und ist gegeben durch:

$$R = \frac{b \cdot \exp[K] + c \cdot \exp[-K] + e \cdot \cos[N] + h \cdot \sin[N]}{a \cdot \exp[K] + d \cdot \exp[-K] + f \cdot \cos[N] + g \cdot \sin[N]} \quad (2.72)$$

$$\begin{aligned} a &= ((1 + n_1)^2 + k_1^2) \cdot ((n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2) \\ b &= ((1 - n_1)^2 + k_1^2) \cdot ((n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2) \\ c &= ((1 + n_1)^2 + k_1^2) \cdot ((n_1 - n_2)^2 + (k_1 - k_2)^2) \\ d &= ((1 - n_1)^2 + k_1^2) \cdot ((n_1 - n_2)^2 + (k_1 - k_2)^2) \\ e &= 2 \left( (1 - n_1^2 - k_1^2) \cdot (n_1^2 + k_1^2 - n_2^2 - k_2^2) + 4k_1(n_1 \cdot k_2 - n_2 \cdot k_1) \right) \\ f &= 2 \left( (1 - n_1^2 - k_1^2) \cdot (n_1^2 + k_1^2 - n_2^2 - k_2^2) - 4k_1(n_1 \cdot k_2 - n_2 \cdot k_1) \right) \\ g &= 4 \left( (1 - n_1^2 - k_1^2) \cdot (n_1 \cdot k_2 - n_2 \cdot k_1) + k_1 (n_1^2 + k_1^2 - n_2^2 - k_2^2) \right) \\ h &= 4 \left( (1 - n_1^2 - k_1^2) \cdot (n_1 \cdot k_2 - n_2 \cdot k_1) - k_1 (n_1^2 + k_1^2 - n_2^2 - k_2^2) \right) \\ N &= \frac{4\pi n_1 d}{\lambda} \\ K &= \frac{4\pi k_1 d}{\lambda}. \end{aligned}$$

Die Gleichung 2.72 stellt somit den formalen Zusammenhang zwischen der Reflektivität  $R$ , dem Brechungsindex  $n$ , dem Extinktionskoeffizienten  $k$  und der Schichtdicke  $d$  her.

Die Art und Weise der Herleitung der Gleichung 2.72 kann nicht einfach auf ein 4- bzw. Mehrschichtsystem übertragen werden, da mit steigender Schichtanzahl auch die Komplexität des Systems wächst (Mehrfachreflektionen in den Zwischenschichten an den jeweiligen Grenzflächen).

Eingangs wurde die Frage gestellt, wie sich der Anteil eines an einer Probe reflektierten Strahles zusammensetzt, wobei darauf hingewiesen wurde, dass die Antwort auf verschiedene Weisen gegeben werden kann. Ein anderer Weg der Herleitung ist die Aufstellung und Lösung der Maxwell'schen Gleichungen mit ihren Anfangs- und Grenzbedingungen für jedes spezielle Problem, da es sich bei Licht um elektromagnetische Strahlung handelt und wie bereits erwähnt die optischen Eigenschaften einer Schicht eng mit den elektrischen und strukturellen Beschaffenheiten der Probe verbunden sind [1]. Das Ergebnis der Herleitung des Zusammenhanges zwischen Reflektivität und den optischen Eigenschaften der Schichten auf der Grundlage der Maxwell'schen Gleichungen wird meist in Matrixform angegeben, da die Matrixschreibweise eine einfache Verallgemeinerung des Modells auf beliebige Schichtsysteme ermöglicht. Für ein Mehrschichtsystem ( $i$ -Schichten ohne Einstrahlmedium und Substrat) gilt für die Reflektivität folgender Ausdruck [48]:

$$R = \frac{(B_{L(\lambda)} - C_{L(\lambda)}) \cdot \overline{(B_{L(\lambda)} - C_{L(\lambda)})}}{(B_{L(\lambda)} + C_{L(\lambda)}) \cdot \overline{(B_{L(\lambda)} + C_{L(\lambda)})}} \quad (2.73)$$

mit

$$\begin{pmatrix} B_{L(\lambda)} \\ C_{L(\lambda)} \end{pmatrix} := \prod_{i=1}^{\text{Schichten}} \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{D_i}{\lambda}\right) & \frac{i \cdot \sin\left(\frac{D_i}{\lambda}\right)}{\tilde{n}_i} \\ i \cdot \tilde{n}_i \cdot \sin\left(\frac{D_i}{\lambda}\right) & \cos\left(\frac{D_i}{\lambda}\right) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ \tilde{n}_{\text{Sub},} \end{pmatrix} \quad (2.74)$$

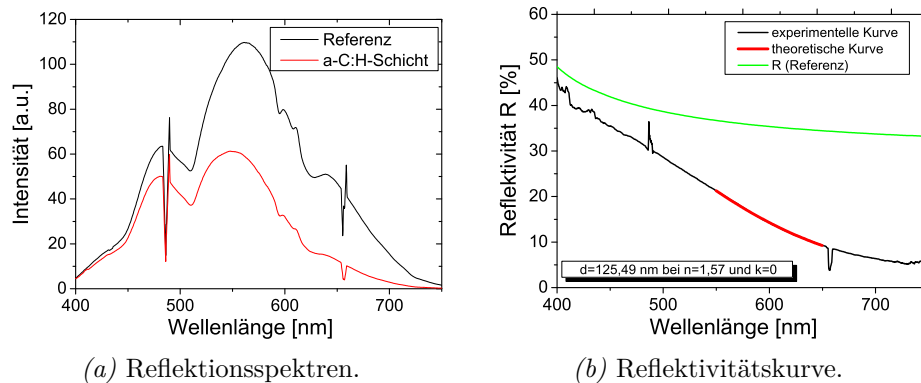
wobei die optische Phasendifferenz  $D_i = 2\pi d_i \tilde{n}_i$  gegeben ist durch die Dicke  $d_i$  und dem entsprechenden komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}_i$  der Schichten.  $\tilde{n}_{\text{Sub}}$  ist hierbei der komplexe Brechungsindex des Substrates und  $\lambda$  die Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes. Eine detaillierte Beschreibung der Herleitung der Gleichung 2.73 kann z.B. [48] und [95] entnommen werden. Die Auswertung aller Reflektivitätsspektren basiert auf der Grundlage von Gleichung 2.73, wobei die entsprechenden Parameter ( $n, k, d$ ) an die experimentellen Daten anzupassen sind.

## 2.4.2 Weißlicht-Reflektometrie

Nachdem im letzten Abschnitt die theoretische Grundlage zur Bestimmung von Reflektivitäten eines Schichtsystems anhand der Gleichungen 2.72 und 2.73 hergeleitet wurde, wird im Folgenden genauer auf deren experimentelle Bestimmbarkeit und die Vorgehensweise bei der Auswertung von Reflektivitätsspektren näher eingegangen.

Den Gleichungen kann leicht entnommen werden, dass es mindestens drei Unbekannte gibt, die es zu ermitteln gilt, der komplexe Brechungsindex mit

Real- ( $n$ ) und Imaginärteil ( $k$ ) sowie die Dicke  $d$  der zu untersuchenden Schicht. Das durch das Modell zu lösende Problem ist demnach unterbestimmt und kann nur unter gewissen Annahmen eindeutig gelöst werden. Die Unterbestimmtheit kann z.B. eingeschränkt werden, wenn bei gleicher Schichtdicke für verschiedene Wellenlängen Messwerte zur Verfügung stehen. Dies wird dadurch erreicht, dass der in dieser Arbeit verwendete Reflektometriertyp die so genannte „Weißlicht-Reflektometrie“ ist. Hierbei wird eine Lichtquelle verwendet, die ein kontinuierliches Spektrum über den gesamten sichtbaren Bereich des Lichtes ( $\lambda = 350 - 850$  nm) aussendet. Es liegen somit für einen großen Wellenlängenbereich Informationen über die Reflektivität vor, die den Bereich der Dicke der Schicht einschränken. Detaillierte Ausführungen über den Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der Wellenlänge des eingestrahlichten Lichtes sind Anhang C.3 zu entnehmen.



*Abbildung 2.9:* Experimentell aufgezeichnete Reflektionsspektren einer zu untersuchenden a-C:H-Schicht, welche auf einem Si(100)-Substrat in einem Wasserstoffplasma deponiert wurde und ein Referenzspektrum eines sauberen Si-Wafers. Die sich daraus ergebene Reflektivitätskurve ergibt sich durch Verhältnisbildung der beiden Spektren, wobei das Referenzspektrum auf die Reflektivität eines sauberen Si-Wafers normiert wurde.

Experimentell wird die Reflektivität einer Schicht bzw. eines Schichtsystems anhand einer Verhältnisbildung zwischen der zu untersuchenden Schicht und einer Referenz ermittelt. Hierbei kann die Referenz sowohl ein Reflektionsspektrum eines sauberen Substrates (dann bezogen auf Silizium (100)) als auch eines bereits beschichteten Wafers (mit bekannten optischen Konstanten und bekannter Schichtdicke) sein. Die Abbildung 2.9 zeigt das Reflektionsspektrum einer zu untersuchenden Schicht und das entsprechende Referenzspektrum, welches von einem sauberen Si-Substrat im gleichen Experiment aufgezeichnet wurde.

Die resultierende Reflektivitätskurve der zu untersuchenden Schicht (schwar-



ze Kurve in Abbildung 2.9b) ergibt sich durch folgende Verhältnisbildung:

$$R(\text{a-C:H-Schicht}, \lambda) = \frac{\text{Reflektionsspektrum}(\text{a-C:H-Schicht}, \lambda)}{\frac{\text{Reflektionsspektrum}(\text{Referenz}, \lambda)}{R(\text{Referenz}, \lambda)}}, \quad (2.75)$$

wobei sich  $R(\text{Referenz}, \lambda)$  für die hier betrachtete schichtfreie Referenzprobe durch Einsetzen von  $d = 0$  nm in Gleichung 2.72 ergibt. Die Anpassung der optischen Parameter  $n$  und  $k$  und der Schichtdicke  $d$  in Gleichung 2.72 für  $\lambda = 550 - 650$  nm an die experimentell ermittelte Reflektivitätskurve der a-C:H-Schicht ergibt eine gute Übereinstimmung für  $n = 1,57$ ,  $k = 0$  und  $d = 125,5$  nm, was anhand der roten Kurve in Abbildung 2.9b gesehen werden kann.

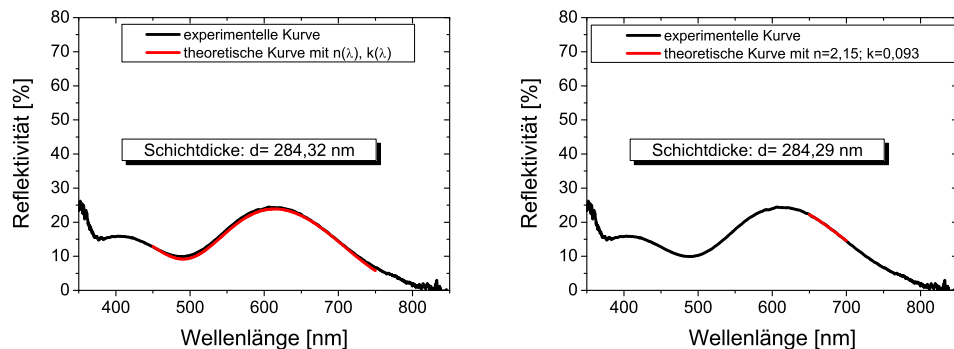
Die Auswertung der Reflektivitäts-Spektren über einen großen spektralen Bereich hat jedoch auch seine Nachteile, die im Folgenden kurz erläutert und veranschaulicht werden sollen. Für eine einzige Wellenlänge sind die optischen Konstanten ( $n$  und  $k$ ) jeweils nur eine Zahl, wenn nur eine Temperatur, z.B. Raumtemperatur, berücksichtigt wird. Hierbei stellt der Brechungsindex  $n$  ein inverses Maß für die Phasengeschwindigkeit des Lichtes durch das Material dar, da er definiert ist als das Verhältnis zwischen der Phasengeschwindigkeit des Lichtes  $c_0$  im Vakuum und seiner Phasengeschwindigkeit  $c$  im jeweiligen Medium. Der Wert des Extinktionskoeffizienten ist eine dimensionslose Größe, die das Absorptionsvermögen eines Mediums beschreibt, da er ein Maß dafür ist, wie schnell die Intensität des Lichtes bei Durchlauf durch ein Material sinkt. Die genannten Eigenschaften sind abhängig von physikalischen Größen wie Wellenlänge, Temperatur und Dichte des untersuchten Materials und somit bei Berücksichtigung eines großen Wellenlängenbereiches als nicht mehr konstant annehmbar [144]. Es hat sich z.B. gezeigt, dass „weiche“ a-C:H-Schichten mit einem großen H/C-Verhältnis (d.h. wasserstoffreich) einen Brechungsindex im Bereich zwischen  $n = 1,5 - 1,7$  (nur kleine Abhängigkeit von  $\lambda$ ) und kaum eine  $k$ -Abhängigkeit besitzen, wohingegen „harte“ a-C:H-Schichten (wasserstoffarm) eine starke  $\lambda$ -Abhängigkeit von  $k$  und Brechungsindizes  $n > 2$  aufweisen [130, 51].

Für die in den Experimenten untersuchten Schichten stehen nicht immer extern gemessene wellenlängenabhängige optische Konstanten (z.B. durch Bestimmung mit spektroskopischer Ellipsometrie durch die Firma SENTEC) zur Verfügung, da aus Zeitgründen bei den Experimenten meist mehrere Prozesse (Wachstum bzw. Erosion unter einer bestimmten Bedingung) untersucht werden. Theoretisch ist es möglich aus den mit Hilfe der Weißlicht-Reflektometrie gemessenen Spektren neben der Schichtdicke die wellenlängenabhängigen optischen Konstanten zu ermitteln. Dieses Verfahren ist jedoch sehr aufwendig und zeitintensiv. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass

die Vereinfachung der Verwendung konstanter  $n$ - und  $k$ -Werte unter gewissen Voraussetzungen gleiche Ergebnisse für die Schichtdicke liefern im Vergleich zur Verwendung von wellenlängenabhängigen Parametern.

Als Beispiel für die Bestimmung der Schichtdicke und der optische Konstanten einer harten a-C:H-Schicht dient eine Probe, deren optische Konstanten vor den Experimenten mittels spektroskopischer Ellipsometrie bestimmt wurden. Eine experimentell ermittelte Reflektivitätskurve eines Punktes auf dieser Probe ist in Abbildung 2.10 gezeigt und soll nun sowohl wellenlängenabhängiger als auch konstanter optischer Konstanten ausgewertet werden. Zur Bestimmung der optischen Parameter der Gleichung 2.73 wurde so vorgegangen, dass die theoretische Reflektivitätskurve solange hinsichtlich der optischen Parameter und der Schichtdicke in bestimmten Intervallen variiert wird, bis die Abweichung der theoretischen zur experimentellen Kurve am kleinsten ist (Methode der kleinsten Fehlerquadrate: Standardabweichung über den gesamten Wellenlängenbereich, wobei die experimentelle Kurve als „wahrer“ Wert angenommen wird). Als Vorinformationen gingen bei dieser Methode die Erfahrungswerte zu harten a-C:H-Schichten mit ein, da hierfür der Brechungsindex im Bereich von  $n = 2,1 - 2,3$  und der Extinktionskoeffizient in einem Intervall von  $k = 0,010 - 0,150$  liegt. Für die untersuchte Schicht ergaben sich als beste Parameter der theoretischen Kurve:

$n = 2,15$  ;  $k = 0,093$  ;  $d = 284,29$  nm.



(a) Ansatz mit eingesetzten  $n(\lambda)$  und  $k(\lambda)$ .

(b) Ansatz mit konstanten optischen Konstanten. ( $n = 2,15$  ;  $k = 0,093$ )

Abbildung 2.10: Vergleich der theoretischen und experimentell ermittelten Reflektivitätskurven, wobei die theoretischen Daten sowohl für wellenlängenabhängige als auch konstante optische Konstante ermittelt wurden.

Der Abbildung 2.10 kann entnommen werden, dass die Schichtdicken, die mit Hilfe der zwei unterschiedlichen Ansätze (konstante und wellenlängenabhängige optische Parameter) berechnet wurden, gut übereinstimmen. Der

Ansatz mit konstanten optischen Parametern musste hierzu nur zum einen in einem kleineren Wellenlängenintervall ( $\Delta\lambda = 50$  nm) und zum anderen in einem hohen Wellenlängenbereich ( $\lambda = 650 - 700$  nm) angewendet werden. Vergleichbar gute Übereinstimmungen können auch für weiche a-C:H-

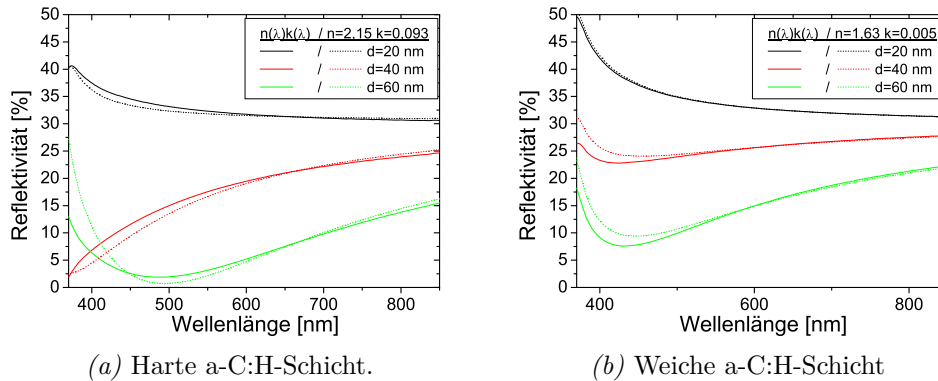


Abbildung 2.11: Vergleich der theoretisch berechneten Reflektivitätskurven für das Modell mit konstanten und wellenlängenabhängigen optischen Konstanten für drei verschiedene Schichtdicken.

Schichten nachgewiesen werden (siehe Abbildung 2.11b).

Abbildung 2.11 zeigt theoretisch berechnete Reflektivitätskurven für verschiedene Schichtdicken einer weichen (Abbildung 2.11b) und einer harten (Abbildung 2.11a) a-C:H-Schicht, die jeweils für wellenlängenabhängige (durchgezogene Linien) und konstante (gepunktete Linien) optische Konstanten aus Gleichung 2.72 bestimmt wurden. Die konstanten  $n$ - und  $k$ -Werte wurden hierbei aus der Anpassung der theoretischen Reflektivitäten einer Messung für eine weiche und eine harte a-C:H-Schicht auf die oben angegebene Art und Weise bestimmt. Die wellenlängenabhängigen Parameter wurden für diese Proben extern ermittelt.

Es ist auffällig, dass im Bereich kurzer Wellenlängen die jeweiligen Kurven sich stark unterscheiden. Es gibt jedoch Wellenlängenintervalle (bei der harten kleinere als bei der weichen Probe), die gute Übereinstimmungen in den Reflektivitäten zwischen den beiden unterschiedlichen Annahmen in den Ansätzen zeigen. Werden genau diese Wellenlängenbereiche (kleine, im langwelligen) für die Bestimmung der Schichtdicke verwendet, dann kann wie in Abbildung 2.10 gezeigt wurde, die Schichtdicke auch mit dem vereinfachten Ansatz konstanter optischer Parameter mit großer Genauigkeit bestimmt werden.

Die Existenz von Wellenlängenbereichen, in denen die Reflektivitätskurven gut übereinstimmen, ist im Wesentlichen auf folgenden Sachverhalt zurück-

zuführen: In diesen Bereichen ist die Variation des Brechungsindex und des Extinktionskoeffizienten relativ klein bzw. bei weichen Schichten ist  $k$  über den langwelligen Wellenlängenbereich gleich Null. Hierbei besitzt die Variation des Extinktionskoeffizienten einen stärkeren Einfluss auf die Reflektivitäten als die Brechungsindizes. Dies kann daran gesehen werden, dass in den Bereichen, wo eine starke Variation des wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizienten vorliegt, die Berechnungen stark voneinander abweichen. Der Grund dafür liegt in der Exponentialfunktion (am Beispiel eines 3-Schichtsystems) von Gleichung 2.72, die bei fester Schichtdicke von  $k$  und  $\lambda$  abhängig ist, und konstante oder wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizienten hier einen entscheidenden Unterschied machen. Bei den untersuchten Schichten spielt die minimale Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge eine untergeordnetere und eher vernachlässigbarere Rolle.

Die Diskussion hat gezeigt, dass unter gewissen Bedingungen (z.B. kleine Wellenlängenbereiche im Roten für harte Schichten) die Vereinfachung konstanter optischer Parameter zur Ermittlung der Schichtdicke legitim ist. Die Auswertung der in dieser Arbeit durchgeführten Reflektometriemessungen erfolgen in den Fällen, in denen keine wellenlängenabhängigen  $n$ - und  $k$ -Werten vorlagen, mit konstanten Parametern. Dies ist besonders bei Mehrschichtsystemen erforderlich, da die Bestimmung wellenlängenabhängiger Werte in den meisten Fällen bei unbekannter Zusammensetzung nahezu unmöglich ist.

Eine weitere Möglichkeit, die Unterbestimmtheit von Gleichung 2.72 bzw. 2.73 zusätzlich einzuschränken, ist durch folgenden Sachverhalt gegeben. Bei Depositionsexperimenten kann bei unveränderten Experimentierbedingungen davon ausgegangen werden, dass sich die optischen Konstanten im Verlauf der Beschichtung nicht stark ändern, sondern für alle Spektren dieser Kampagne als gleich angesehen werden können und sich ausschließlich die Schichtdicke erhöht. Demnach müssen die optischen Konstanten für alle Spektren passen, d.h. die Summe der Abweichungsfehler zwischen theoretischer und experimenteller Reflektivität muss minimal sein. Dies schränkt den Bereich der optischen Parameter ein. Bei der Auswertung der Spektren erfolgt dies dadurch, dass für alle Reflektivitäten einer Messkampagne für alle Kombinationen der optischen Parameter und der Schichtdicke über einen vorher festgelegten Wellenlängenbereich die oben bereits angesprochene normierte Standardabweichung bestimmt wird. Diese Methode beruht auf dem Prinzip der Regressions-Analyse mit der Standardabweichung als so genannter „Merit“-Funktion (Leistungsfunktion) [144]. Zur eindeutigeren Bestimmung der besten Parameter gehen bei der Berechnung die Vorinformationen über mögliche optische Konstanten (beschränkte Intervalle) mit ein, die sich auf Annahmen über den Härtegrad der zu untersuchenden Schicht (harte oder weiche Schicht) stützen.

# Kapitel 3

## Die Bayessche Wahrscheinlichkeitstheorie

Die Auswertung von experimentellen Daten, bei denen nur ein kleiner Teil der tatsächlich interessierenden Daten bzw. unvollständiges Wissen zu deren Hintergründen vorliegt, gestaltet sich in der Regel problematisch. Meist sollen jedoch auch in diesen Fällen Aussagen getroffen werden, deren Allgemeingrad über den begrenzten Teil der zur Verfügung stehenden experimentellen Beobachtungen und Erfahrungen hinausgeht. Ein Beispiel für die angesprochene Schwierigkeit ist die Lösung des inversen Problems der quantitativen Massenspektrometrie. Das Auftreten von Zerfallsmustern und die damit verbundenen Problematiken der Identifikation von Molekülen und Atomen in der gemessenen Gasphasenzusammensetzung wurde bereits ausführlich in Abschnitt 2.2.3 erläutert.

Ein wirksames Instrument zur Überwindung der Unvollständigkeit ist die „Bayessche Wahrscheinlichkeitstheorie“ (Statistik), da sie Unsicherheiten und unvollständiges Wissen bei der Beurteilung von wissenschaftlichen Hypothesen und Vorhersagen rational quantifiziert [79].

Die Bayessche Statistik geht auf den englischen Mathematiker und Geistlichen Thomas Bayes (1702-1761) zurück, der das nach ihm benannte „Bayessche Theorem“ entwickelte, welches ein elementares Theorem der Wahrscheinlichkeitstheorie darstellt. Erst zwei Jahre nach seinem Tod wurden seine Ideen und ein Spezialfall des Bayesschen Satzes in den Philosophical Transactions der Royal Society unter dem Namen „An Essay towards Solving a Problem in the Doctrine of Chances“ veröffentlicht [23].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendung der Bayesschen Statistik auf die Auswertung von Quadrupolmassenspektrometerdaten, da dieses es erlaubt, die für die quantitative Auswertung nötigen Kalibrierungsmessungen zusammen mit den zu analysierenden Spektren auszuwerten. Voll-

ständige und detaillierte Beschreibungen der Grundlagen der Theorie können z.B. in [14, 5, 10] nachgelesen werden. Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit den Grundgleichungen der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie und die damit zusammenhängenden Begriffe („Likelihood“, „a posteriori“ und „a priori“). Die Leistungsfähigkeit und Anwendbarkeit auf QMS-Daten soll anhand eines Beispiels gezeigt werden, das dem Verständnis der Theorie dienen soll.

## 3.1 Grundlegendes

Bei der Beschäftigung mit der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie werden folgende Kennzeichen besonders deutlich:

Eine Wahrscheinlichkeit wird in der Bayesschen Datenanalyse nicht wie in der orthodoxen Statistik als relative Häufigkeit und damit als absolute Größe betrachtet, sondern als Wahrheitsgrad einer Hypothese definiert. Es werden demnach keine absoluten Wahrscheinlichkeiten ermittelt, da sie immer von der genauen Spezifizierung der Hintergrundinformation  $I$  abhängig sind. Weiterhin können Aussagen über unbekannte Größen getroffen werden, da Intervalle mit den höchsten Wahrscheinlichkeiten (bei Punktschätzungen sogar der wahrscheinlichste Wert, der Erwartungswert) bestimmt werden [136]. All diese Vorzüge dürfen jedoch nicht vergessen lassen, dass es sich bei der Bayesschen Datenanalyse um eine Wahrscheinlichkeitstheorie handelt und die durch sie gewonnenen Ergebnisse und Aussagen nachträglich hinreichend kritisch betrachtet werden müssen, da es sich bei dieser Art von Statistik um eine schließende und nicht um eine beschreibende Statistik handelt. Auch unlogische (unphysikalische oder in der im Weiteren beschriebenen Anwendung chemisch ausgeschlossen) Ergebnisse können unter Umständen eine hohe Wahrscheinlichkeit aufweisen.

In der Literatur ist in diesem Zusammenhang z.B. der folgende Ausspruch nachzulesen [79]: „Die beiden kategorialen Entscheidungsmöglichkeiten „für“ oder „gegen“ eine Hypothese, „Akzeptierung“ oder „Verwerfung“ einer Hypothese, die bei einem Test im Vordergrund stehen, spielen im Bayes-Ansatz eher eine sekundäre Rolle. Im Bayes-Ansatz wird vom „Lernen aus Erfahrung“ ... gesprochen.“

### 3.1.1 Bedingte Wahrscheinlichkeiten

Das Bayessche Theorem basiert auf bedingten Wahrscheinlichkeiten. Allgemein ist  $P(A/B)$  die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines Ereignisses  $A$  unter der Bedingung, dass auch  $B$  eingetreten ist.  $A$  ist hierbei das bedingte

und  $B$  das bedingende Ereignis. Der Wahrheitsgrad einer Behauptung wird demnach durch die bedingte Wahrscheinlichkeit  $P(A/B)$  ausgedrückt und es ergibt sich eine Normierung über die Summenregel [84]:

$$P(A/B) + P(\bar{A}/B) = 1, \quad (3.1)$$

wobei  $\bar{A}$  das Gegenteil der Behauptung  $A$  bedeuten soll.

In vielen Fällen sind mehrere Ereignisse gegeben, die von einem bedingten Ereignis abhängig sind. Mit Hilfe der Produktregel lässt sich nun z.B. die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Behauptungen  $A$  und  $B$  gleichzeitig unter der Bedingung  $I$  gültig sind, durch ihre Einzelwahrscheinlichkeiten ausdrücken [79]:

$$P(A, B/I) = P(A/B, I) \cdot P(B/I) = P(B/A, I) \cdot P(A/I). \quad (3.2)$$

Die Rechenregeln zur quantitativen Beschreibung von bedingten Wahrscheinlichkeiten wurden von R. T. Cox entwickelt [20].

### 3.1.2 Das Bayessche Theorem und Marginalisierung

Aufbauend auf die Summen- (Gleichung 3.1) und die Produktregel (Gleichung 3.2) lassen sich die beiden Grundgleichungen der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie ableiten [136]:

1. Das Bayessche Theorem: 
$$P(A/B, I) = \frac{P(A/I) \cdot P(B/A, I)}{P(B/I)} \quad (3.3)$$

2. Die Marginalisierungsregel: 
$$P(A/I) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(A, B/I) dB. \quad (3.4)$$

Auf eine ausführliche Diskussion der Marginalisierung wird verzichtet, da detaillierte Erläuterung [136] entnommen werden können.

Zum Verständnis des Bayesschen Theorems werden im Folgenden die einzelnen Komponenten näher erläutert.

- $P(A/I)$  wird als so genannte „**a priori**“ **Wahrscheinlichkeit** (a priori) (Anfangswahrscheinlichkeit) bezeichnet. Diese Wahrscheinlichkeit wird vor einer Messung bzw. einem Test dem Ereignis bzw. dem unbekanntem Parameter zugeordnet. In vielen Fällen handelt es sich bei den „a priori“ Wahrscheinlichkeiten um Expertenwissen (Literaturwissen), welches abhängig ist von der Quelle (Experte, . . .). Die Wahrscheinlichkeit  $P(A/I)$  ist somit nicht einzigartig, da es von den äußeren Umständen beeinflusst und hier durch  $I$  repräsentiert wird.

- $P(B/A, I)$  wird als **Likelihood** bezeichnet. Die Likelihood weist dem Ereignis  $B$  eine Wahrscheinlichkeit zu, für den Fall, dass die Hypothese  $A$  zutrifft. Sie stellt somit eine Stichprobenverteilung bei gegebenem  $A$  dar und repräsentiert die Vorwärtsrechnung.
- $P(A/B, I)$  wird als so genannte „a posteriori“ **Wahrscheinlichkeit** (a posteriori) bezeichnet. Die Anfangswahrscheinlichkeit wird mittels Likelihood derart modifiziert, so dass zusätzliche Informationen über  $A$  vorhanden sind und eine Wahrscheinlichkeit für das unbekannte Phänomen berechnet werden kann.
- $P(B/I)$  ist die globale Likelihood des Ereignisses  $B$ . Sie sollte als Normierungskonstante interpretiert werden, die dafür sorgt, dass die Wahrscheinlichkeit  $P(A/B, I)$  zwischen 0 und 1 liegt. Mit Hilfe des Theorems der totalen Wahrscheinlichkeiten [79], welches besagt, dass wenn  $\{A_1, \dots, A_n\}$  eine Menge an Ereignissen ist und wenn diese sich gegenseitig ausschließen (als exklusiv sind), dann ist  $P(B/I)$  gegeben durch

$$P(B/I) = \sum_{i=1}^n P(A_i/I) \cdot P(B/A_i I). \quad (3.5)$$

Einleitend wurde dargestellt, dass es sich beim Bayesschen Theorem um eine Regel bzw. ein Rezept handelt, welches Unsicherheiten von unbekanntem Größen aufgrund von zusätzlichen Vorinformationen und Stichproben (Experimente) rational revidiert. Anhand der „a posteriori“ Wahrscheinlichkeit kann nun gesehen werden, dass dieses Theorem tatsächlich ein Rezept zum Lernen beinhaltet, da sich das Bayessche Theorem folgendermaßen schreiben lässt:

$$\text{a posteriori} \propto \text{a priori} \cdot \text{Likelihood}. \quad (3.6)$$

In vielen Anwendungsbeispielen wird nicht von Ereignissen sondern von Hypothesen ausgegangen, die aufgestellt werden, um die Ursache bestimmter Wirkungen und Effekte zu erklären. Wird nun z.B. ein Experiment durchgeführt und die Ergebnisse lassen sich in den Daten  $D$  zusammenfassen, dann können verschiedene hypothetische Annahmen  $H$  zur Ursache der Daten  $D$  formuliert werden. Meist gibt es zur Ermittlung der Ergebnisse aufgrund experimenteller Begebenheiten noch Zusatzinformationen  $I$  zu  $H$  und  $D$ . Das Bayessche Theorem für das angesprochene Beispiel hat dann die folgende Form:

$$P(H/D, I) = \frac{P(H/I) \cdot P(D/H, I)}{P(D, I)}. \quad (3.7)$$



Mit Hilfe des aufgestellten Theorems ist es möglich, die Vorinformationen einer Hypothese durch experimentelle Daten und andere Zusatzinformationen zu erweitern, um somit die anfängliche Unsicherheit einer Hypothese, die nur aufgrund von so genanntem Expertenwissen oder Erfahrungswerte begründet ist, zu minimieren. Das Bayessche Theorem gilt sowohl für Wahrscheinlichkeiten  $P$  als auch für Wahrscheinlichkeitsdichten  $p$ , da die Wahrscheinlichkeit  $P(H)$  gegeben ist durch  $P(H) = \int p(h)dh$  [133], wenn  $P(H)$  die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass die Hypothese  $H$  den Wert  $h$  in einem infinitesimalen Bereich  $dh$  um  $h$  annimmt.

## 3.2 Anwendbarkeit auf QMS-Daten

Bevor nun ausführlich auf die Anwendbarkeit der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie auf die Auswertung von Quadrupolmassenspektrometerdaten eingegangen wird, soll zunächst der Grund erklärt werden, warum die Bayessche Datenanalyse mitunter die einzige Möglichkeit ist, derartige Daten zu untersuchen.

Bei der Auswertung von mehrkomponentigen QMS-Spektren müssen mehrere Probleme berücksichtigt und gelöst werden. Zum einen ist das „Zerfallsmuster“ (CP) eines Moleküls bzw. eines Atoms keine intrinsische Eigenschaft, sondern vom verwendeten QMS, den eingestellten Arbeitsparametern des QMS und den Experimentierbedingungen abhängig. Das CP kann sich für jedes Molekül bei verschiedenen Experimenten ändern. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 3.1 für verschiedene Experimentierbedingungen graphisch dargestellt.

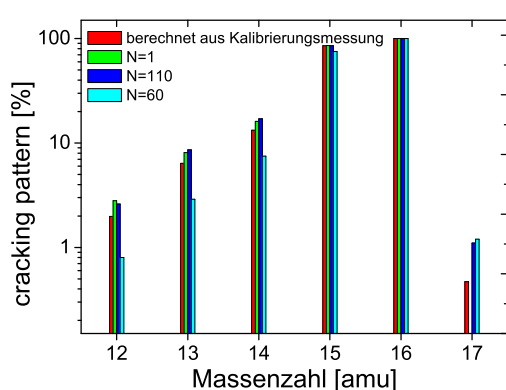


Abbildung 3.1: Vergleich des Fragmentierungsmusters („cracking pattern“) für Methan zusammengestellt aus unterschiedlichen Quellen. Die roten Balken wurden berechnet aus den sich für diese Arbeit ergebenden Kalibrierungsdaten für eine bestimmte Experimentiersituation. Die Rohdaten der anderen Balken können [18] für verschiedene Bedingungen entnommen werden, welche durch die unterschiedlichen Bezeichnungen  $N$  gekennzeichnet sind.

Das von den Experimentierbedingungen abhängige Zerfallsmuster kann mit Hilfe von Kalibrierungsmessungen unter den entsprechenden Bedingungen für jede Gaskomponente bestimmt werden. Problematisch ist jedoch, dass

eine Kalibrierung für Radikale, instabile Moleküle und teilweise stabile Moleküle nicht bzw. nicht immer möglich ist. Zum anderen besitzen auch trotz Kalibrierung die daraus berechneten Fragmentierungsmuster Unsicherheiten (Varianzen). In der Realität muss auch davon ausgegangen werden, dass die im Experiment ermittelten QMS-Daten nicht rauschfrei sind und demnach Fehler besitzen.

Prinzipiell gibt es mehrere Möglichkeiten mehrkomponentige QMS-Spektren auszuwerten. Der einfachste Fall liegt vor, wenn die Fragmentierungsmuster der Moleküle und Atome, aus denen sich die zu untersuchende Gasmischung zusammensetzt, nicht überlappen. Dieser Fall ist selten, aber möglich und dann kann die Gaszusammensetzung durch einfache Matrixinversion bestimmt werden. Hierbei muss jedoch davon ausgegangen werden, dass die entsprechenden Muster exakt für alle Komponenten gegeben sind und die Messung völlig rauschfrei ist. Dies ist wie oben angesprochen nicht realistisch.

Die Methode der kleinsten Quadrate [6] entschärft das Problem der Unsicherheiten der Messdaten, da die Anzahl der Messkanäle (Massenzahlen) immer größer sein wird als die Anzahl, der in der Gasmischung enthaltenen Moleküle und Atome. Aufgrund dieses Sachverhaltes ist die Methode mit relativ kleinen Fehlern behaftet, bedarf jedoch ebenfalls einer genauen Kenntnis des Zerfallsmusters für alle Gaskomponenten. Praktisch zeigten sich nach Anwendung dieser Methode auf stark verrauschte QMS-Daten unphysikalische und chemisch ausgeschlossene Ergebnisse, d.h. teilweise werden negative Konzentrationen berechnet [6].

Neben den unpraktikablen angesprochenen Methoden wird in der Literatur (z.B. in [133, 72]) die Bayessche Wahrscheinlichkeitstheorie für die Auswertung von QMS-Daten vorgeschlagen. Die Auswertung mittels Bayesscher Statistik ermöglicht nicht nur die Einbeziehung sämtlicher Unsicherheiten, sondern auch die Berücksichtigung von Zusatzinformationen wie z.B., dass Konzentrationen niemals negativ sein können. In eine Analyse gehen neben theoretischen Fragmentierungsmustern auch Kalibrierungsmessungen ein. Der Algorithmus berechnet zum einen relative Konzentrationen und deren Unsicherheiten und zum anderen können durch die Vorinformationen verbesserte (realitätsnahe) „cracking pattern“- Koeffizienten aller beteiligten Gaskomponenten abgeleitet werden. Diese Vorzüge wurden bereits eingangs hervorgehoben.

Im folgenden Abschnitt werden nur die wichtigsten Grundzüge der Analyse von QMS-Daten mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitstheorie skizziert. Für eine ausführliche und vollständige Herleitung der zu verwendenden Gleichungen sei auf [133, 72, 131] verwiesen.

### 3.2.1 Grundzüge des Algorithmus

Die Anwendung der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie auf die Analyse eines mehrkomponentigen Massenspektrums erfordert zunächst die Formulierung eines Problems in Form einer „Modellgleichung“.

Zur Aufstellung einer Modellgleichung wird davon ausgegangen, dass sich ein Massenspektrum auf jedem Kanal (Massenzahl)  $d_n$  linear aus den Einzelsignalen an beteiligten Gaskomponenten  $i$ , gewichtet mit ihrer aktuellen Konzentration  $x_i^{\text{abs}}$ , und ihrer entsprechenden Nachweisempfindlichkeit  $\xi_i$  zusammensetzt. Das Grundproblem stellt die Vorwärtsrechnung dar und kann demnach für jeden einzelnen Kanal folgendermaßen formuliert werden:

$$d_n = \sum_i^k C_{ni} \xi_i x_i^{\text{abs}} + \epsilon_n \quad (3.8)$$

Hierbei ist  $C_{ni}$  die  $n$ -te Komponente des „cracking pattern“-Vektors des Atoms bzw. Moleküls  $i$  und  $\epsilon_n$  der Messfehler der experimentellen Daten  $d$  auf jedem Kanal  $n$ .

Für kalibrierte Moleküle und Atome kann der aktuelle Wert für  $\xi_i$  direkt der Kalibrierungsmessung des verwendeten Massenspektrometers entnommen werden. Da dies jedoch nicht für alle zu untersuchenden Gaskomponenten einer Mischung (Radikale, instabile Moleküle) möglich ist, ist es für eine Bayessche Datenanalyse hilfreich, den Empfindlichkeitsfaktor  $\xi$  zunächst direkt mit der absoluten Konzentration zu verknüpfen:

$$x_i = x_i^{\text{abs}} \cdot \xi_i \quad (3.9)$$

Wird nun Gleichung 3.8 mit der Zusammenfassung von Gleichung 3.9 kombiniert, dann kann die für die Untersuchung von mehrkomponentigen Massenspektren vorliegende Modellgleichung in folgender Art und Weise formuliert werden:

$$d = Cx + \epsilon \quad (3.10)$$

$d$  ist der Datenvektor,  $C$  die „cracking pattern“-Matrix,  $\epsilon$  der Vektor der Messunsicherheit des Datenvektors und  $x$  der Konzentrationsvektor aller Gaskomponenten zusammen. Zur einfacheren Verständlichkeit werden Matrizen mit großen und Vektoren mit kleinen Buchstaben geschrieben.

Die Aufgabe der Datenanalyse besteht nun darin, z.B. neben der gesuchten Konzentration auch eine Fehlerangabe dafür zu erhalten. D.h. gesucht ist der Erwartungswert  $\langle x \rangle$  und dessen Standardabweichung  $\sigma(x)$ . Alle folgenden Betrachtungen beziehen sich ausschließlich auf die Bestimmung der Einzelkonzentrationen der Moleküle einer Gasmischung, können jedoch analog

auch für die Abschätzung der veränderten „cracking pattern“-Matrix erfolgen (siehe z.B. [131]).

Allgemein lässt sich der Erwartungswert  $\mu$  einer Observablen  $y$  unter Berücksichtigung von Zusatzinformationen  $I$  folgendermaßen bestimmen:

$$\mu = \langle y \rangle = \int y \cdot p(y/I) dy, \quad \text{mit der Normierung:} \quad \int p(y/I) dy = 1. \quad (3.11)$$

Entsprechend dem Wissenstand über die Erwartungswerte und Fehler können die Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $p(y/I)$  bestimmt werden, wobei es hierfür unendlich viele gibt, die zum gleichen Erwartungswert führen können. E. T. Jaynes schlug 1957 [67] zur Lösung dieses Problems eine Methode vor, die unter dem Namen „Prinzip der maximalen Entropie“ bekannt ist [136]. Diese Methode sagt aus, dass die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung gewählt werden sollte, die die höchste Entropie besitzt unter Berücksichtigung aller Grenzen. D.h. zur Spezifikation der Verteilung über den Erwartungswert hinaus sollten keine weiteren Zusatzinformationen mit einfließen, sondern es sollte die Verteilung mit der größten Unsicherheit, die mit der Normierung vereinbar ist, verwendet werden. Explizit zeigt sich, dass als ein Maß für diese Unsicherheit die Shannon-Entropie  $SE$  verwendet werden kann [135]:

$$SE = - \sum p(y/I) \cdot \ln(p(y/I)). \quad (3.12)$$

Sind z.B. die Erwartungswerte der Observablen sowie dessen Fehler  $\epsilon$  bekannt, dann ist die Standardabweichung  $\sigma$  über den Erwartungswert der quadratischen Abweichung des Wertes vom Mittelwert definiert:

$$\sigma^2(y_i) = \langle (y_i - \langle y_i \rangle)^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle - \langle y_i \rangle^2. \quad (3.13)$$

Wird nun die Entropie unter Berücksichtigung der Standardabweichung  $\sigma$  und der Gleichung 3.11 nach dem Jaynesschen Prinzip maximiert, so ergibt sich für diesen Fall:

$$p(y/\mu, \sigma, I) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(y - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.14)$$

die Gaußsche Normalverteilung, die die Funktion mit der höchsten Entropie und folglich dem niedrigsten Grad an Zusatzinformationen darstellt [136].

Bezogen auf den hier untersuchten Fall der Bestimmung der Molekül-Konzentrationen  $x$  und deren Standardabweichungen ergeben sich folgende Abschätzungen:

Im Normalfall wird davon ausgegangen, dass  $\langle \epsilon \rangle = 0$  und  $\langle (\epsilon)_n^2 \rangle = \sigma_n^2$  gilt.

Diese Annahmen können mit Gleichung 3.10 folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\langle d - Cx \rangle = 0 \quad (3.15)$$

$$\langle (d - Cx)_n^2 \rangle = \sigma_n^2. \quad (3.16)$$

Unter Kenntnis dieser Annahmen und dem „Prinzip der maximalen Entropie“ [136] kann für die Analyse von Quadrupolmassenspektrometerdaten einer Einzelmessung die folgende Stichprobenverteilung der Daten, die so genannte „Likelihood“ in Form einer Gaußverteilung definiert werden:

$$p(d/x, C, S, I) = \frac{1}{\prod_n \sigma_n \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}(d - Cx)^T S^{-2}(d - Cx)\right), \quad (3.17)$$

hierbei ist  $S^{-2}$  eine Diagonalmatrix mit den Elemente  $1/\sigma_n^2$  und  $I$  steht für alle weiteren Hintergrundinformationen, die verfügbar sind.

In vielen Anwendungen sollen nicht nur einzelne QMS-Messungen untersucht werden, sondern meist sollen viele Messungen gleichzeitig hinsichtlich der Gaszusammensetzung betrachtet werden. Die Betrachtung einer willkürlichen Anzahl von Messungen  $\{d_j\}$  kann jedoch analog durchgeführt werden. Die bedingte Wahrscheinlichkeit bzw. Likelihood

( $p(d/x, C, S, I)$ ) ergibt sich dann zu:

$$p(\{d_j\}/\{x_j\}, C_m, \{S_j\}, I) \quad (3.18)$$

Mit Hilfe der Produktregel für bedingte Wahrscheinlichkeiten und dem „Konzept der logischen Unabhängigkeit“ [84], nachdem gilt, dass nur der Datenvektor  $d_i$  von der Konzentration  $x_i$  und den Fehlern  $\sigma_i$  der entsprechenden Messung abhängt, folgt:

$$p(\{d_j\}/\{x_j\}, C, \{S_j\}, I) = \prod_j p(d_j/x_j, C_m, S_j, I), \quad (3.19)$$

wobei jeder Faktor die Form der Gleichung 3.17 besitzt. Die Gleichung 3.19 stellt die allgemeinste Form und somit den Endausdruck der Likelihood für das Problem der Auswertung von mehrkomponentigen QMS-Spektren dar. Zur Vereinfachung wird im Folgenden die Notation  $\{d_j\} \equiv D$ ,  $\{x_j\} \equiv X$  und  $\{S_j\} \equiv S$  verwendet, wobei  $D$  und  $X$  Matrizen mit  $j$  Spalten darstellen, die sich aus den Vektoren  $x_j$  und  $d_j$  zusammensetzen.

Nach der Aufstellung der Likelihood müssen nun im folgenden Schritt Abschätzungen für die sich verändernde „cracking pattern“-Matrix mit den Koeffizienten  $c_m$  (mit  $m = 1, \dots, M$ ) und für die Konzentration  $x_j$  ( $j = 1, \dots, J$ )

aus der Form der Likelihood abgeleitet werden.

Zunächst wird der Erwartungswert für  $x_k$  aus der Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(X/D, S, I)$  berechnet:

$$\langle x_k \rangle = \int x_k \cdot p(X/D, S, I) dX. \quad (3.20)$$

Die im Integral enthaltene Wahrscheinlichkeitsdichte kann aus dem Bayesschen Theorem abgeleitet werden. Es ergibt sich für  $p(X/D, S, I)$ :

$$p(X/D, S, I) = \frac{p(X/I) \cdot p(D/X, S, I)}{p(D/S, I)}. \quad (3.21)$$

Mit Hilfe der Marginalisierungsregel (Gleichung 3.4) kann die in der Gleichung 3.21 enthaltene Likelihood in folgender Art und Weise ausgedrückt werden:

$$p(D/X, S, I) = \int d\tilde{C} p(D, \tilde{C}/X, S, I) = \int d\tilde{C} p(\tilde{C}/I) \cdot p(D/\tilde{C}, X, S, I). \quad (3.22)$$

Hierbei ist zu beachten, dass  $p(\tilde{C}/X, S, I) = p(\tilde{C}/I)$  gilt, da weder die Konzentration noch die Fehler der Messung irgendwelche Informationen zu den „cracking“-Koeffizienten beinhalten. Vor der Auswertung der Zusammensetzung einer Gasmischung sind in den meisten Fällen keine genauen Informationen über die Konzentration bekannt. Aus diesem Grund wird für die „a priori“-Wahrscheinlichkeitsdichte bzw. Verteilung  $p(X, I)$  eine flache Verteilung angenommen, d.h. die Konzentration jeder einzelnen Gaskomponente sei gleich.

Für den Erwartungswert der Konzentration ergibt sich mit Gleichung 3.20, 3.21 und 3.22 nachfolgender Ausdruck:

$$\langle x_k \rangle \propto \int d\tilde{C} p(\tilde{C}/I) \int dX x_k p(D/X, \tilde{C}, S, I) \quad (3.23)$$

Der Normierungsfaktor aus Gleichung 3.21  $p(D/S, I)$  und die flache Verteilung der „a priori“, der einen konstanten Faktor einführt, wurden durch eine Proportionalität ersetzt.

Die vollständige Integration des inneren Integrals ergibt:

$$\int dX x_k p(D/X, \tilde{C}, S, I) = x_{k0} \prod_j \exp\left(-\frac{R_j}{2}\right) |\det Q_j|^{-\frac{1}{2}} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} \text{mit: } x_{k0} &= Q_k^{-1} C_k^T S_k^{-2} d_k \\ R_j &= d_j^T S_j^{-2} d_j - x_{j0}^T Q_j x_{j0} \\ Q_j &= C_j S_j^{-2} C_j. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Auf die Berechnung der Matrixgleichungen 3.25 soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, hierzu sei z.B. auf [112] verwiesen.

Zur vollständigen Integration von Gleichung 3.23 muss im Folgenden noch die „a priori“,  $p(\tilde{C}/I)$  betrachtet werden. Als Vorinformation  $I$  kann an dieser Stelle die Literatur (z.B. [18]) oder Datenbanken (z.B. [138]) herangezogen werden, um ein Anfangsfragmentierungsmuster anzunehmen. Da die theoretischen Zerfallsmuster nur Punktab schätzungen sind, ergibt sich für die Anfangswahrscheinlichkeitsdichte eines Elementes unter Verwendung des Prinzips der maximalen Entropie [136]:

$$p(\tilde{c}/I) = p(\tilde{c}/c_0) = \exp(-\lambda\tilde{c})/Z \quad (3.26)$$

eine allgemeine Exponentialfunktion, wobei  $c_0$  der Literaturwert für das entsprechende Matrixelement  $\tilde{c}$  ist. Die Anfangswahrscheinlichkeitsdichte aller Elemente von  $\tilde{C}$  ergibt sich durch Multiplikation der Einzelwahrscheinlichkeitsdichten zu:

$$p(\tilde{C}/I) = p(\tilde{C}/C_0) = \prod_{nm} p(\tilde{c}_{nm}/c_{0,nm}). \quad (3.27)$$

Die Gleichungen 3.27 und 3.24 liefern alle notwendigen Informationen, um nun die vollständige Integration in der Gleichung 3.23 ausführen zu können. Die Integration über  $\tilde{C}$  kann mittels des Markov Chain Monte Carlo Prozesses (MCMC) und der Stichprobendichte ( $\rho(\tilde{C})$ ) erfolgen:

$$\rho(\tilde{C}) \propto p(\tilde{C}/I) \prod_j \exp\left(-\frac{R_j}{2}\right) |\det Q_j|^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.28)$$

Nach der Berechnung des Erwartungswertes kann nun auch das 2. Moment von  $x_k$  bestimmt werden, was der Standardabweichung von  $x_k$  entspricht.

### 3.2.2 Beispiel CH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>-Plasma

Die Leistungsfähigkeit und die Grenzen der Bayesschen Datenanalyse von QMS-Spektren soll anhand des Zersetzungsverhaltens von Methan bei Injektion von 2 sccm in ein Wasserstoffplasma ( $\bar{n}_e = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und  $\bar{T}_e = 4,4 \text{ eV}$ ) exemplarisch gezeigt werden.

Bevor die Daten mit Hilfe der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie ausgewertet werden können, ist die Ermittlung der entsprechenden Datenmatrix erforderlich. Hierzu werden die QMS-Signale und Fehler des Untergrundes (QMS<sub>back</sub>) und die entsprechenden QMS-Signale und Fehler des zu untersuchenden Experimentierabschnittes (QMS<sub>fore</sub>) für jede einzelne Massenzahl

( $MZ=m/q$ ) bestimmt und voneinander subtrahiert

$$QMS_{diff,MZ} = QMS_{fore,MZ} - QMS_{back,MZ} \pm \Delta(QMS_{fore,MZ} + QMS_{back,MZ}). \quad (3.29)$$

Der Datenvektor für das hier zu diskutierende Beispiel ist in Abbildung 3.2 graphisch dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit der Darstellung sind die Massenzahlen, auf denen keine Signaländerung zwischen Untergrund und  $\text{CH}_4$ -Einlass auftraten, nicht berücksichtigt. In Abbildung 3.2 sind sowohl die QMS-Signale mit und ohne Einlass als auch die Differenzsignale gezeigt.

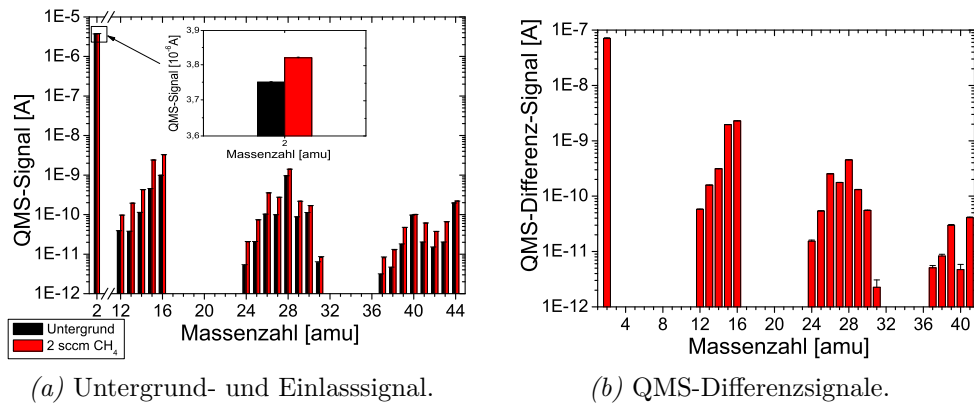


Abbildung 3.2: QMS-Signale beim Einlass von 2 sccm  $\text{CH}_4$  in ein  $\text{H}_2$ -Plasma.

Der nächste Schritt ist die Überlegung theoretischer Kombinationsmöglichkeiten von Gasmischungen, d.h. die Vorwärtsrechnung, die das experimentell erhaltende QMS-Differenzsignalspektrum erklären könnten.

Massenzahl in amu	mögliche Gase
2	Wasserstoff
12,13,14,15,16	Methan
24,25,26,27,28,29,30	$\text{C}_2\text{H}_y$ (mit $y=2,4,6$ )
38,39,40,41, (42,43,44)	$\text{C}_3\text{H}_y$ (mit $y=4,6,8$ )

Tabelle 3.1: Zusammenstellung der reagierenden Massenzahlen und mögliche Gase, die auf diesen Massenzahlen Signaländerungen hervorrufen.

Tabelle 3.1 fasst zusammen, welche Gase auf welchen Massenzahlen ( $m/q$ ) hauptsächlich Signaländerungen hervorrufen. Weiterhin ist es hilfreich die Verteilung der Fragmentierungsmuster der entsprechenden Gase graphisch aufzutragen. Dies ist für einige Kombinationen in Abbildung 3.3 dargestellt.



Hierbei wurde auf Wasserstoff verzichtet, da dieser die höchste Konzentration bei den Experimenten aufweist und der Beitrag auf MZ 2 amu fast ausschließlich vom Wasserstoff stammt.

Die in Klammern angegebenen Massenzahlen sind im verwendeten QMS bezüglich ihrer Signalstärken nicht kalibriert. D.h. eine Reaktion auf diesen Massen muss für die Aufstellung von Hypothesen möglicher Gasmischungen mitbetrachtet werden. Da die Signalstärken jedoch nicht kalibriert sind, müssen sie bei einer Berechnung mittels Bayesscher Datenanalyse außen vor bleiben. Ein Vergleich zwischen den Abbildungen 3.2b und 3.3b zeigt sofort, dass das hier angenommene Gasgemisch das QMS-Differenzsignalspektrum un-

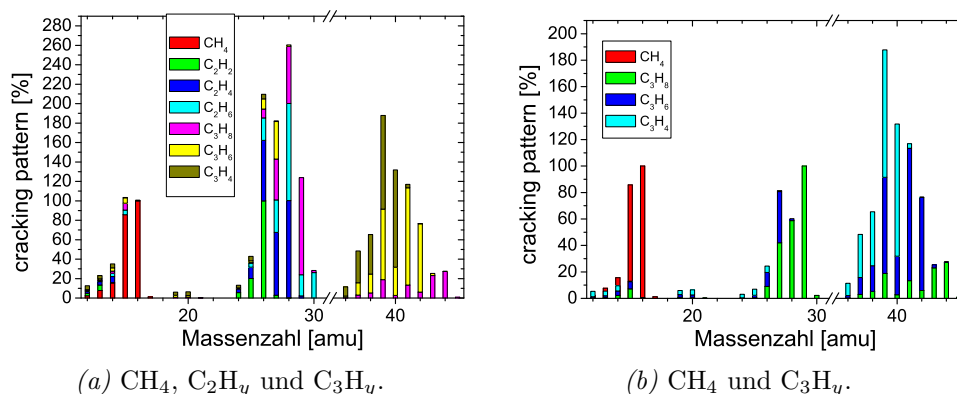


Abbildung 3.3: Vergleichende Darstellung der Verteilung der Fragmentierungsmuster („cracking pattern“) für zwei verschiedene Kombinationen an Kohlenwasserstoffen. Die Rohdaten für die Graphiken können A.3 entnommen werden.

ter keinen Umständen erklären kann. Dieser Fall kann bei der Aufstellung von hypothetischen Gasmischungen für die Bayessche-Berechnung unbeachtet bleiben. Im Folgenden soll die Funktionsweise der Bayesschen Statistik an drei Hypothesen, die mögliche Gasmischungen enthalten, verdeutlicht werden. Hierzu wurden folgende Hypothesen aufgestellt:

1. Das Gasgemisch enthält  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$ .
2. Das Gasgemisch enthält  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_3\text{H}_8$ .
3. Das Gasgemisch enthält  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

Notwendige Voraussetzung für die nun folgende Untersuchung des Datenvektors auf die Wahrscheinlichkeit der aufgestellten Hypothesen ist die Aufstellung der „cracking pattern“-Matrix ( $C$ ) (siehe 3.2) und die Kalibrierungsmatrix ( $C_{\text{cal}}$ ) für die in den Hypothesen enthaltenden Gase.

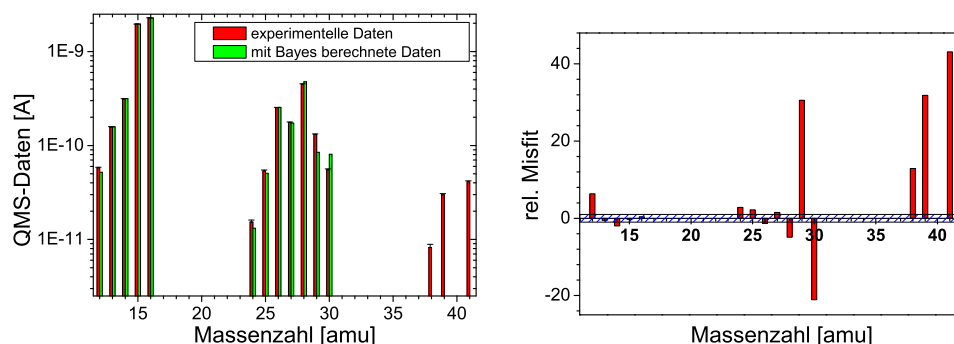
Die im Folgenden aufgeführten Ergebnisse der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie wurden mit Hilfe eines Programms namens „MassSpec“ bestimmt, welches von Thomas Schwarz-Selinger auf der Grundlage des in Abschnitt 3.2 erläuterten Algorithmus entwickelt wurde. Die verwendete Programmversion stellt jedoch bereits eine Weiterentwicklung des beschriebenen Algorithmus [133, 72] dar, da die ursprünglich zu bestimmende Konzentration mit Hilfe der Marginalisierungsregel vollständig bestimmt wird und die Kalibrierungsmessungen wie gewöhnliche Daten behandelt werden. So ist es möglich, dass letztere in Form eines informativen „a priori“ den Exponentialprior (Gleichung 3.26) modifizieren [129].

Bevor nun die Ergebnisse (Parameterschätzungen) für die jeweiligen Hypothesen im Einzelnen besprochen werden, soll an dieser Stelle noch ein Güteparameter eingeführt werden. Der so genannte „relative Misfit“ einer Berechnung mittels Bayesscher Statistik setzt sich wie folgt zusammen:

$$\text{relativer Misfit} = \frac{d(\text{exp})_{i,\text{normiert}} - d(\text{forward})_{i,\text{normiert}}}{\sigma(\text{exp})_i} \quad (3.30)$$

mit  $\sigma(\text{exp})_i = \frac{\Delta d_i}{\sum_i d_i}$

Hierbei ist  $d(\text{exp})_i$  die  $i$ .te Komponente des Datenvektors  $d_i$ ,  $d(\text{forward})_i$  die  $i$ .te Komponente des durch die Bayessche Analyse bestimmten QMS-Signals der Massenzahl  $i$  in Vorwärtsrichtung und  $\sigma(\text{exp})_i$  die  $i$ .te Komponente des normierten Fehlers der experimentellen QMS-Daten  $d_i$ . Im Idealfall, bei hohem Wahrheitsgehalt der untersuchten Hypothese, sollte der relative Misfit zwischen -1 und 1 sein. Liegt bei einer hypothetischen Gaszusammensetzung der Betrag des relativer Misfit  $\geq 1$  für eine oder mehrere Massenzahlen vor, dann kann davon ausgegangen werden, dass die aufgestellte Hypothese relativ unwahrscheinlich ist. Abbildung 3.4 zeigt die Ergebnisse der Bayesschen Datenanalyse für den Fall der Hypothese 1, bei der angenommen wurde, dass das Gasgemisch  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  enthält. Es wurden sowohl die experimentell ermittelten QMS-Differenzsignale und die durch die Bayessche Statistik in Vorwärtsrechnung bestimmten QMS-Daten vergleichend dargestellt, als auch der entsprechende relative Misfit für jede einzelne Massenzahl angegeben. Der eingezeichnete Balken zeigt das oben angesprochene Intervall eines guten relativen Misfits. Der Abbildung 3.4a kann entnommen werden, dass es eine relativ gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis im Bereich der Massenzahlen 12-16 amu vorhanden ist. Dies ist verständlich, da in diesem Bereich Methan dominiert. Die Wiedergabe der experimentellen Daten durch die Datenanalyse im Bereich der Massenzahlen 24-30 amu ist schlecht (große Abweichungen vom Intervall [-1,1]) und die höheren Massenzahlen werden überhaupt nicht wiedergegeben. Der zuletzt angesprochene Fakt



(a) Vergleich der experimentellen QMS-Daten mit den durch Bayessche Statistik berechneten.

(b) Darstellung des relativen Misfits.

Abbildung 3.4: Ergebnisse der Bayesschen Rechnungen unter Einbeziehung von Hypothese 1.

war auch nicht anders zu erwarten, da keine der in Hypothese 1 berücksichtigten Gaskomponenten, eine Signaländerung auf diesen Massenzahlen bewirkt. Es kann nach der Betrachtung dieser Ergebnisse davon ausgegangen werden, dass die im Experiment vorkommende Gasmischung nicht nur aus den in Hypothese 1 enthaltenden Gaskomponenten besteht und somit die untersuchte Hypothese zu wenig Vorinformation enthält. Die Signaländerungen auf den hohen Massen (38 bis 44 amu) legt nahe, dass im Gasgemisch zusätzlich  $C_3H_y$ -Moleküle ( $y = 4, 6, 8$ ) enthalten sein könnten.

In Hypothese 2 sind die eben angesprochenen nicht berücksichtigten Signaländerungen auf den hohen Massenzahlen durch die Hinzunahme von Propan ( $C_3H_8$ ) gewährleistet. Abbildung 3.5a können die Ergebnisse der Berechnungen entnommen werden. Der Vergleich der experimentellen Daten mit denen aus dem Algorithmus ermittelten QMS-Daten zeigt eine gute Wiedergabe der experimentellen Daten durch die mit Bayesscher Statistik berechneten Konzentrationen und Fragmentierungsmuster. Bei genauerer Betrachtung des relativen Misfits der Berechnung fällt jedoch auf, dass die Massenzahlen 12 und 13 amu geringfügig vom gewünschten Intervall  $[-1, 1]$  abweichen. Alle anderen Massenzahlen werden jedoch gut wiedergegeben. Im Zuge der Hypothese 2 wurde jede Permutation an stabilen  $C_3H_y$ -Molekülen ( $y = 2, 4, 6$ ) getestet (hier nicht gezeigt), jedoch jede Hinzunahme bzw. jedes Weglassen eines  $C_3$ -Kohlenwasserstoffs führte zu einer schlechteren Übereinstimmung als bei alleiniger Berücksichtigung von Propan (Hypothese 2). Daraus kann gefolgert werden, dass die Signaländerungen auf den hohen Massenzahlen ausschließlich auf die Existenz von Propan in der Gasmischung zurückzuführen sind.

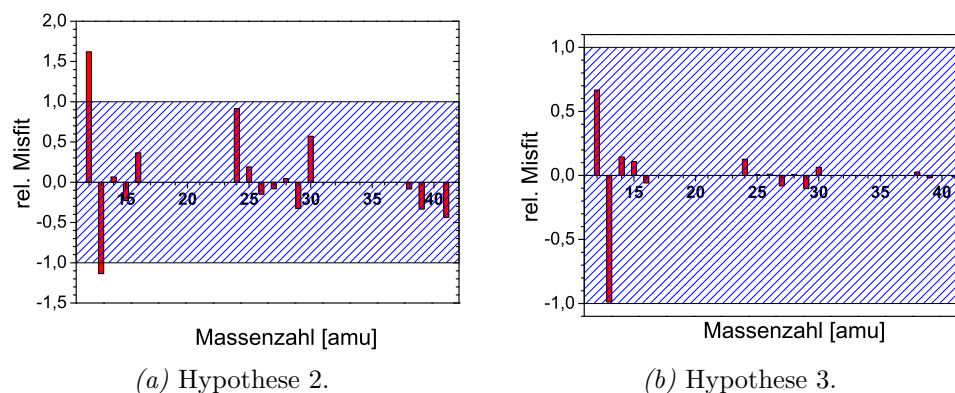


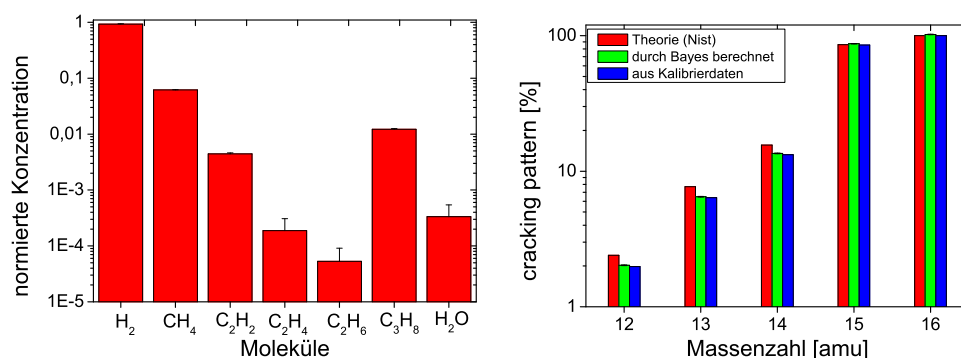
Abbildung 3.5: Darstellung der relativen Misfits der Ergebnisse der Bayesschen Rechnungen unter Einbeziehung der Gaszusammensetzungen von Hypothese 2 und 3.

In den meisten UHV-Experimentieranlagen ist nach Belüftung dieser, immer ein gewisser Prozentsatz Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) bei den Nachfolge-Experimenten in den Anlagen enthalten, so dass für Hypothese 3 die Hypothese 2 durch die Hinzunahme von Wasser in die Vorinformation erweitert wurde.

Die Ergebnisse, die sich durch Bayessche Datenanalyse unter Einbeziehung von Hypothese 3 ergeben sind eindeutig und können Abbildung 3.5b entnommen werden. Sowohl der Vergleich der QMS-Daten von Theorie und Praxis als auch der relative Misfit für die Berechnung zeigen gute Übereinstimmungen und eine vollständige Wiedergabe der experimentellen Daten im Fehlerintervall der Messgenauigkeiten. Es kann gesagt werden, dass mit großer Wahrscheinlichkeit das untersuchte Gasgemisch aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  und  $\text{H}_2\text{O}$  besteht.

Die Bayessche Wahrscheinlichkeitstheorie liefert für die betrachtete Hypothese die in Abbildung 3.6a dargestellten Erwartungswerte der normierten Speziesintensitäten (Konzentration), wobei die Nachweisempfindlichkeit der einzelnen Gaskomponenten noch nicht berücksichtigt wurde. Diese Konzentrationen können mit Hilfe der Kalibrierungsdaten für jedes einzelne Molekül in Teilchenzahldichten umgerechnet werden. Für nicht kalibrierte Moleküle kann die Teilchenzahldichte nur in relativen Einheiten angegeben werden. Auf die Angabe der Teilchenzahldichten für das dargestellte Beispiel wird an dieser Stelle verzichtet, da das hier dargestellte Beispiel Teil der Experimente ist, die ausführlich in Abschnitt 4.1.3 diskutiert werden.

Neben der Konzentration liefert die Datenanalyse modifizierte Fragmentierungsmuster. Für Methan ist das modifizierte Muster im Vergleich zu den theoretischen (Vorinformation für die Bayessche Datenanalyse) und den sich



(a) Erwartungswerte der normierten Molekülintensitäten (Konzentration)

(b) Vergleich des theoretischen Fragmentierungsmuster (CP), des modifizierten CP und des aus der Kalibrierung resultieren CP.

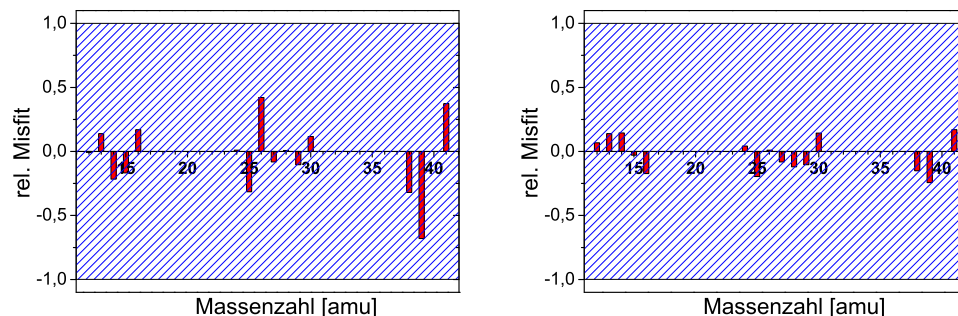
Abbildung 3.6: Ergebnisse der Bayesschen Datenanalyse unter Einbeziehung von Hypothese 3.

aus der Kalibrierungsmessung ergeben in Abbildung 3.6b dargestellt.

Der Abbildung 3.6b kann leicht entnommen werden, dass das theoretische Fragmentierungsmuster („cracking pattern“) bei der Analyse soweit modifiziert wurde, dass es nahezu dem Fragmentierungsmuster der Kalibrierungsmessung entspricht. Kleine Abweichungen sind auf mögliche Unterschiede der Experimentierbedingungen zurückzuführen.

Bis hier hin kann gesagt werden, dass die Auswertung von umfangreichen mehrkomponentigen QMS-Spektren mit Hilfe der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie und dem vorgestellten Algorithmus möglich ist. Die unbekanntes Größen wie Konzentration der beteiligten Moleküle und Atome und das sich ergebene Fragmentierungsmuster im QMS können ermittelt werden. Hierbei sei aber darauf hingewiesen, dass die Bayessche Statistik eine Wahrscheinlichkeitsrechnung ist und Erwartungswerte der unbekanntes Parameter bestimmt werden.

Die Abbildung 3.7 soll die eben aufgestellten Aussagen verifizieren. Im Zuge der Tests verschiedener Gaszusammensetzungen für das aufgeführte Beispiel wurden mit Hilfe des Algorithmus auch die in Abbildung 3.7 dargestellten Ergebnisse (relative Misfits) ermittelt. Beide hypothetischen Gaszusammensetzungen zeigen einen ausgezeichneten relativen Misfit, der teilweise sogar noch besser ist als der für Hypothese 3. Um nun eine Entscheidung zu treffen, welche hypothetische Gaszusammensetzung die wahrscheinlichste ist, müsste keine Parameterschätzung mit dem Algorithmus durchgeführt werden sondern ein so genannter Modellvergleich. Bei der Parameter-



(a) Das Gasgemisch enthält  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . (b) Das Gasgemisch enthält  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

Abbildung 3.7: Relativer Misfit für zwei weitere Gasgemischzusammensetzungen.

schätzung wird für jede Komponente immer eine gewisse Wahrscheinlichkeit (sei sie auch noch so klein) bestimmt und keine „ist vorhanden“/ „ist nicht vorhanden“-Entscheidung getroffen. Um jedoch verschiedene Modelle zu vergleichen, muss die Evidenz berechnet werden und nicht wie bei der Parameterschätzung als konstant angenommen werden. Bei einem Modellvergleich wird dasjenige Modell „bestraft“, welches mehr freie Parameter besitzt (siehe Abbildung 3.7a und 3.7b). Diese Evidenzprüfung ist im verwendeten Algorithmus nicht implementiert, d.h. wenn unter den untersuchten Hypothesen mehrere sind, die den gleichen bzw. eine guten relativen Misfit zeigen, so ist die hypothetische Gaszusammensetzung zu bevorzugen, die die wenigsten freien Parameter aufweist. Im aufgeführten Beispiel bedeutet das folgendes: Bei Hypothese 3 stehen 50 Messwerten 57 freie Parameter gegenüber (zusammengesetzt aus den Konzentrationen der 7 Moleküle und den damit zusammenhängenden freien Parametern in der „cracking pattern“-Matrix). Bei den anderen beiden Fällen stehen 84 bzw. 69 freie Parameter den 50 Messwerten gegenüber, was sich aus den zusätzlich betrachteten Molekülen ergibt.

Abschließend ist zusammenzufassen, dass anhand des aufgeführten Beispiels die Vorzüge und Nachteile (kritische Betrachtung der Ergebnisse) der Auswertung von mehrkomponentigen QMS-Spektren mittels Bayesscher Wahrscheinlichkeitstheorie gezeigt werden konnten. Mit Hilfe der Statistik steht der Auswertung von QMS-Daten ein leistungsfähiges Hilfsmittel zur Verfügung, so dass ein derart kompliziertes Problem (überlappende Fragmentierungsmuster) lösbar ist und Aussagen über die wahrscheinlichsten Gaszusammensetzungen und die entsprechenden quantitativen Konzentrationen der beteiligten Moleküle und Atome bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten getroffen werden können.

# Kapitel 4

## Plasmaeinfluss auf Kohlenwasserstoffe

Die durchgeführten Experimente zum Einfluss von Plasmen auf die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, sollen einen Beitrag zur Klärung der Fragestellung der Fragmentierung, der Umwandlung und des Transports von Kohlenwasserstoffen in Plasmen leisten. Zur Vereinfachung der Interpretation und zur besseren Trennung der einzelnen Effekte wurden Kohlenwasserstoffe in wohl definierten Mengen direkt in die Targetkammer des Plasmagenerators PSI-2 injiziert. Hierbei sollten die sich bei der Plasma-Wand-Wechselwirkung des Fusionsplasmas mit den Divertorplatten bildenden Kohlenwasserstoff simuliert werden. Durch verschiedene Diagnostiken (z.B. Quadrupolmassenspektrometrie) kann so das Zersetzungsverhalten, der Transport und die Haftung studiert werden.

Die Abbildung 4.1 zeigt einen Schnitt durch den Experimentaufbau und soll schematisch die ablaufenden Prozesse, die bei Einlass von Kohlenwasserstoffen in ein Plasma stattfinden können, veranschaulichen. Bei Kontakt der Kohlenwasserstoffe mit Plasmen kommt es zu plasma-chemischen Zersetzungsprozessen, da die Dissoziation, Ionisation, dissoziative Ionisation und Ladungsaustauschreaktionen der Kohlenwasserstoffe durch Elektronen- und Ionenstöße zu einer Fragmentierung und Umwandlung des injizierten Gases führt. Neben den Prozessen der Plasma-Chemie kann es aufgrund der Kohlenwasserstoffzersetzung dazu kommen, dass Moleküle und Radikale entstehen, die einen hohen Haftkoeffizienten besitzen und bei Wandkontakt durch Deposition auf den Wänden a-C:H-Schichten bilden. Durch die Wechselwirkung der Plasmateilchen und atomarem Wasserstoff mit den Wänden führt die physikalische Zerstäubung und chemische Erosion zur teilweisen Abtragung der gebildeten Schichten. Dieser Prozess stellt neben der eigentlichen Injektion eine Quelle für Kohlenwasserstoffe dar, die wiederum im Plasma

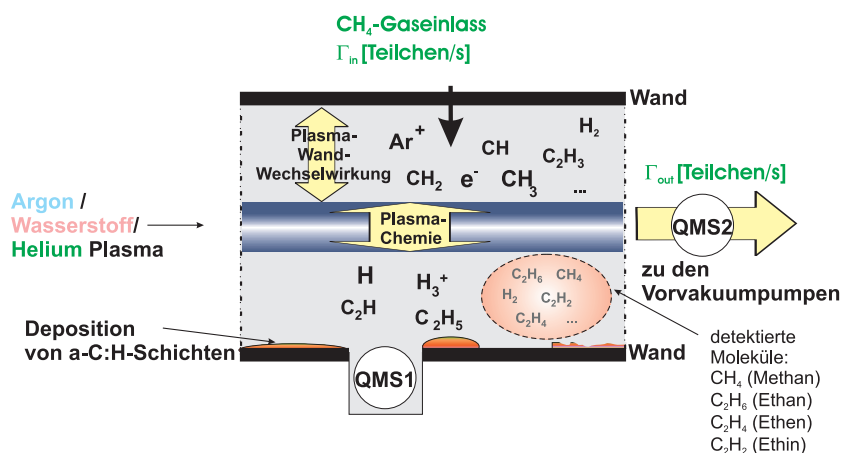


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse bei Einlass von Kohlenwasserstoffen in den Plasmagenerator PSI-2.

zersetzt werden können.

Die Aufstellung einer Teilchenbilanz ist nur möglich, wenn all diese Prozesse berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wird in den folgenden Abschnitten die Fragmentierung und Umwandlung von Methan (CH<sub>4</sub>) bei Injektion in unterschiedliche Plasmen genauer untersucht und mit Hilfe eines einfachen eindimensionalen Modells die zeitliche Veränderung der Dichte des Einlassgases studiert. Das Ziel des Modells ist es, eine Aussage darüber zu treffen, wieviel des zersetzten injizierten Methans auf den Wänden haften bleibt.

Bei der Zersetzung von Methan kommt es zur Bildung von CH-Molekülen. Aus diesem Grund wurde zur Unterstützung der Aussagen zu den plasma-chemischen Prozessen die Bildung und die Beeinflussung der CH-Moleküle durch bestimmte Parameter (Elektronendichte, Abstand zwischen Injektionsort von Methan und dem Plasmarand, Vorspannungen der Düse, ...) anhand der CH-Bandemission bei  $\lambda \approx 431$  nm studiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in Abschnitt 4.3 beschrieben.

## 4.1 Fragmentierung und Umwandlung von CH<sub>4</sub>

An die Untersuchung des Zersetzungsverhaltens von Kohlenwasserstoffen kann auf unterschiedliche Art und Weise herangegangen werden, jedoch muss bei allen Methoden darauf geachtet werden, dass diese nicht in den Prozess eingreifen. Es erwies sich als sinnvoll, das Fragmentierungsverhalten mit Hilfe von Messungen mit Quadrupolmassenspektrometern und unterstützend mit



Infrarot-Absorptionsspektroskopie in der vorliegenden Arbeit zu analysieren. Die QMS-Messungen erfolgten sowohl in der Experimentierkammer als auch in der Abpumpleitung, um eine Aussage zum einen über das Zersetzungsverhalten und die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen durch den Plasmaeinfluss und zum anderen über mögliche Reaktionsprodukte treffen zu können. Da jedoch aufgrund der Anordnung der Massenspektrometer nur die stabilen Atome und Moleküle detektierbar waren, wurde zusätzlich bei einigen Messungen ein Infrarot-Absorptionssystem in Kooperation mit dem INP Greifswald installiert, um einige Radikaldichten ( $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2$ ) zu bestimmen. Des Weiteren konnte durch Vergleich der Ergebnisse beider Diagnostiken die Methode der Kalibrierung (siehe Anhang B) der Quadrupolmassenspektrometer überprüft werden.

#### 4.1.1 Experimenteller Aufbau

Die Beschreibung der Funktionsweise der Quadrupolmassenspektrometrie erfolgte ausführlich in Abschnitt 2.2.2 und soll hier nicht wiederholt werden. Das installierte Infrarot-System, welches für einige Messungen verwendet wurde, bestand aus dem kompakten und transportablen Infrarot-Multikomponenten-Erfassungssystem **IRMA**. Es basiert auf der Grundlage der Absorptionsspektroskopie im infraroten Spektralbereich mit Hilfe durchstimmbarer Diodenlaser. Aus diesem Grund wird diese Technik auch IR-TDLAS genannt (infrared tunable diode laser absorption spectroscopy) [46]. Mit Hilfe des IRMA-System ist es möglich, die Teilchenzahldichten von stabilen Molekülen und Radikalen zu messen, Plasmen direkt zu diagnostizieren (z.B. Neutralgastemperaturen und Dissoziationsprozess) und zu kontrollieren [124]. Das gesamte System enthält vier unabhängig durchstimbare Laserdioden, die sowohl gleichzeitig, als auch getrennt voneinander verwendet werden können. Zur Ansteuerung der Dioden und zur anschließenden Datenerfassung diente eine schnelle Scansoftware, welche mit Hilfe einer „Echtzeit-Linienformanalyse“ („sweep integration“) eine simultane Messung der absoluten Konzentrationen von unterschiedlichen Molekülen im Millisekunden-Bereich ermöglichte. Eine detaillierte Beschreibung der Einzelkomponenten des IRMA-Systems und deren Funktionsweise ist [124] zu entnehmen.

Der experimentelle Aufbau, welcher für die QMS- und IR-TDLAS-Messungen am Plasmagenerator PSI-2 verwendet wurde, ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Die Nachweisgrenze der IR-Absorptionsspektroskopie ist unter anderem abhängig von der Absorptionsstrecke. Für die Experimente der vorliegenden Arbeit wurde zur Verlängerung des Lichtweges ein Multireflektionssystem (White-Zelle) in den Plasmagenerator PSI-2 eingebaut, welches aus drei Hohlspiegeln identischer Brennweite bestand. Durch diesen Zusatzaufbau war

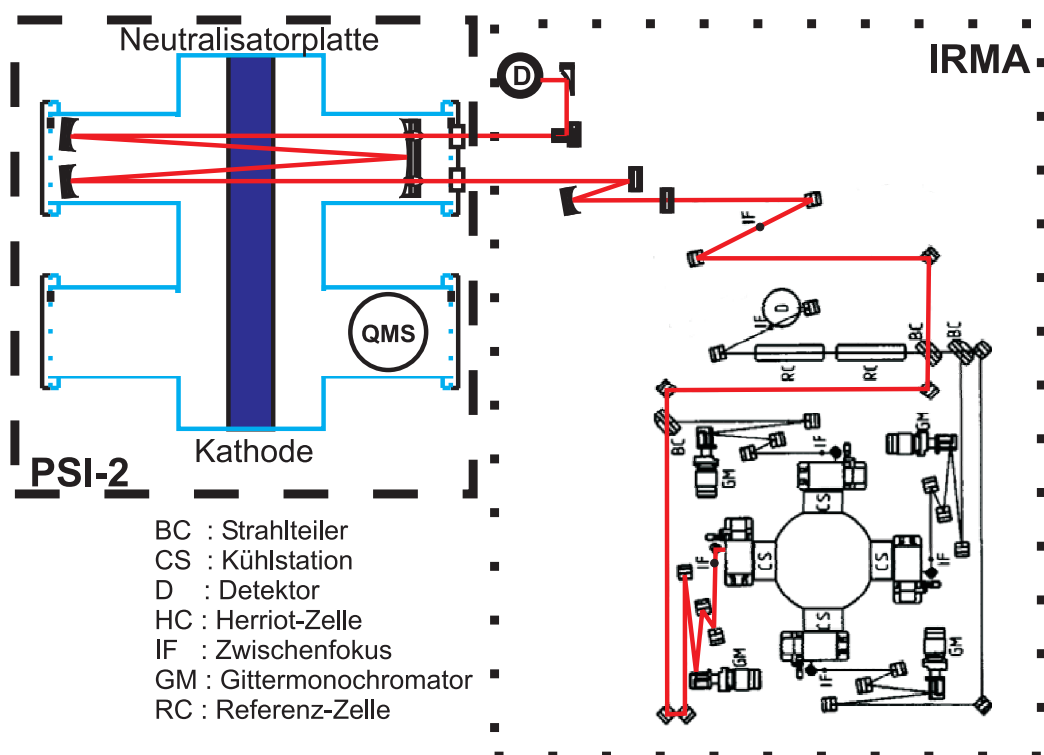


Abbildung 4.2: Experimenteller Aufbau zur Untersuchung des Zersetzungsverhaltens von Methan mit Hilfe von QMS und IR-TDLAS. Auf der linken Seite ist das Strahlreflektionssystem (White-Zelle), welches im Plasmagenerator PSI-2 eingebaut wurde mit eingezeichnet. Auf der rechten Seite ist der vollständige optische Tisch mit allen Komponenten des IRMA-Systems dargestellt (ähnlich zu [124, 38]).

es möglich mit Hilfe von 36 Durchläufen eine GesamtabSORptionslänge von 16,56 m zu erhalten. Hierbei musste ein Kompromiss eingegangen werden zwischen Verlängerung der Absorptionsstrecke und gerade noch detektierbarer Lichtintensität. Die untere Nachweisgrenze der IR-Absorptionsspektroskopie für die Bestimmung von Molekül- und Radikaldichten lag unter diesen Umständen bei  $n_{C_xH_y} = 10^{16} \text{ m}^{-3}$ .

Da Experimente (z.B. [2]) gezeigt haben, dass das Hauptprodukt bei der physikalischen Zerstäubung und chemischen Erosion der Divertorplatten in Fusionsanlagen und a-C:H-Schichten Methan ist, wurde in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich das Zersetzungsverhalten von Methan untersucht. Methan ist als  $C_1$ -Molekül der Ausgangsstoff aller höherkettigen Kohlenwasserstoffe ( $C_2H_y$ ,  $C_3H_y$ , ...) und deshalb wird in der Erläuterung der Ergebnisse nur auf das Zersetzungsverhalten von Methan ausführlich eingegangen.

Experimentell wurde so vorgegangen, dass verschiedene Mengen Methan in

die Targetkammer durch eine Düse (1mm Durchmesser, 10mm Länge) eingelassen wurde, die dicht am Plasma angeordnet war. Durch Veränderung der Plasmaparameter der unterschiedlichen Plasmen (Helium, Wasserstoff und Argon) konnte das Verhalten der Methandichte bei den verschiedenen Plasmaparametern (unterschiedliche Elektronendichte und -temperatur) und Plasmaarten studiert werden. Die Variation der Plasmaarten hatte hierbei den Zweck, bei der Zersetzung von Methan und Bildung von stabilen Molekülen wie z.B. Ethan ( $C_2H_6$ ) und Ethin ( $C_2H_2$ ) zwischen bestimmten Prozessen zu unterscheiden. Hierbei sollten insbesondere Elektronenreaktionen von den  $H^+$ -Reaktionen getrennt werden.

#### 4.1.2 Vergleich zwischen QMS und IR-TDLAS

Zur Verifikation der hier verwendeten Kalibrierungsmethode der Quadrupolmassenspektrometrie (siehe Anhang B) wurde zunächst die Methandichte bei Einlass unterschiedlicher Mengen in die Versuchsanlage ohne Plasma untersucht. Die Ergebnisse, die mit Hilfe des an die Targetkammer angeschlossenen QMS und des Infrarot-Systems ermittelt wurden, sind Abbildung 4.3a zu entnehmen.

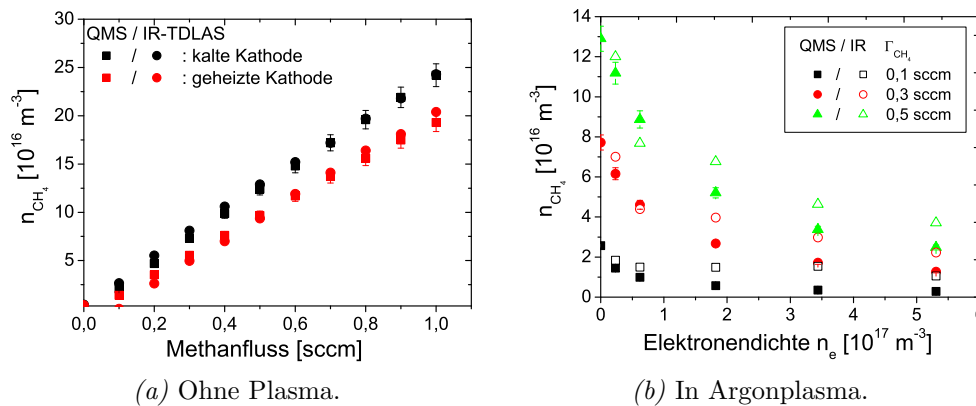


Abbildung 4.3: Vergleich der Ergebnisse für die Methanteilchenzahldichte, die mit Hilfe der QMS und IR-TDLAS ermittelt wurden. Gezeigt ist das Verhalten der Methanteilchenzahldichte ohne Plasma in Abhängigkeit von der Methanmenge und die Ergebnisse bei Einlass in ein Argonplasma als Funktion von der Elektronendichte (ähnlich zu [3]).

Es zeigt sich, dass beide Methoden, die unabhängig voneinander kalibriert wurden, die gleichen Methandichten liefern. Wie zu erwarten war, ist die Methandichte proportional zur eingelassenen Methanmenge, wobei der Anstieg, wenn die Kathode ihre Betriebstemperatur von ca.  $1700^\circ\text{C}$  erreicht hat,

etwas geringer ist. Dieser Effekt ist dadurch zu erklären, dass durch Pyrolyse-Prozesse, d.h. thermische Spaltung von Verbindungen, ein gewisser Anteil (< 20%) des injizierten Methans bei Kontakt mit der heißen Kathodenoberfläche bereits zersetzt wird.

Im Anschluss an die Messungen ohne Plasma wurde der Einfluss der Elektronendichte bei Einlass unterschiedlicher Mengen Methan in ein Argonplasma mit Hilfe beider Diagnostiken genauer untersucht. Bei Anwesenheit eines Plasmas sinkt die Methandichte schnell mit steigender Elektronendichte ab, wie anhand von Abbildung 4.3b gesehen werden kann. Für diesen Fall zeigen die mit Hilfe der beiden Diagnostiken ermittelten Methandichten keine so gute Übereinstimmung wie die Untersuchungen ohne Plasma. Aufgrund des lokalen Zersetzungsprozesses und der unterschiedlichen Position der QMS und IR-TDLAS (siehe Abbildung 4.2) im Bezug auf den Injektionsort war eine hundertprozentige Übereinstimmung auch nicht zu erwarten. Die IR-TDLAS-Messungen erfolgten direkt am Injektionsort und die QMS-Messungen wurden etwa 30 cm vom Injektionsort entfernt entgegen der Flussrichtung des Plasmas durchgeführt. Die Erklärung der kleinen Unstimmigkeiten zwischen QMS- und IR-TDLAS-Messungen wird noch dadurch bekräftigt, dass der Unterschied in der Methandichte für die beiden Messungen mit steigender Elektronendichte steigt.

Für die Aufstellung einer Teilchenbilanz der stabilen Moleküle sind jedoch nicht lokale sondern globale Messungen erforderlich, die durch die Untersuchungen der Dichten mit Hilfe der Quadrupolmassenspektrometrie möglich sind. Da der Vergleich der Methandichten ohne Plasma für beide Diagnostiken identische Ergebnisse lieferte, war die Untersuchung der stabilen Moleküle mit Hilfe der IR-TDLAS nicht erforderlich und die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse wurden mit Hilfe der QMS erzielt. Im Hinblick auf die bei der Zersetzung von Methan gebildeten  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Radikaldichten, die mit Hilfe der QMS an der Anlage nicht ermittelt werden können, stellte die IR-TDLAS eine gute Alternative zur QMS dar.

Im Folgenden wird zunächst auf die stabilen Moleküle näher eingegangen, die bei der Fragmentierung und Umwandlung von Methan bei Plasmakontakt gebildet werden.

### 4.1.3 Gasanalyse der stabilen Moleküle

Der Zersetzungsprozess von Molekülen wie Methan bei Stoß mit Plasma-Teilchen ist abhängig von den Plasmaparametern (Elektronendichte und -temperatur). Hierbei ist der Wirkungsquerschnitt für den Stoß zweier Teilchen und somit der Ratenkoeffizient der entsprechenden Reaktion eine Funktion von der Elektronentemperatur und die Anzahl der zersetzten Moleküle

pro Zeiteinheit ist abhängig von der Elektronendichte. Neben den Elektronen können auch die Ionen, die in einem quasi-neutralen Plasma enthalten sind, eine Reaktion mit eingelassenen Gasen eingehen und somit die resultierende Dichte der injizierten Moleküle beeinflussen. Ob es einen Einfluss der Ionen in den hier dargestellten Messungen gab und wie stark dieser ist, kann anhand der Injektion von Methan in unterschiedliche Plasmen diskutiert werden.

Zur Untersuchung des Verhaltens der Methandichte in Abhängigkeit von der Elektronendichte wurde eine wohldefinierte Menge Methan zunächst in ein Helium- und ein Wasserstoffplasma eingelassen und die resultierenden  $\text{CH}_4$ -Dichten mit Hilfe des QMS der Experimentierkammer für verschiedene Plasmamaparameter untersucht. Die Auswertung der QMS-Daten erfolgte, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben wurde, über Bayessche Datenanalyse. Den

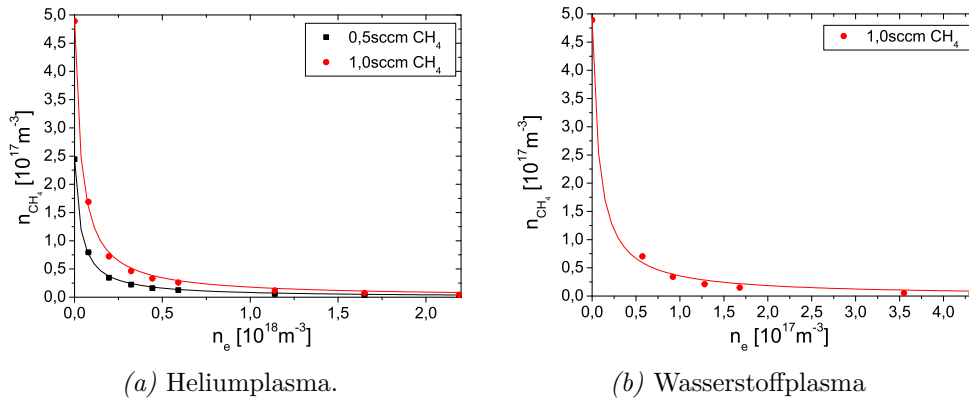


Abbildung 4.4: Methan-Teilchenzahldichte in Abhängigkeit von der Elektronendichte des jeweiligen Plasmas. Die Rohdaten wurden mit Quadrupolmassenspektrometrie in der Targetkammer gemessen und mit Bayesscher Datenanalyse ausgewertet. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Fits der Datenpunkte gemäß Gleichung 4.4.

Graphiken 4.4a und 4.4b kann entnommen werden, dass bereits bei kleinen Elektronendichten ( $n_e = 1 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ) ein Großteil des eingelassenen neutralen Methans vollständig zersetzt (z.B. dissoziiert) bzw. umgewandelt wurde (z.B. ionisiert).

Der Vergleich zwischen Helium- und Wasserstoffplasmen unterschiedlicher Elektronendichte zeigt weiterhin, dass für Wasserstoffplasmen Methandichten von  $n_{\text{CH}_4} \approx 1 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  bereits bei sehr viel kleineren Elektronendichten ( $n_e$  ist eine Größenordnung kleiner als bei Helium) gemessen werden. Die Elektronendichten sind demnach nicht allein verantwortlich für den Zersetzungsprozess von Methan in Wasserstoffplasmen. Der extreme Unterschied zwischen Helium- und Wasserstoffplasmen weist darauf hin, dass die Ionen ( $\text{H}^+$ ) im Falle von Wasserstoff sehr stark zur Zersetzung beitragen. Dieser

Sachverhalt der Teilnahme von Ionen am Umwandlungsprozess wird als Ladungsaustausch (CX: charge exchange) bezeichnet. Eine vollständige Aussage über die Effektivität von CX-Prozessen kann erst anhand einer quantitativen Analyse des Dichteabfalls von Methan gemacht werden. Hierbei kann aufgrund der Quasineutralitätsbedingung davon ausgegangen werden, dass auch die Ionenverteilung proportional zu  $n_e$  ist.

Zur quantitativen Untersuchung des Abfalls der  $\text{CH}_4$ -Dichte mit der Elektrodendichte wird die folgende Ratengleichung herangezogen [38]:

$$\frac{dN}{dt} = \dot{N} = \Gamma_{in} - K \cdot n_e \cdot N \cdot \frac{V_{pla}}{V} - \frac{N}{\tau}. \quad (4.1)$$

Hierbei ist  $\Gamma_{in}$  der eingelassene Fluss an Methan,  $N$  die absolute Methan-Teilchenzahl,  $K$  der Ratenkoeffizient,  $n_e$  die Elektronendichte,  $V_{pla}$  das Plasmavolumen,  $V$  das Gesamtvolumen der Targetkammer und  $\tau$  die Aufenthaltszeit von  $\text{CH}_4$  in der Anlage, die auf der Saugleistung der angeschlossenen Turbomolekularpumpen beruht.

Die Zersetzung von Methan kann durch verschiedene Wechselwirkungsprozesse eingeleitet werden, wobei die Wechselwirkung mit den Elektronen und den angesprochenen Ionen durch den zweiten Term auf der rechten Seite der Ratengleichung ausgedrückt wird. Der temperaturabhängige Ratenkoeffizient  $K$

$$K = \langle (\sigma_I + \sigma_{DI} + \sigma_{DE})v_e \rangle + \langle \sigma_{CX}v_i \rangle \quad (4.2)$$

beinhaltet alle Prozesse, die eine Zersetzung bzw. Umwandlung durch direkte Ionisation (I), dissoziative Ionisation (DI: dissociative ionisation), dissoziative Anregung (DE: dissociative excitation) und Ladungsaustausch aufgrund von Elektronen- oder Ionenstößen verursachen. Die spitzen Klammern stehen hierbei für die Mittelung des Wirkungsquerschnitts  $\sigma$  über die Geschwindigkeitsverteilung der entsprechenden einfallenden Teilchen.

Die Einzelprozesse für Methan, die hier eine Bedeutung haben, sind in der Abbildung 4.5 anhand der chemischen Gleichungen dargestellt und umfassen insgesamt 13 Prozesse (inklusive der Ladungsaustauschreaktionen mit Protonen, die nur bei  $\text{H}_2$ -Plasmen von Bedeutung sind).

Zusätzlich zum Ratenkoeffizienten enthält der 2. Term von Gleichung 4.1 die Elektronendichte, welche experimentell mit Hilfe von Langmuirsonden bestimmt wurde. Neben dem Elektronendichteprofil wird hierbei auch ein Elektronentemperaturprofil der Plasmasäule bzw. des Außenbereichs ermittelt. Unter der Annahme, dass das zu zersetzende Teilchen die Plasmasäule teilweise bzw. vollständig durchfliegt, wird als Elektronendichte bzw. -temperatur ein mittlerer Wert angenommen, der sich durch lineare Mittelung über das entsprechende Profil ergibt. Die sich ergebenden mittleren Elektronendichten der Plasmen unterschiedlicher Plasmabedingungen dienen als

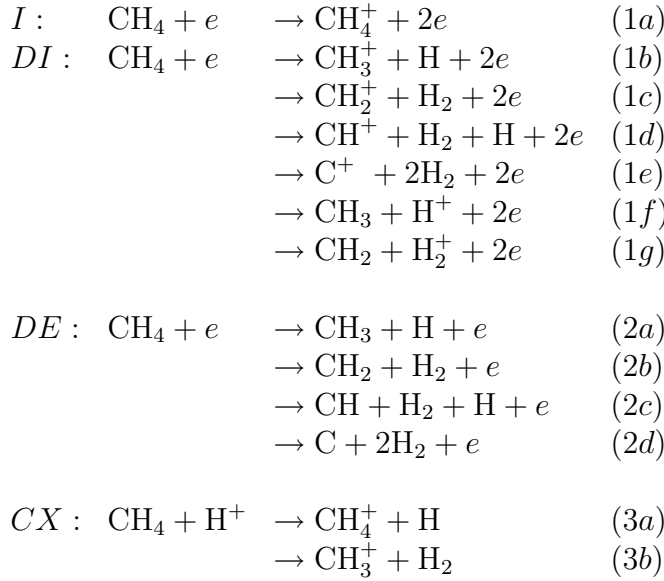


Abbildung 4.5: Methan-Zersetzungskanäle [65]

x-Achse der Graphiken in der Abbildung 4.4. Bei den durchgeführten Experimenten hat sich die Elektronendichte geändert, wohingegen die Elektronentemperatur bei Helium nahezu konstant blieb (für Wasserstoff stieg die Temperatur von  $T_e = 3,7\text{eV}$  auf  $T_e = 5,3\text{eV}$  an) und folgenden Wert annahm:

- $T_e = 3,3\text{ eV}$  (für He).

Der letzte Teil des 2. Terms der Ratengleichung ist der Faktor  $V_{pla}/V$ , der eingeführt wurde, um zu berücksichtigen, dass nur dieser Bruchteil des Gesamtvolumens für die Wechselwirkung zwischen Methan und dem Plasma zur Verfügung steht.

Der Zersetzungsprozess ist eine Volumenreaktion, die eine gewisse Zeit benötigt, damit sie vom angeschlossenen QMS detektiert werden kann. Die ablaufenden Prozesse der Zersetzung durch Elektronen- bzw. Ionenbeschuss und die sich anschließenden Neuordnungsprozesse erreichen nicht sofort den stabilen Zustand, deshalb wurden zur quantitativen Analyse die sich nach einer bestimmten Zeit einstellenden stabilen QMS-Signale herangezogen, da erst hierbei von einem chemischen Gleichgewicht ausgegangen werden kann. Die in der Abbildung 4.4 dargestellten Methan-Teilchenzahldichten  $n_{\text{CH}_4} = N/V$  sind somit die stationäre Lösung der Gleichung 4.1 und können theoretisch durch folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{\Gamma_{in} \cdot \tau / V}{1 + n_e \cdot K \cdot \tau \cdot (V_{pla}/V)}. \quad (4.3)$$

Da bis auf  $n_e$  alle anderen Variablen Konstanten sind, kann Gleichung 4.3 folgendermaßen dargestellt werden:

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{a}{1 + b \cdot n_e}. \quad (4.4)$$

Mit Hilfe dieses Zusammenhangs können die gemessenen Methandichten über der Elektronendichte gefittet werden (durchgezogene Linien in Abbildung 4.4) und aus den durch den Fit ermittelten Parameter  $a$  und  $b$  sind die Aufenthaltszeit und der Ratenkoeffizient bestimmbar

$$\tau = \frac{a \cdot V}{\Gamma_{in}} \quad K = \frac{b}{\tau \cdot V_{pla}/V} = \frac{b \cdot \Gamma_{in}}{a \cdot V_{pla}}. \quad (4.5)$$

Im Falle von Helium und Wasserstoff ergaben sich aus einem gut passenden Fit für  $a$  und  $b$  die in Tabelle 4.1 gezeigten Werte.

	Helium		Wasserstoff
	0,5sccm CH <sub>4</sub>	1,0sccm CH <sub>4</sub>	1,0sccm CH <sub>4</sub>
a in m <sup>-3</sup>	(2,45 ± 0,02) ·10 <sup>17</sup>	(4,90 ± 0,06) ·10 <sup>17</sup>	(4,89 ± 0,07) ·10 <sup>17</sup>
b in m <sup>3</sup>	(2,83 ± 0,11) ·10 <sup>-17</sup>	(2,65 ± 0,12) ·10 <sup>-17</sup>	(1,27 ± 0,13) ·10 <sup>-16</sup>
K in m <sup>3</sup> /s	(4,30 ± 0,16) ·10 <sup>-15</sup>	(4,01 ± 0,19) ·10 <sup>-15</sup>	(1,9 ± 0,2) ·10 <sup>-14</sup>
τ in ms	(157 ± 2)	(157 ± 2)	(157 ± 2)

*Tabelle 4.1:* Fitparameter für die durchgezogenen Linien in Abbildung 4.4 und Ratenkoeffizient für die Zersetzung von Methan in He- bzw. H<sub>2</sub>-Plasma, sowie die Aufenthaltszeit von Methan im betrachteten Volumen, welche durch die Leistung des Pumpsystems bestimmt wird.

Unter Berücksichtigung eines Volumens der Targetkammer von  $V = \pi \cdot (0,2\text{m})^2 \cdot 1,2\text{m} = 0,15 \text{ m}^3$ , einem Plasmavolumen von  $V_{pla} = \pi \cdot (0,04\text{m})^2 \cdot 1,2\text{m} = 0,006 \text{ m}^3$ , deren Radius aus dem Elektronendichteprofil abgeleitet wurde und einem Teilchenfluss von  $\Gamma_{in} = \frac{N_A}{22,4 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \cdot 60\text{s}} = 4,48 \cdot 10^{17}$  Teilchen/s für einen Einlass von 1 sccm bzw.  $\Gamma_{in} = 2,24 \cdot 10^{17}$  Teilchen/s für einen Einlass von 0,5 sccm ergeben sich die in Tabelle 4.1 gezeigten Werte für die Aufenthaltszeit und die Ratenkoeffizienten in den verschiedenen Plasmen. Die ermittelten Aufenthaltszeiten von Methan in Wasserstoff- und Heliumplasmen sind, wie nicht anders zu erwarten war, identisch und unabhängig von der Einlassmenge, da sie ausschließlich durch die Pumpleistung der an



die Experimentierkammer angeschlossenen Turbomolekularpumpen bedingt ist. Die Ratenkoeffizienten, die unabhängig vom Einlassfluss sind, zeigen auch quantitativ den oben angesprochenen qualitativen Unterschied in der Methandichte. Der Wert für Wasserstoff ist fast um einen Faktor 5 größer als bei Helium, was auf den enormen Einfluss der Ionen bei der Zersetzung in Wasserstoff hinweist. Um nun die experimentell bestimmten Ratenkoeffizienten zu verifizieren und deren Größe zu diskutieren, bietet es sich an, diese mit theoretisch ermittelte Ratenkoeffizienten zu vergleichen.

Abbildung 4.6 zeigt die theoretisch bestimmten Ratenkoeffizienten in Ab-

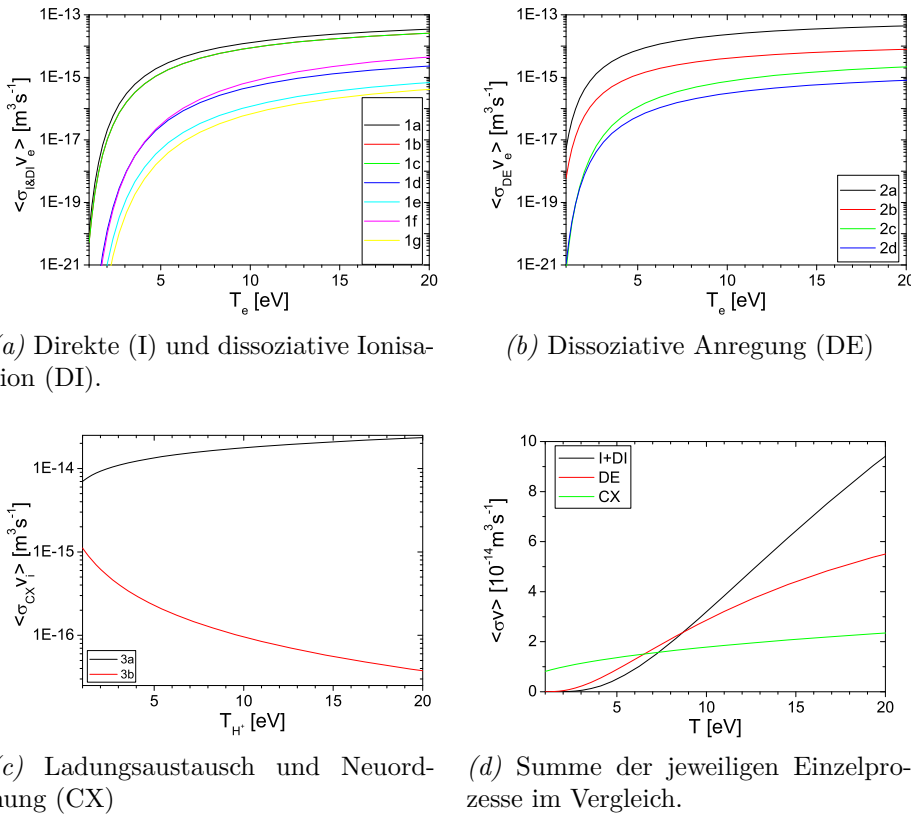


Abbildung 4.6: Ratenkoeffizienten für die Zersetzung von neutralem  $\text{CH}_4$  der einzelnen in der Abbildung 4.5 aufgeführten Reaktionen in Abhängigkeit von der Elektronen- bzw. Protonentemperatur. (Daten entnommen aus [65, 59])

hängigkeit von der Temperatur (im Temperaturbereich der Divertorregion:  $T_{e,i} \sim 1 - 20\text{eV}$  [59]) der Stoßpartner (Elektronen und Protonen), die der Janev/Reiter-Datenbank [59] entnommen wurden. Neben den Einzelratenkoeffizienten der Zersetzungskanäle der Abbildung 4.5 ist in der Abbildung 4.6d die Summe der Prozesse für Ionisation (I+DI), Dissoziationsanregung (DE) und Ladungsaustausch (CX) zusammengefasst, da alle Einzelprozesse an der

gemessenen Zersetzung teilnehmen können. Im Fall für Helium (ohne Ladungsaustausch) weist der ermittelte Ratenkoeffizient von  $K \approx 4,3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$  in den theoretischen Daten (nach Addition der Koeffizienten für I,DI und DE) auf eine Elektronentemperatur von  $T_e = 3,4 \text{ eV}$  hin. Diese Elektronentemperatur entspricht der gemittelten Temperatur aus dem Experiment (siehe oben). Demzufolge wird der experimentell ermittelte Wert gut durch die theoretischen Daten der durch Elektronenstoß hervorgerufenen Zersetzung wiedergegeben.

Bei der Betrachtung des experimentell ermittelten Ratenkoeffizienten von  $K = (1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$  für Wasserstoffplasmen fällt auf, dass ein derart hoher Ratenkoeffizient im niedrigen Temperaturbereich der Stoßpartner ( $T_e = 3,7 - 5,3 \text{ eV}$ ) nicht durch reine Ionisations- und Dissoziationsprozesse aufgrund von Elektronenstößen erklärt werden kann. Jedoch auch der angesprochene Ladungsaustauschprozess mit den vorhandenen Protonen kann alleine den Ratenkoeffizienten nicht erklären. Unter der Annahme, dass die Zersetzung ausschließlich auf CX-Reaktionen zurückzuführen ist, würde sich aus den theoretischen Daten eine Protonentemperatur von  $T_i \approx (13,4 \pm 0,3) \text{ eV}$  ergeben. Da jedoch die Elektronentemperatur unter bzw. bei maximal 5 eV lag und nicht davon auszugehen ist, dass die Ionen eine doppelt so hohe Temperatur besaßen (in der Anlage gilt  $T_i \approx 40\%T_e$  [71, 39]), kann der hohe Ratenkoeffizient nur durch eine Mischung von elektronen- und ionenbasierten Prozessen erklärt werden. Unter der Annahme einer mittleren Elektronentemperatur von  $T_e = 4,5 \text{ eV}$  und einer Ionentemperatur von  $T_i = 1,8 \text{ eV}$  im untersuchten Wasserstoffplasma ergibt sich ein Gesamtratenkoeffizient von  $K = \langle (\sigma_I + \sigma_{DI} + \sigma_{DE})v_e \rangle + \langle \sigma_{CX}v_i \rangle = 2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$ , was gut mit dem experimentell ermittelten Wert im Hinblick auf die gemachten Annahmen übereinstimmt.

Neben den Experimenten in Helium- und Wasserstoffplasmen wurden Un-

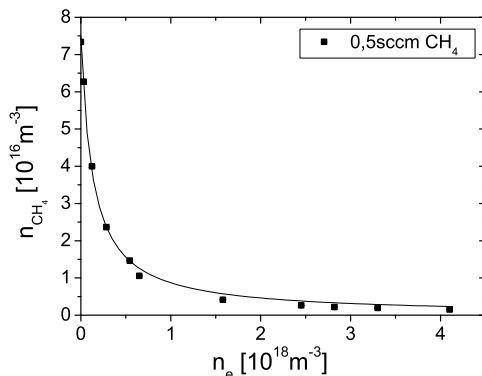


Abbildung 4.7: Methan-Teilchenzahldichte in Abhängigkeit von der Elektronendichte in einem Argonplasma bei Einlass von 0,5 sccm  $\text{CH}_4$ .

tersuchungen zur Abhängigkeit der Methandichte von der Elektronendichte zusätzlich in Argonplasmen durchgeführt. Im Gegensatz zu den bereits

besprochenen Experimenten lag bei den Argonuntersuchungen eine andere Pumpenkonfiguration (1 Pumpe mehr) vor, was sich deutlich in der Aufenthaltszeit zeigt.

Aus der Abbildung 4.7 ist der Verlauf der  $\text{CH}_4$ -Dichte über der Elektronendichte zu entnehmen, wobei auch hier die durchgezogene Linie dem Fit der Datenpunkte gemäß der Gleichung 4.4 entspricht. Qualitativ ergibt sich der gleiche Verlauf der Methandichte wie in den untersuchten Heliumplasmen, denn auch hier ist die Zersetzung nicht so stark wie in Wasserstoffplasmen bei vergleichbaren Elektronendichten.

Anhand der Fitparameter  $a = (7,48 \pm 0,12) \cdot 10^{16} \text{m}^{-3}$  und  $b = (7,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-18} \text{m}^3$  kann mit Hilfe der Gleichung 4.5 folgende Aufenthaltszeit und Gesamtratenkoeffizient aller ablaufenden Reaktionen berechnet werden:

- $\tau = (50 \pm 1) \text{ ms}$
- $K = (3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ .

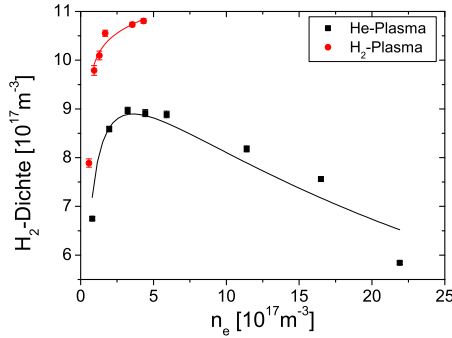
Werden auch für Argon die theoretischen Ratenkoeffizienten für I, DI und DE (Abbildung 4.6d) addiert, dann weist der experimentell ermittelte Ratenkoeffizient auf eine Elektronentemperatur von  $T_e = 3,3 \text{ eV}$  hin. Der experimentell anhand der Sondendaten ermittelte Wert lag jedoch nur bei  $\bar{T}_e = 1,8 \text{ eV}$ . Dieser Unterschied kann bereits ein Hinweis darauf sein, dass auch bei Argonplasmen nicht nur Elektronenstoßreaktionen sondern auch Ionenstöße am Zersetzungsprozess beteiligt sind, denn unter der Annahme der experimentell ermittelten Elektronentemperatur würde sich ein wesentlich kleinerer theoretischer Ratenkoeffizient ( $K \approx 3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$ ) ergeben.

Neben der Teilchenzahldichte von Methan haben die Bayesschen Rechnungen für die Untersuchung des Zersetzungsverhaltens von Methan in Helium- und Wasserstoffplasmen folgende Zusammensetzung der Gasmischungen in Abhängigkeit von der Elektronendichte als am wahrscheinlichsten geliefert: Für die Festlegung der Zusammensetzung wurden verschiedene Testmischungen mit Hilfe der Bayesschen Datenanalyse untersucht. Grundlage der Rechnungen waren QMS-Signaländerungen bei Einlass der unterschiedlichen Methanmengen auf 15 Massenzahlen. Zur Eingrenzung des Vorhandenseins von  $\text{C}_2\text{H}_y$  ( $y = 2, 4, 6$ ) und  $\text{C}_3\text{H}_y$  ( $y = 4, 6, 8$ ) wurden zunächst bei den Rechnungen ausschließlich die Massenzahlen 24 bis 30 amu berücksichtigt. Nach Test aller Kombinationsmöglichkeiten der angesprochenen  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffe ergab sich eindeutig, dass in beiden Plasmaarten in jedem Fall Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) und Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) in der Gasmischung enthalten sein müssen. Das Vorhandensein von  $\text{C}_2\text{H}_2$  zeigte sich durch die starke Signaländerung auf

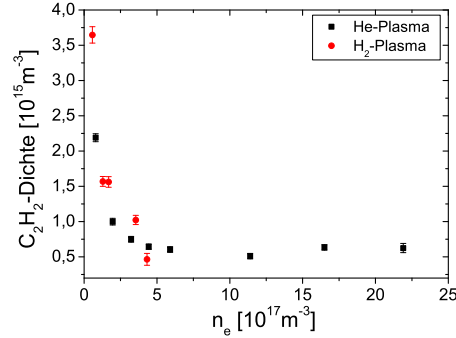
der Massenzahl 26 amu im Bezug auf das sehr viel kleinere Signal auf Massenzahl 27 amu, das nicht allein durch die beiden anderen  $C_2$ -Moleküle (aufgrund ihres Fragmentierungsmusters) erklärt werden kann. Die reine Mischung von  $C_2$ -Molekülen ohne  $C_3H_8$  zeigte keine gute Wiedergabe der gemessenen QMS-Differenzsignale. Da jedoch auf den Massenzahlen 36 und 40 amu keine bzw. nur sehr geringe Signaländerungen detektiert werden konnten, ist davon auszugehen, dass weder Propen ( $C_3H_6$ ) noch Propin ( $C_3H_4$ ) in der Gasmischung enthalten bzw. in so geringer Menge vorhanden sind, dass mögliche Signaländerungen vom Signalrauschen nicht unterschieden werden können. Erst die Einbeziehung von Propan bei den theoretischen Gasmischungen der  $C_2$ -Moleküle für die Berechnung mit Bayesscher Statistik ergaben gute QMS-Differenzsignal-Wiedergaben. Erwartungsgemäß wurde die Signaländerung auf Massenzahl 2 amu durch Wasserstoffmoleküle beeinflusst, deren Dichte ebenfalls berechnet werden konnte. Die Abbildung 4.8 zeigt den Verlauf der Wasserstoff-, Acetylen- und Propandichte in Abhängigkeit von der Elektronendichte. Die Propandichte ist jedoch nur in relativen Einheiten angegeben, da dieses Gas nicht kalibriert wurde und keines der kalibrierten Gases eine ähnliche Empfindlichkeit im QMS ( $\xi_i=0,77$  [18]) besaß. Wichtig für eine qualitative Analyse ist an dieser Stelle der Verlauf über der Elektronendichte (Umrechnung zwischen relativen Einheiten und absoluten Einheiten ist ein konstanter Faktor) und keine Absolutdichte.

Die Propandichte zeigt für Wasserstoffplasmen einen wesentlich stärkeren Abfall als für Heliumplasmen bei vergleichbaren Elektronendichten, was daran liegt, dass für Ladungsaustauschreaktionen mit Wasserstoffatomionen der Ratenkoeffizient im Niedertemperaturbereich (siehe Abbildung 4.8d) um fast einen Faktor 2 höher liegt als für Methan, dessen Verhalten bereits oben diskutiert wurde. Weiterhin fällt auf, dass die Acetylen- und Propandichte in Heliumplasmen einen ähnlichen Verlauf wie die Methandichte zeigen, was darauf hinweist, dass beide Moleküle aus direkten Zersetzungsprodukten von Methan gebildet werden. Das könnte folgendes bedeuten: Methan wird zunächst durch Elektronenstoß in  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $CH$  und  $C$  zersetzt, die hauptsächlich durch Volumenreaktionen  $C_2H_2$  ( $2CH \rightarrow C_2H_2$ ) und  $C_3H_8$  ( $2CH_3 + CH_2 \rightarrow C_3H_8$ ) bilden.

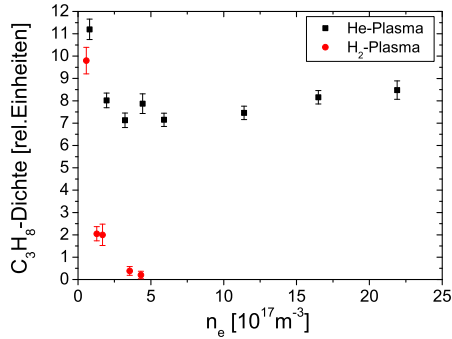
Die Wasserstoffdichte zeigt einen komplett anderen Verlauf im Vergleich zwischen Helium- und Wasserstoffplasmen. In Heliumplasmen ist die Wasserstoffdichte wesentlich kleiner und fällt ab einer Elektronendichte von  $n_e \approx 6 \cdot 10^{17} m^{-3}$ , wohingegen bei Wasserstoffplasmen sich nach einem starken Anstieg eine Art Sättigung einstellt. Die Tatsache des Abfalls der Wasserstoffdichte in Heliumplasmen ab einer bestimmten Elektronendichte könnte darauf zurückzuführen sein, dass aus Depositionsexperimenten bekannt ist, dass mit steigender Elektronendichte die Wachstumsrate steigt und Schichten mit



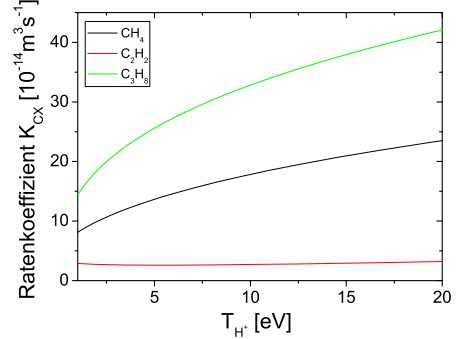
(a) Wasserstoff-Teilchenzahldichte.



(b) Acetylen-Teilchenzahldichte.



(c) Propan-Teilchenzahldichte.



(d) Ratenkoeffizient für CX.

Abbildung 4.8: Durch Bayessche Wahrscheinlichkeitsrechnung ermittelte Teilchenzahldichten von Wasserstoff, Acetylen und Propan als Funktion der Elektronendichte bei Einlass von 1,0 sccm CH<sub>4</sub> in Helium- bzw. Wasserstoffplasmen. Zusätzlich vergleichende Darstellung der temperaturabhängigen Ratenkoeffizienten für Ladungsaustauschreaktionen zwischen CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bzw. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> mit den Protonen des Wasserstoffplasmas.[59]

einem H/C-Verhältnis nahe eins an den Wänden deponiert werden (zusätzlicher Einbau von freiem Wasserstoff der fast ausschließlich aus der Zersetzung des eingelassenen Gases resultiert). [38]

Zur qualitativen Beschreibung des Verlaufs der Wasserstoffmoleküldichte, die bei der Zersetzung von Methan gebildet wird, soll zur Vereinfachung der Analyse davon ausgegangen werden, dass jedes injizierte Methanmolekül schnell zu einem Kohlenstoffatom und vier Wasserstoffatomen durch den Plasmakontakt zersetzt wird. Diese gebildeten Wasserstoffatome können an der Wand in Schichten eingebaut oder zu Wasserstoffmolekülen rekombinieren. D.h. zwei injizierte CH<sub>4</sub>-Moleküle bilden (2H + 2C)-Bindungen an der Wand und 3H<sub>2</sub>-Moleküle können abgepumpt bzw. bei Plasmakontakt ihrerseits dissoziiert

oder ionisiert werden. Die daraus resultierende Bilanz kann folgendermaßen aussehen:

$$\frac{dN_{H_2}}{dt} = \frac{3}{2} \cdot K_{CH_4} \cdot n_e \cdot N_{CH_4} \cdot \frac{V_{pla}}{V} - \frac{N_{H_2}}{\tau_{H_2}} - K_{H_2} \cdot n_e \cdot N_{H_2} \cdot \frac{V_{pla}}{V}, \quad (4.6)$$

wobei  $K_{CH_4}$  die Ratenkoeffizienten der Methanzersetzungsreaktionen sind, die zur Bildung von Wasserstoff führen und  $K_{H_2}$  die Ratenkoeffizienten für die Dissoziation und Ionisation von Wasserstoffmolekülen beinhaltet. Die stationäre Lösung dieser Gleichung, ausgedrückt durch die Parameter  $a$  und  $b$  der Beziehungen 4.5 und eines weiteren Parameters  $c = K_{H_2} \cdot \tau_{H_2} \cdot \frac{V_{pla}}{V}$ , hat folgende Form:

$$n_{H_2} = \frac{3}{2} \cdot a \cdot \frac{\tau_{H_2}}{\tau_{CH_4}} \cdot \frac{b \cdot n_e}{(1 + b \cdot n_e) \cdot (1 + c \cdot n_e)}. \quad (4.7)$$

Die so bestimmte Wasserstoffmoleküldichte wächst zunächst aufgrund der starken Zersetzung des Methans mit steigender Elektronendichte von Null auf einen asymptotischen Wert (gesättigter Wert), der dann aufgrund der mit steigenden Elektronendichte stärker werdenden Effekt der Dissoziation und Ionisation der gebildeten Wasserstoffmoleküle wieder abfällt (siehe experimentelle Daten für Wasserstoff- und Heliumplasmen). Mit Hilfe der einfachen Annahmen und der daraus resultierenden Gleichung 4.7 kann der  $H_2$ -Dichteverlauf in Wasserstoff- und Heliumplasmen auch theoretisch wiedergegeben werden und die entsprechenden angepassten Kurven sind in der Abbildung 4.8a eingezeichnet (durchgezogene Linien). Die bei der Anpassung ermittelten Parameter ermöglichen die Bestimmung des Verhältnisses der Aufenthaltszeiten ( $\tau_{H_2}/\tau_{CH_4}$ ) für Wasserstoffmoleküle und Methan. Für die Helium- und Wasserstoffplasmen kann anhand der theoretischen Anpassungen der Wert des Vorfaktors  $\frac{3}{2} \cdot a \cdot \frac{\tau_{H_2}}{\tau_{CH_4}} = 1,1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der für Methan ermittelten Werte für  $a$  ergibt sich in beiden Plasmaarten ein realistisches Verhältnis von  $\approx 1,5$  für die Aufenthaltszeiten.

Die Tests möglicher Zusammensetzungen des untersuchten Gases mit Hilfe der Bayesschen Wahrscheinlichkeitsrechnung ergaben weiterhin einen entscheidenden Unterschied zwischen Helium- und Wasserstoffplasmen. Es hat sich gezeigt, dass in Heliumplasmen unterhalb von  $n_e < 5 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  eher  $C_2H_6$  in geringer Konzentration und oberhalb von  $n_e > 5 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  eher  $C_2H_4$  gebildet wird, jedoch nicht beides zusammen. Die Kombination von beiden führt zu einer schlechteren Wiedergabe der QMS-Differenzsignale als die einzelne Hinzunahme zum Testgasgemisch. In Wasserstoffplasmen hingegen sorgt

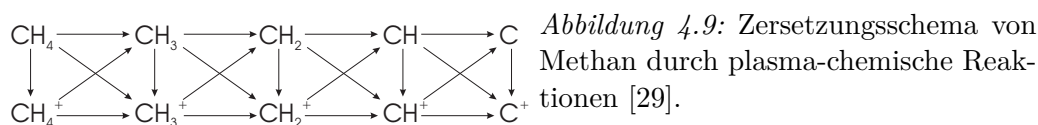
nur die Kombination aus beiden zusätzlich zu den bereits angesprochenen Bestandteilen des Gasgemisches für eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen QMS-Signalen. Die  $C_2H_4$ - und  $C_2H_6$ -Dichten zeigen für Helium keine eindeutige Tendenz, sondern eher eine Konstanz über den Elektronendichtebereich ( $\sim 5 \cdot 10^{14} m^{-3}$ ). Bei Wasserstoff ergibt sich mit leicht steigender  $C_2H_6$ -Dichte ein leichter Abfall der  $C_2H_4$ -Dichte mit steigender Elektronendichte ( $n_{C_2H_4} = 6 - 1 \cdot 10^{14} m^{-3}$ ,  $n_{C_2H_6} = 1 - 6 \cdot 10^{14} m^{-3}$ ). Auf eine graphische Darstellung der Ergebnisse sei an dieser Stelle verzichtet und nur darauf hingewiesen, dass die Ethan- und Ethendichten für beide Plasmaarten nahe dem Detektionslimit für die Quadrupolmassenspektrometrie ( $n_{\text{unteres Limit}} \approx 1 \cdot 10^{14} m^{-3}$ ) sind. Quantitativ lassen sich demnach die Dichten des nicht zersetzten Methans und die Dichten der gebildeten  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe für Wasserstoff und Helium folgendermaßen zusammenfassen:

$CH_4$	:	$C_2H_2$	:	$C_2H_4$	:	$C_2H_6$	
(94 %-80 %)	:	(5%-8%)	:	(0,4%-3%)	:	(0,3%-10%)	für $H_2$
(99 %-83 %)	:	(1%-12%)	:	(0%-5%)	:	(0,2%-0%)	für He,

wenn davon ausgegangen wird, dass 100% der Summe aller Einzeldichten (Gesamtdichte an Methan und aller  $C_2$ -Moleküle) entspricht. Die Angaben entsprechen den jeweiligen Verhältnissen für die kleinste und größte betrachtete Elektronendichte. Es zeigt sich bei der Betrachtung der Verhältnisse, dass die Zersetzung in Wasserstoffplasmen nicht nur für Methan sondern auch für die  $C_2$ -Moleküle stärker ist als in Helium. Die gemeinsame Bildung von Ethan und Ethen in Wasserstoffplasmen weist zusätzlich darauf hin, dass für deren Bildung eine ausreichende Menge Wasserstoff in der näheren Umgebung zur Verfügung stehen muss.

#### 4.1.4 Dichten der Radikale

Bei der Fragmentierung und Transformation von Methan durch Plasmen kommt es zur Entstehung von neutralen Radikalen und Radikationen, die wiederum durch das Plasma zersetzt bzw. durch Volumenprozesse Edukte (Reaktanten) für die Bildung höherkettiger Kohlenwasserstoffe bilden können. Die Abbildung 4.9 zeigt das mögliche Zerfallsschema von Methan durch plasma-chemische Reaktionen.



Die eingangs angesprochenen IR-TDLAS-Messungen zur Bestimmung der Radikaldichten von  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2$  erfolgten beim Einlass von Methan in ein Argonplasma mit unterschiedlichen Elektronendichten und einer konstanten Elektronentemperatur von  $T_e \approx 5$  eV. Zur Verifikation dieser Messungen sollen im Folgenden zunächst alle Prozesse des Typs  $\text{CH}_y^q + e \rightarrow \text{CH}_{y'}^{q'}$  mit den Zuständen  $q = 0, 1$  und  $y = 0, 1, 2, 3, 4$  näher betrachtet werden (siehe Abbildung 4.9). Jeder dieser Zerfalls- und Transformationsprozesse wird beschrieben durch einen temperaturabhängigen Ratenkoeffizienten  $K_{yy'}^{qq'}$ . Zusammen bilden sie einen Satz von vier  $5 \times 5$ -Matrizen  $(q, q') = ((0, 0), (1, 0), (0, 1), (1, 1))$ , welche sich durch die Prozesse der Dissoziation und der Ionisation bzw. dissoziativen Ionisation ergeben. Bei allen Matrizen sind die Elemente über der Hauptdiagonalen Null, da Prozesse, bei denen die Anzahl an Wasserstoffatomen steigt ( $y' > y$ ), nicht realistisch sind. In den Matrizen  $K^{00}$ ,  $K^{10}$  und  $K^{11}$  sind auch die Elemente der Hauptdiagonalen Null im Gegensatz zu  $K^{01}$ , da hier die Ionisation auch ohne Veränderung der Anzahl der Wasserstoffatome ablaufen kann. Die Werte für die Elemente der anderen Positionen in den Matrizen können aus Datenbanken (z.B. [59]) für unterschiedliche Elektronentemperaturen entnommen werden. Als Beispiel wurden für die nachfolgenden Berechnungen die Ratenkoeffizienten (der Janev/Reiter-Datenbank [59]) der jeweiligen Reaktion für die in den Argonexperimenten relevante niedrige Temperatur von  $T_e = 5$  eV verwendet. Da es für Argon keine verlässlichen Ratenkoeffizienten für Ladungsaustauschreaktion im hier betrachteten Temperaturbereich gibt, konnten diese bei den Berechnungen nicht berücksichtigt werden.

Die nachfolgenden Ergebnisse wurden bereits ausführlich in [38] diskutiert und sollen hier nur kurz zusammengefasst werden. Aus den Matrizen ergeben sich insgesamt 45 Ratenkoeffizienten, die in einen Satz von 10 Ratengleichungen eingehen

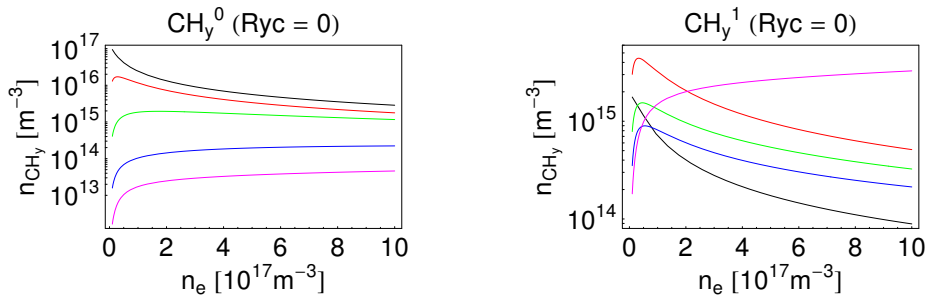
$$\begin{aligned} \frac{dN_y^q}{dt} = & \phi \delta_{y4} \delta_{q0} + n_e \sum_{q'=0}^1 \left( \sum_{y'=y}^4 K_{yy'}^{q'q} N_{y'}^{q'} \eta^{1-q'} - \sum_{y'=0}^y K_{yy'}^{qq'} N_{y'}^q \eta^{1-q} \right) - \\ & - \delta_{q1} \frac{N_y^1}{\tau_1} - \delta_{q0} \left( \frac{N_y^0}{\tau_{0y}} - \frac{N_y^1}{\tau_1} (1 - s_y) \right), \end{aligned} \quad (4.8)$$

wobei  $\eta$  eine Abkürzung für  $V_{pla}/V$  darstellt. Die Ausdrücke  $\eta^{1-q}$  und  $\eta^{1-q'}$  berücksichtigen hierbei, dass die Ionen durch magnetische Felder an die Magnetfeldlinien im Plasmabereich gebunden sind. Das Produkt der ersten beiden Kronecker-Symbole basiert auf der Grundlage einer alleinigen Injektion von Methan ins Plasma und die nachfolgenden Summen beschreiben die

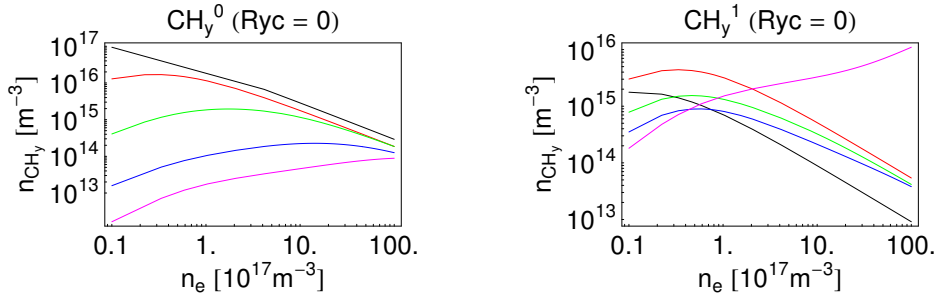


Verlust- und Quellterme, die mit den einzelnen Reaktionen verbunden sind. Alle gebildeten Ionen strömen zusammen mit dem Plasma in Richtung Neutralisatorplatte mit  $\tau_1 \approx 2$  ms, wo sie neutralisiert und recycelt werden können, wobei die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses durch  $(1 - s_y)$  in Gleichung 4.8 berücksichtigt wird. Im Hinblick auf Neutrale ist die Haftung dieser an den Wänden für die vollständige Lösung der Ratengleichungen von entscheidender Bedeutung. In der Literatur [101] können folgende Ratenkoeffizienten für die neutralen  $\text{CH}_y$  gefunden werden:  $s_y = (1; 0,26; 0,026; 0,001; 0)$  für  $y = 0 - 4$ . Hinzu kommt neben der Haftung an den Wänden der Prozess des Abpumpens, der durch die Aufenthaltszeit  $\tau_{0y}$  der Neutrale in der Untersuchungsanlage einen weiteren Verlustterm darstellt.

Wie bereits im vorigen Abschnitt wird auch hier nur die stationäre Lösung



(a) Einfach logarithmischer Plot über  $n_e$ .



(b) Doppelt logarithmischer Plot mit einem  $n_e$ -Bereich, der zehnmal so groß ist.

Abbildung 4.10: Berechnete Dichten der neutralen Moleküle  $\text{C}_y^0$  (links) und Ionen  $\text{C}_y^1$  (rechts) ohne Recycling ( $Ryc = 0$ ) an der Neutralisatorplatte. Die einzelnen Farben sind folgenden Werten für  $y$  zugeordnet:  $y = 4 =$  schwarz,  $3 =$  rot,  $2 =$  grün,  $1 =$  blau,  $0 =$  magenta [38].

der 10 Ratengleichungen gesucht, was numerisch besonders einfach ist, da alle Ableitungen auf der linken Seite der Gleichungen wegfallen. Mit Hilfe der 10 linearen Gleichungen ergeben sich die in der Abbildung 4.10 dargestellten

Dichten der einzelnen Neutralen und Ionen als Funktion von der Elektronendichte für den Fall, dass es kein Recycling an der Neutralisatorplatte gibt. Neben dem bereits diskutierten Abfall der neutralen Methandichte kann der Abbildung entnommen werden, dass die Dichte an  $\text{CH}_3$  für Elektronendichten  $n_e > 2 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  nur geringfügig unterhalb der von  $\text{CH}_4$  liegt (bei  $n_e = 0,25 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  erreicht die  $\text{CH}_3$ -Dichte einen Maximalwert von  $1,5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ ), wohingegen die Dichte der anderen Neutralen ein oder zwei Größenordnungen niedriger ist. Ein Grund hierfür liegt an der Tatsache, dass  $\text{CH}_3$  einen sehr kleinen Haftkoeffizienten im Bezug auf die anderen Radikale besitzt und somit der Verlustterm, der sich durch die Haftung der Radikale an der Wand ergibt, für  $\text{CH}_3$  sehr gering ist.

Trotz einer hohen Anzahl an Durchläufen des Lichtes durch die White-Zelle lag die Dichte von  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2$  unterhalb der Detektionsgrenze für die Infrarot-Absorptionsspektroskopie. Es ließ sich jedoch anhand des Rauschens eine obere Grenze der Dichten bei kleinen Elektronendichten abschätzen von [3]:

$$\begin{aligned} n_{\text{CH}_3} &\leq 5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3} \\ n_{\text{CH}_2} &\leq 6 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}. \end{aligned}$$

Die gezeigten Dichten in der Abbildung 4.10 für diese Radikale stehen nicht im Widerspruch mit der bestimmten Maximalintensität der IR-TDLAS.

## 4.2 Theoretisches Modell zum Haftverhalten

Die bisher gezeigten Untersuchungen beschäftigten sich ausschließlich mit den plasma-chemischen Prozessen, die eine Zersetzung und Umwandlung des injizierten Methans in verschiedenen Plasmen zur Folge haben. Einleitend wurden jedoch noch andere Prozesse beschrieben, die bei der Injektion von Kohlenwasserstoffen in einem Plasma ablaufen. Gemeint sind hierbei die Deposition von a-C:H-Schichten durch Bildung haftender Kohlenwasserstoffradikale und die Erosion dieser Schichten durch die Plasma-Wand-Wechselwirkung. Im Folgenden wird ein einfaches eindimensionales Modell vorgestellt, welches das Ziel hat, Aussagen darüber zu treffen, wieviel des zersetzten injizierten Methans auf den Wänden haften bleibt.

### 4.2.1 Grundlagen

Die einfachste Ratengleichung für die zeitliche Änderung der Methandichte bei der Injektion in ein Plasma ist gegeben durch:

$$V \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dt} = \Gamma_{in} - \Gamma_{out} - Q_{wall}^{loss} + Q_{wall}^{source} - Q_{plasma}^{loss} = \Gamma_{in} - \Gamma_{out} + Q_{wall} - Q_{plasma}^{loss}, \quad (4.9)$$

hierbei ist  $V$  das Volumen der Vakuumkammer,  $\Gamma_{in}$  der Einlassfluss [Teilchen/s] des Methans,  $\Gamma_{out}$  der abgepumpte Methanfluss in den Rohrleitungen [Teilchen/s] und  $Q_{plasma}^{loss}$  der Verlustterm durch Plasmareaktionen (Zeretzungsprozesse). Der Wandterm  $Q_{wall}$  wird gebildet aus den Depositions- (Verlustterm durch haftende Moleküle) und Erosionsmechanismen (Gewinnterm, aufgrund der Erosion durch atomaren Wasserstoff), die bereits eingangs angesprochen wurde.

Die angegebene Ratengleichung kann für den stationären Fall mit Hilfe der Messung mit den kalibrierten Quadrupolmassenspektrometern, die sich sowohl in der Experimentierkammer (QMS1) als auch in der Abgasleitung (QMS2) der Anlage befinden, für verschiedene Plasmaparameter und Plasmaarten gelöst werden. Ziel des Modells ist die Ermittlung des Verhältnisses aus

$$\frac{Q_{wall}}{Q_{plasma}^{loss}} \quad (4.10)$$

in Abhängigkeit von den Plasmaparametern, in welches die unterschiedlichen „Verlust-“ und „Gewinnprozesse“ an der Wand und im Plasma mit eingehen.

Der Einlassfluss  $\Gamma_{in}$  ist durch die Experimente bekannt, da ein fester Methanfluss eingestellt wurde (z.B. 0,5 sccm), und muss lediglich mit einem Faktor (Avogadrokonstante  $N_A$ ):

$$\frac{N_A}{22,4 * 10^3 m^3 * 60s} = 4,48 * 10^{17} \text{Teilchen/s} \quad (4.11)$$

multipliziert werden, da 1 sccm genau diesem Teilchenfluss entspricht.

Der abgepumpte Methanfluss  $\Gamma_{out}$  kann mit Hilfe des in der Abgasleitung befindlichen Quadrupolmassenspektrometers direkt gemessen werden, da das im QMS2 ermittelte Differenzsignal bestimmter Massenzahlen (siehe Fragmentierungsmuster der Kohlenwasserstoffe Anhang A.3) bei Einlass von Methan durch die Kalibrierung in einen Fluss umgerechnet werden kann. Dieser Fluss ist dann nur noch mit dem Faktor, der in der Gleichung 4.11 gegeben ist, zu multiplizieren. Das Ergebnis entspricht dann der Anzahl der Methanmoleküle, die in einem bestimmten Zeitintervall abgepumpt werden.

Der Verlustterm im Plasma durch plasma-chemische Prozesse, die zu einer Dissoziation und anderen Transformationsreaktionen führen, kann für Methan durch die bereits bekannte Gleichung (siehe Gleichung 4.1) beschrieben werden:

$$Q_{plasma}^{loss} = V_{pl} n_e n_{CH_4} \sum_j \langle \sigma v \rangle_{CH_4 \rightarrow j}. \quad (4.12)$$

Dabei ist  $n_{CH_4}$  die momentane Methandichte, die mit Hilfe des QMS1 bestimmt werden kann und  $\sum_j \langle \sigma v \rangle_{CH_4 \rightarrow j}$  ist die Summe aller temperaturab-

hängigen Ratenkoeffizienten der Reaktionen, die in der Abbildung 4.5 zusammengefasst sind.

Die Berechnung des Terms  $Q_{wall}$  ist nicht trivial, deshalb wurde er für die Berechnungen im stationären Fall folgendermaßen bestimmt:

$$0 = V \frac{dn_{CH_4}}{dt} = \Gamma_{in} - \Gamma_{out} + Q_{wall} - Q_{plasma}^{loss} \quad (4.13)$$

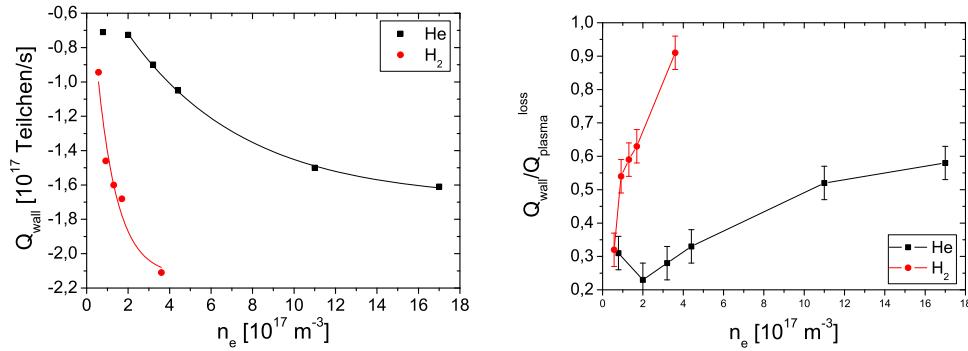
$$Q_{wall} = -\Gamma_{in} + \Gamma_{out} + Q_{plasma}^{loss} \quad (4.14)$$

$$\text{mit der Definition: } Q_{wall} = Q_{wall}^{source} - Q_{wall}^{loss}. \quad (4.15)$$

Je nach Vorzeichen von  $Q_{wall}$  zeigt sich, ob der Anteil der Erosion oder der Depositionsanteil überwiegt. Für die Berechnung des Verhältnisses 4.10 genügt die Kenntnis der Gesamtgröße von  $Q_{wall}$  ohne die Einzelkomponenten genauer berechnen zu müssen.

## 4.2.2 Ergebnisse

Grundlage der Untersuchungen, wieviel des zersetzten injizierten Methans durch das Plasma in haftende Moleküle umgewandelt wird und an den Wänden zum Schichtwachstum beitragen, sind die Experimente des Abschnitts 4.1.3 in Helium- und Wasserstoffplasmen. Das Plasmavolumen betrug in beiden Experimenten etwa  $V_{pla} = 0,006 \text{ m}^3$ . Der Einlassfluss von  $1,0 \text{ sccm CH}_4$  wurde, wie bereits erwähnt, in allen Experimenten konstant gehalten, was einem Teilchenfluss  $\Gamma_{in} = 4,48 \cdot 10^{17} \text{ Teilchen/s}$  entspricht. Die für die Bestimmung des Terms  $Q_{plasma}^{loss}$  notwendigen Daten, können aus der Abbildung 4.4 (Elektronendichte und die jeweilige momentane Methandichte) entnommen werden. Die für die Rechnungen verwendeten Ratenkoeffizienten der einzelnen Zersetzungskanäle (für Heliumplasmen: Reaktionen (1a) bis (2d) aus der Abbildung 4.5, für Wasserstoff zusätzlich die Reaktionen (3a) und (3b)) wurden entsprechend der Elektronentemperatur, die durch Langmuirsondenmessungen bei den jeweiligen Experimenten bestimmt wurden, der Datenbank von Janev/Reiter [59] entnommen. Es sei angemerkt, dass die Protonentemperatur für die Reaktionen 3a) und 3b) für Wasserstoffplasmen mit  $T_i = 40\%T_e$  abgeschätzt wurde. Der abgepumpte Methanfluss  $\Gamma_{out}$  konnte, wie bereits beschrieben, durch die Auswertung der kalibrierten Massenspektrometerdaten des QMS2 ermittelt werden. Die Ergebnisse des eindimensionalen einfachen Modells, die mit Hilfe der Gleichung 4.15 und des Verhältnisses 4.10 bestimmbar waren, sind in Abbildung 4.11 für Helium- und Wasserstoffplasmen zusammengefasst.



(a) Verhalten von  $Q_{wall}$  abhängig von  $n_e$ . (b) Verhalten von  $Q_{wall}/Q_{plasma}^{loss}$  abhängig von  $n_e$ .

Abbildung 4.11: Ergebnisse des theoretischen Modells für Helium- und Wasserstoffplasmen in Abhängigkeit von der Elektronendichte.

Das Vorzeichen des Wandterms ist in beiden Plasmen negativ, was zeigt, dass mehr an der Wand deponiert als erodiert wird. Für Heliumplasmen war dies auch nicht anders zu erwarten, da in Heliumplasmen der Erosionsprozess durch atomaren Wasserstoff keine Rolle spielen sollte (d.h.  $Q_{wall}^{source}$  ist sehr klein bzw. Null). Jedoch spiegelt auch das negative Vorzeichen von  $Q_{wall}$  in Wasserstoffplasmen die bisherigen experimentellen Erfahrungen mit der Anlage wider, denn nach Injektionsexperimenten zeigt sich eine Zunahme der Beschichtung der Gefäßwände [38, 37]. Da die Wände etwa Raumtemperatur besitzen ist der Anteil der temperaturabhängigen Erosion durch atomaren Wasserstoff am Wachstumsprozess sehr gering und deshalb ergibt sich eine Netto-Deposition (siehe Wachstumsexperimente in Abschnitt 5.1.3) und der berechnete Fluss stellt die resultierenden Teilchenflüsse an haftenden Molekülen auf die Wände dar.

Anhand des Verlaufs von  $Q_{wall}$  zeigt sich, dass der „haftende“ Teilchenfluss in Wasserstoff bereits bei kleinen Elektronendichten wesentlich höher ist als in Helium, was die bereits diskutierte Dominanz von Ladungsaustauschreaktionen in Wasserstoffplasmen zusätzlich bestätigt. Es stellt sich nun die Frage, ob die mit Hilfe des Modells ermittelten Flüsse auf die Wand durch Depositionsexperimente in den entsprechenden Plasmen bestätigt werden können bzw. ob sich anhand von Depositionsraten der gleiche Unterschied zwischen Wasserstoff- und Heliumplasmen zeigen lässt. Detaillierte Untersuchungen dazu können im nächsten Kapitel nachgelesen werden (Abschnitt 5.1.3). An dieser Stelle wird ein exemplarisches Beispiel zur Beantwortung der Frage herangezogen. In einem Wasserstoffplasma mit einer mittleren Elektronendichte von  $n_e = 3 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  ergab sich bei Einlass von 1 sccm Methan eine Netto-Depositionsrate von  $D_D = 1,53 \text{ nm/min}$  bei einer Wafertempe-

ratur von ca.  $T_W = 335\text{K}$ . Der untersuchte Wafer befand sich bei diesem Experiment jedoch nicht direkt an der Kammerwand, sondern war ca. 2 cm davon in Richtung des Plasmas positioniert worden. Unter gleichen Experimentierbedingungen konnte in einem Heliumplasma ( $n_e = 4,4 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ) eine Depositionsrate von  $D_D = 0,61 \text{ nm/min}$  bestimmt werden. Durch Verhältnisbildung ergibt sich anhand der Depositionsraten folgendes:

$$\frac{D_D(\text{H}_2)}{D_D(\text{He})} \approx 2,5. \quad (4.16)$$

Werden aus der Abbildung 4.11a für vergleichbare Elektronendichten die Werte für  $Q_{wall}$  der entsprechenden Plasmen entnommen, kann das folgende Verhältnis ermittelt werden:

$$\frac{Q_{wall}(\text{H}_2)}{Q_{wall}(\text{He})} \approx 2,0. \quad (4.17)$$

Die Übereinstimmung ist nicht perfekt, aber zeigt die klare Dominanz der Zersetzungsprozesse in Wasserstoffplasmen im Bezug zu denen in Helium. Der Unterschied der Verhältnisse kann dadurch erklärt werden, dass wie im nächsten Abschnitt beschrieben wird, die Netto-Depositionsrate in Wasserstoffplasmen abhängig ist vom Abstand zum Plasma und von der Wafertemperatur. An einer Wand, die etwa Raumtemperatur hat, würde sich eine etwas kleinere Erosionsrate einstellen, jedoch ist die Depositionsrate durch haftende Teilchen ebenfalls geringer, da die Deposition eine Abhängigkeit von  $1/x^2$  ( $x$  ist der Abstand zwischen Wafer und Plasmarand) besitzt. Die Übereinstimmung von den Verhältnissen 4.16 und 4.17 ist demnach zufriedenstellend und es kann gesagt werden, dass die ermittelten Flüsse die Unterschiede in den sich einstellenden Depositionsraten von amorphen Kohlenwasserstoffschichten gut widerspiegeln.

Das Endergebnis des Modells ist in der Abbildung 4.11b dargestellt und zeigt, dass bereits bei niedrigen Elektronendichten in Wasserstoff  $\sim 50\%$  und in Helium  $\sim 30\%$  des zersetzten Methans an den Wänden deponiert wird. Bei höheren Elektronendichten (Verdopplung von  $n_e$ ) liegt dieser Wert in Wasserstoff bereits bei fast 100%. Der gezeigte Verlauf spiegelt gut das Verhalten der sich bildenden höherkettigen Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der Elektronendichte wider (siehe Abbildung 4.8), die bei der Zersetzung von Methan bei Injektion in Plasmen entstehen. Mit steigender Elektronendichte sinken diese Dichten stark ab, was durch die hohen Depositionsflüsse haften der Moleküle erklärbar ist.

Mit Hilfe des einfachen Modells ist es möglich das Zersetzungsverhalten von Methan und das Verhalten der Bildung stabiler Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von den Plasmaparametern zu beschreiben. Es bietet weiterhin die

Möglichkeit einen Zusammenhang zwischen experimentell ermittelten Depositionsraten und „haftenden“ Teilchenflüssen auf der Wand herzustellen.

## 4.3 CH-Band-Emissions-Untersuchungen

Der komplexe Zersetzungsmechanismus bei Kontakt von Kohlenwasserstoffen mit einem Plasma und dessen Abhängigkeit von der Plasmaart (Arbeitsgas) und den -parametern (Elektronendichte und -temperatur) ist nicht alleine durch Quadrupolmassenspektrometrie und IR-TDLAS untersuchbar, da hier nur die stabilen Moleküle bzw. einige Radikale detektierbar sind. Im letzten Abschnitt wurde angesprochen, dass es bei der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen (im Speziellen bei Methan) zur Erzeugung des CH-Radikals (engl.: methylidyne) kommt, dessen Bildung mit Hilfe einer weiteren Diagnostik näher analysiert werden kann. Die passive Emissionsspektroskopie im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich bietet den Zugang zu molekularen Bruchstücken wie die CH- und C<sub>2</sub>-Radikale mit Hilfe der Detektion von entsprechenden Emissionsbändern. In fusionsähnlichen Plasmen werden zur Bestimmung der Ausgangsstoffe bei der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen in einem Plasma meist das so genannte CH- (bzw. CD) bzw. Geröband mit dem Bandenkopf bei  $\lambda \cong 431$  nm, das C<sub>2</sub>-Swan- und das CH<sup>+</sup>-Douglas-Herzberg-Band untersucht [111]. Die CH-Band-Emission ist hierbei der Hauptrepräsentant für CH<sub>x</sub>-Moleküle ( $x \leq 4$ ) und deren Verteilung wird im Hinblick auf das Zersetzungsverhalten von Methan in unterschiedlichen Plasmen in den folgenden Abschnitten eingehend studiert.

### 4.3.1 Experimenteller Aufbau

Die Untersuchung der CH-Band-Emission bzw. des CH-Geröbandes erfolgte auf zwei verschiedene Wege, denn zum einen wurde eine CCD-Kamera für die Aufzeichnung einer zweidimensionalen Verteilung der Emission und zum anderen ein Spektrometer zur Ermittlung absoluter Photonenströme im Plasma verwendet. Die CCD-Kamera, die für einige Experimente mit einem elektrischen Filter ( $\lambda = (430 \pm 3)$  nm) und in anderen Experimenten mit einem Interferenzfilter ( $\lambda = (430,7 \pm 1,5)$  nm) ausgestattet war, und das Spektrometer (ausgerüstet mit 15 Lichtleitern) befinden sich an gegenüberliegenden Seiten der Targetkammer senkrecht zur Injektionsrichtung der verwendeten Düse. Aufgrund der Verfahrbarkeit der 15 fest zueinander angeordneten Lichtleiter (Abstand zwischen zwei Sehstrahlen:  $(5,2 \pm 0,2)$  mm, Durchmesser des Messflecks eines Lichtleiters: 3-5 mm) und die Informationen über die zweidimensionale Verteilung der Emission kann mit Hilfe dieses

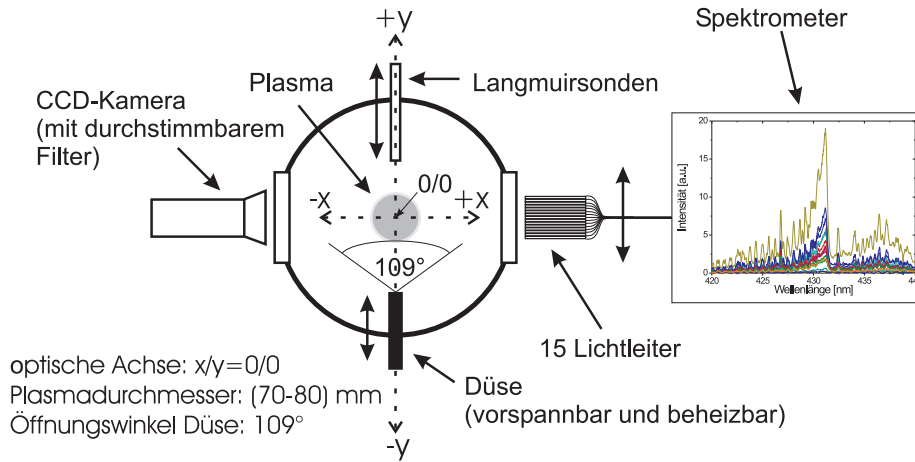


Abbildung 4.12: Schematischer Experimentieraufbau für die CH-Band-Emissions-Untersuchungen. Schnitt durch die Targetkammer senkrecht zur Flussrichtung des Plasmas. Abstand zwischen Lichtleiter 1 und Lichtleiter 15 beträgt 72,8 mm, wobei der Messfleck eines einzelnen Lichtleiters einen Durchmesser zwischen 3 mm und 5 mm besitzt (je nach Experiment). Die gesamte Anordnung der Lichtleiter ist höhenverfahrbar. Dadurch kann der vollständige Emissionsbereich abgedeckt werden.

experimentellen Aufbaus, der in der Abbildung 4.12 skizziert ist, eine gute räumliche Auflösung der CH-Band-Emission erzielt werden.

Das verwendete Spektrometer ist vom Typ Czerny-Turner mit einer Länge von 75 cm (spektralen Auflösung  $\lambda/\Delta\lambda \approx 10^5$ ) und einer CCD-Kamera als Detektor. Der erfasste Wellenlängenbereich einer Aufnahme betrug 20 nm, da ein Gitter mit 1200 Linien/mm verwendet wurde. Ein Grund neben der hohen spektralen Auflösung, weshalb ein reduzierter Spektralbereich gewählt wurde, besteht darin, dass ein möglichst repräsentativer Bereich des Bandes abgedeckt wird, der nur eine geringe Anzahl von nicht zur CH-Bande gehörigen Spektrallinien enthält (z.B.  $H_\gamma$  bei  $\lambda \cong 434$  nm und  $HeI$  bei  $\lambda = 438,7929$  nm [113]). Mit Kenntnis, dass das vollständige Geröband  $\lambda = (415,0 - 445,0)$  nm, also des vollen Spektralbereiches des elektronischen Überganges ( $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ ), bei einer Auswertung betrachtet werden muss, stellt sich an dieser Stelle die Frage, wie und ob es eine Möglichkeit gibt, den vollständigen Bereich zu berücksichtigen, wenn nur ein 20 nm breiter Bereich bei einer Aufnahme zur Verfügung steht.

Experimentelle und theoretische Untersuchungen [43, 13] zur Struktur des  $A^2\Delta(v = 0, 1, 2) \rightarrow X^2\Pi(v = 0, 1, 2)$ -Überganges haben gezeigt, dass sich diese Spektren durch vernünftige Annahmen (z.B. eine einzige Rotationstemperatur für alle drei Vibrationsstufen  $v = 0, 1, 2$  [43]) gut theoretisch simulieren lassen. Ist die Rotationstemperatur (theoretisch aus den Spektren



bestimmbar) bekannt, dann kann der für die Berechnung des absoluten Photonfluss des elektronischen Überganges zu untersuchende Spektralbereich ( $\lambda_{\text{span}}$ ) sehr klein gewählt und durch Multiplikation mit einem berechneten Expansionsfaktor ( $f_{A-X}^{\text{CH oder CD}}(T_{\text{rot}}, \lambda_{\text{span}})$ ) auf den vollen spektralen Bereich extrapoliert werden [43, 13]. Die Expansionsfaktoren für die einzelnen Situationen können aus dem Verhältnis der Lichtemission in  $\lambda_{\text{span}}$  und der totalen Lichtemission des gesamten Bandes, welche sich aus Spektrenanpassungen oder Simulationen für eine gegebene rotations-vibrationale Besetzung ergeben, bestimmt werden. Weiterhin konnte bei der Simulation von Spektren des Geröbandes in unterschiedlichen Experimenten gezeigt werden, dass die rotations-vibrationale Besetzung und damit der Expansionsfaktor relativ unempfindlich ist und nur minimal mit den Plasmaparametern variiert [13]. Typische Rotationstemperaturen konnten für einen großen Bereich an Plasmaparameter in den verschiedenen Experimentieranlagen (JET, DIII-D, TEXTOR und ASDEX Upgrade) zu  $T_{\text{rot}} = (3500 \pm 500)$  K bestimmt werden. Ausgehend von dieser Temperatur ergaben sich für die verschiedenen Moleküle (CD und CH) folgende Expansionsfaktoren für das vollständige Geröband [13]:

$$\begin{aligned} f_{A-X}^{\text{CH}}(T_{\text{rot}} = 3500\text{K}, \lambda_{\text{span}} = 430,0\text{nm} - 431,5\text{nm}) &= 2,8 \\ f_{A-X}^{\text{CD}}(T_{\text{rot}} = 3500\text{K}, \lambda_{\text{span}} = 429,5\text{nm} - 431,0\text{nm}) &= 2,8 \\ f_{A-X}^{\text{CH}}(T_{\text{rot}} = 3500\text{K}, \lambda_{\text{span}} = 427,0\text{nm} - 431,5\text{nm}) &= 1,8. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Aus der Abbildung 4.12 können neben der Positionierung der einzelnen Komponenten die geometrische Zuordnung zu bestimmten Achsen (bessere Übersichtlichkeit für spätere Erläuterungen), der Öffnungswinkel der Düse und weitere geometrische Parameter entnommen werden. Die Ergebnisse der einzelnen Experimente werden immer auf die Position der optischen Achse (Mittelachse der Targetkammer) bezogen, da diese durch die Anlage festgelegt ist, wohingegen der Plasmaradius für unterschiedliche Plasmen und Plasmaparameter variieren kann.

In den ersten Experimenten der vorliegenden Arbeit wurde eine Düse ver-

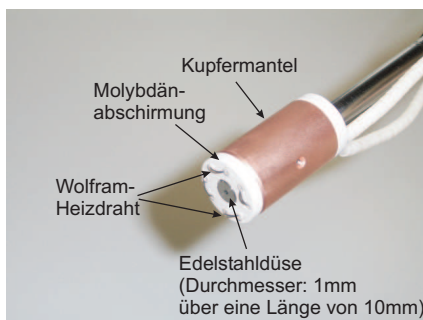


Abbildung 4.13: Aufbau der beheizbaren Düse.

#### Parameter:

- Düsenmaterial: Edelstahl
- Durchmesser: 1 mm
- Länge: 11 mm

wendet, die aus einem Edelstahlzylinder besteht, der mit einer 1mm Bohrung über eine Länge von 11 mm ausgestattet ist (Aspektverhältnis: 11:1). Zur seitlichen Abschirmung vor hochenergetischen Teilchen, welche die Temperatur der Düse beeinflussen würden, wurde der Edelstahlzylinder mit einem Molybdän-Blech abgeschirmt und die Temperatur mit Hilfe eines an den Zylinder kontaktierten, vor Strahlung geschützten Thermoelements gemessen. Bei allen Experimenten wurde darauf geachtet, dass die Temperatur der Düse  $T = 200^\circ\text{C}$  nicht überschreitet, da eine vorzeitige Zersetzung des Einlassgases in der Düse verhindert werden sollte. Diese Temperatur war bei den ersten Experimenten eine sichere Temperatur, die aufgrund von theoretischen Überlegungen zu den Zersetzungsenergien und den damit verbundenen Temperaturen auf einen relativ niedrigen Wert festgesetzt wurde. Spätere Experimente mit einer beheizbaren Düse werden zeigen, dass wesentlich höhere Temperaturen ebenfalls akzeptabel und unproblematisch im Hinblick auf die thermische Zersetzung sind, auf die jedoch erst später näher eingegangen werden soll. Die beheizbare Düse (siehe Abbildung 4.13) besteht im Grundansatz aus dem eben beschriebenen Edelstahlzylinder. Der einzige Unterschied besteht darin, dass um die eigentliche Düse ein Kupfermantel montiert ist, der mit Hilfe von in den Mantel eingebauten, isolierten Wolframdrähten geheizt werden kann. Hierbei wurde das für die Temperaturkontrolle notwendige Thermoelement direkt in den Kupfermantel eingebaut und bei den Experimenten davon ausgegangen, dass aufgrund des guten thermischen Kontaktes zwischen Edelstahldüse und Kupfermantel, die Düse die gleiche Temperatur wie das Kupfer besitzt. Zum Verständnis der CH-Band-

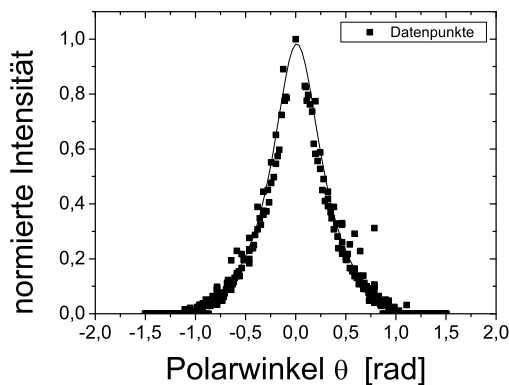


Abbildung 4.14: Experimentell ermitteltes Strömungsprofil der verwendeten Düse (ähnlich zu [87]).

Phänomene, die mit Hilfe der CCD-Kamera aufgezeichnet wurden, ist die Kenntnis des Strahlprofils bzw. der Winkelverteilung der für den Einlass der Kohlenwasserstoffe verwendeten Düse notwendig. Die experimentelle Vorgehensweise zur Bestimmung des Strömungsprofil der verwendeten Düse wurde bereits in [87] ausführlich beschrieben und soll hier nur kurz wiedergegeben

werden. Mit Hilfe einer staurohrähnlichen Sonde, die in drei Achsen bewegt werden konnte, und einem mit der Sonde gekoppelten Massenspektrometer war es möglich, die Intensität des aus der Düse strömenden Gases zu bestimmen. Zur Simulation der Bedingungen im Plasmagenerator im Plasmabetrieb wurde der Druck durch Einlass von 5 sccm Stickstoff auf die entsprechenden Druckverhältnisse ( $p \cong 10^{-2}$  Pa) in der Targetkammer, in der die Experimente zur CH-Band-Emission stattfinden sollten, eingestellt. Durch Variation der Position der Sonde konnte das gesamte Strömungsprofil abgefahren werden. Die Abbildung 4.14 zeigt das experimentell ermittelte Strömungsprofil mit einem vollen Öffnungswinkel von  $\theta = (109 \pm 5)^\circ$ , wobei die Intensität auf den maximalen Intensitätswert normiert wurde und die Winkel im Bogenmaß angegeben sind. Die eingezeichnete durchgezogene Linie dient ausschließlich der Orientierung des Verlaufs und hat keine theoretische Grundlage. Eine detaillierte Analyse der theoretischen Grundlagen zur Beschreibung des experimentell bestimmten Düsenprofils ist [87] zu entnehmen.

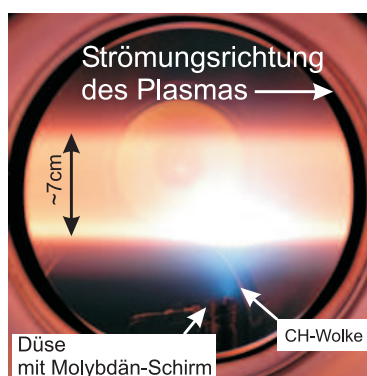


Abbildung 4.15: Photographie eines Heliumplasmas während der Injektion von  $C_2H_4$  (ähnlich zu [38]).

Abgesehen von den beschriebenen Diagnostiken kann die CH-Band-Emission bereits mit bloßem Auge beobachtet werden, was anhand der Photographie in der Abbildung 4.15 ohne jeglichen Filter festgehalten wurde. In der Mitte ist die Säule eines Heliumplasmas mit einem Durchmesser von ca. 7 cm zu sehen, in die von der Seite durch die Düse Ethen ( $C_2H_4$ ) injiziert wurde. Das blaue Leuchten, welches direkt an der Düse beginnt und bis zur Plasmasäule reicht, ist gut zu erkennen. Dieses Leuchten ist zurückzuführen auf die CH-Band-Emission im oben angesprochenen Wellenlängenbereich. Da die Aufnahmen mit einer herkömmlichen Digitalkamera aufgenommen wurde, welche eine höhere Empfindlichkeit im roten als im blauen Spektralbereich besitzt, zeigt sich in der ersten Hälfte der Plasmasäule kein blaues Leuchten bzw. eine Kombination zwischen blau und orange (verursacht durch das Heliumplasma selbst), sondern durch die Überstrahlung erscheint dieser Bereich weiß. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente erfolgten sowohl in Helium-

und Argonplasmen, als auch in Wasserstoff- und Deuteriumplasmen. Hierbei wurde nicht nur durch unterschiedliche Arbeitsgasarten der Einfluss verschiedener Ionen- und Neutralenarten untersucht, sondern auch durch die Einstellung unterschiedlicher Plasmaparameter die Elektronendichte und -temperatur variiert.

Da aufgrund der angenommenen Quasineutralität ( $n_e = n_i$ ) durch reine Variation der Plasmaparameter nicht abgeleitet werden kann, welche Plasmateilchen wichtiger für den Zersetzungsprozess von Methan sind, wurden Experimente mit vorgespannter Düse durchgeführt. Die wissenschaftliche Grundlage für diese Experimente kann durchaus als fraglich angesehen werden, wie nachfolgend zu sehen ist, werden jedoch überraschende Aussagen erhalten. Die Aufnahme der Plasmaparameter erfolgte mit Hilfe von Langmuirsonden für den Innen- und Außenbereich des Plasmas, deren Positionierung schematisch bereits in der Abbildung 4.12 gezeigt wurde.

### 4.3.2 Radiale Profile von $n_e$ und $T_e$

Die Interpretation der Ergebnisse der folgenden Abschnitte ist erst möglich, wenn zunächst ein gewisses Verständnis über die Entstehung der Profile der Elektronendichte und -temperatur gegeben ist. Wie bereits in Abschnitt 2.1 beschrieben wurde, erfolgt die Aufzeichnung der Plasmaparameter mit Hilfe von Langmuirsonden. Die Vermessung des zentralen Plasmabereichs erfolgt mit Langmuirsonden, deren Spitzen aus Wolfram bestehen, eine Höhe von 1,5 mm und einen Durchmesser von 1,5 mm besitzen.

In magnetisierten Plasmen, bei denen mindestens eine Plasmateilchensorte (Ionen, Elektronen) magnetisiert ist, folgen alle geladenen Teilchen den Magnetfeldlinien. Im Plasmagenerator PSI-2 sind sowohl die Elektronen als auch die Ionen magnetisiert (entsprechend ihrem jeweiligen Hallparameter [83], außer Deuterium- und Wasserstoffionen), wobei die Elektronen eine stärkere Bindung an die Magnetfeldlinien zeigen. Die Ionen werden durch die Elektronen gehalten, da sonst durch eine Trennung riesige elektrische Felder entstehen würden. Unter Berücksichtigung sehr kleiner Diffusionskoeffizienten wäre davon auszugehen, dass im Außenbereich der sichtbaren Plasmasäule nur wenige Plasmateilchen zu finden sind. Experimente mit einer zweiten Langmuirsonde mit wesentlich größerer Aufsammelfläche (Höhe: 8 mm, Durchmesser: 8 mm) ergaben jedoch ganz andere Resultate. Die gemessene Elektronendichte und -temperatur zeigen ein Hohlprofil, welches radial weit entfernt vom sichtbaren Bereich ausgedehnt ist und einen nahezu exponentiellen Abfall mit einer Abfalllänge von etwa 3 cm aufweist [159]. Das auftretende Hohlprofil kann durch die Struktur der Kathode, ein Hohlzylinder mit einem Innendurchmesser von 6 cm, und den Plasmaentstehungspro-

zess im Kathoden-Anodenbereich erklärt werden (siehe [103]). Die radiale Ausdehnung ist nur nachvollziehbar, wenn davon ausgegangen wird, dass es zu einer parallelen und senkrechten Diffusion in Kombination mit einer zusätzlichen zylindersymmetrischen Quelle für geladene Teilchen entlang des Magnetfeldes in der gesamten Plasmaanlage kommt. Bei niedrigen und mittleren Elektronendichten ( $n_e < 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ) ist somit entlang der gesamten zylindersymmetrischen Anlage aufgrund von weiteren Ionisationsvorgängen (Nachionisation) eine zusätzlichen Quelle von geladenen Teilchen gegeben. Ein typisches in Helium gemessenes radiales Elektronendichteprofil ( $n_e$ ) des zentralen Plasmabereiches ist in Abbildung 4.16 dargestellt, wobei die radiale Position auf den Abstand zur optischen Achse bezogen ist.

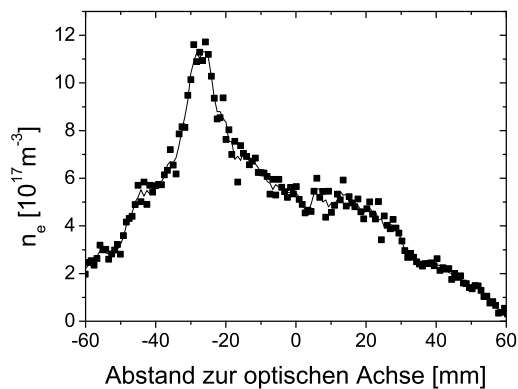


Abbildung 4.16: Profil der Elektronendichte des zentralen Bereiches eines Heliumplasmas. Die durchgezogene Linie dient nur der besseren Verfolgbarkeit und hat keinen theoretischen Hintergrund.

Bei der Betrachtung der Abbildung 4.16 stellt sich die Frage, warum bei einer symmetrischen Plasmaquelle (Kathode) das Elektronendichteprofil zwar einen ersten (von links gesehen) stark ausgeprägten Maximalwert zeigt, jedoch (je nach Plasmabedingungen) der zweite fehlt oder ist schwächer ausgeprägt. Dieser Frage wurde sowohl experimentell als auch theoretisch in [157] nachgegangen und es stellte sich heraus, dass der Sondenschaft ab etwa der Hälfte des Plasmadurchmessers eine enorme Störung bei der Messung darstellt. Experimentelle Untersuchungen ergaben bei Einsatz von Langmuirsonden von beiden Seiten der Plasmasäule, dass die Plasmaparameter symmetrisch sind und es somit legitim ist, die aufgezeichneten Plasmaparameterprofile einer Sonde ab der Mitte des Plasmas zu spiegeln. Durch zusätzlichen Einsatz der angesprochenen größeren Sonde kann ein vollständiges Plasmaparameterprofil bestimmt werden, da beide gemessenen Profile eine gute Übereinstimmung im Bereich des Plasmarandes ( $3 \text{ cm} < r < 6 \text{ cm}$ , wobei  $r$  der Radius der Plasmasäule ist) zeigen. Das vollständige Profil der Elektronendichte und -temperatur ist in Abbildung 4.17 für eine Heliumentladung dargestellt.

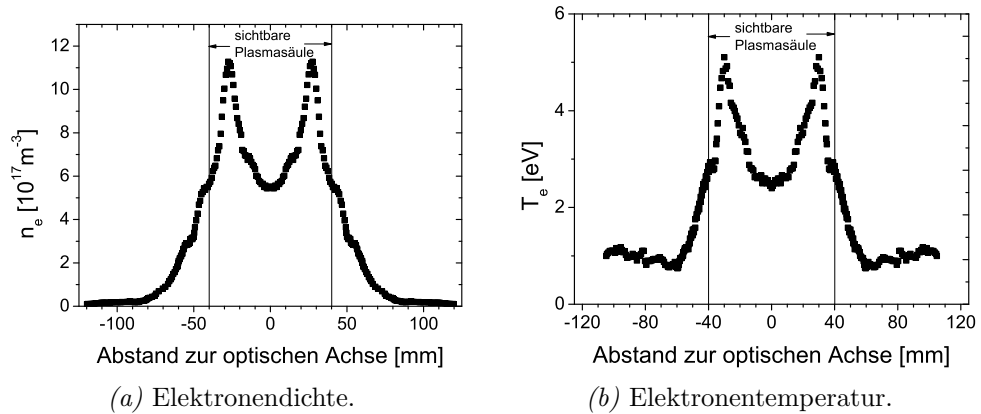


Abbildung 4.17: Plasmaparameterprofile einer typischen Heliumentladung.

Die dargestellten Profile zeigen das oben angesprochene ausgeprägte Hohlprofil im Bereich der sichtbaren Plasmasäule (Radius  $\approx 40$  mm) und den exponentiellen Abfall im Außenbereich. Erwähnenswert ist, dass bis zu einem Abstand von  $\approx 80$  mm eine nennenswerte Plasmadichte gemessen wird. Theoretisch kann durch eine einfache Näherung das Profil des Kernplasmas mit Hilfe einer Parabel und der so genannte Außenbereich durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden. Eine detailliertere Analyse der Profile ist [159, 157] zu entnehmen.

Bevor auf die einzelnen Experimente und ihre Resultate ausführlich eingegangen wird, soll an dieser Stelle noch die Frage geklärt werden, ob die Einlassmenge der Kohlenwasserstoffe ( $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) sowie anderer Gase (Argon und Neon) einen Einfluss auf die Plasmaparameter der untersuchten Plasmen (Helium, Argon, Wasserstoff und Deuterium) ausübt oder ob die Störung vernachlässigbar ist. Die Einlassmengen betragen in den meisten Experimenten  $0,5 \text{ sccm CH}_4$  (typischer Fluss für das Arbeitsgas war  $100 \text{ sccm}$ ) und unter diesen Bedingungen war die Störung bzw. Beeinflussung der Plasmaparameter nur gering, was anhand der Untersuchung der Atomlinien bestätigt werden konnte. Es zeigte sich eine Reduktion der Balmer-Linie  $\text{H}_\gamma$  in Wasserstoffplasmen und der HeI-Linie bei  $\lambda = 438,7929 \text{ nm}$  in Heliumplasmen von ca. 5%, was auf eine geringfügige Erniedrigung der Elektronentemperatur hinweist. Die Elektronendichte sollte von den kleinen Einlassmengen jedoch nicht beeinflusst werden.

### 4.3.3 Vorbetrachtungen zur CH-Band-Emission

Die Detektion des CH-Bandes ist nur möglich, wenn bei Injektion z.B. von Methan in ein Plasma, die in der Abbildung 4.18 dargestellten einzelnen Pro-

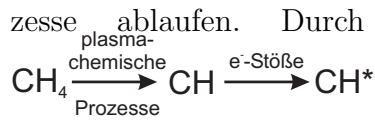


Abbildung 4.18: Ablaufende Prozesse, die zur Entstehung von angeregten CH-Molekülen führen.

es durch plasma-chemische Prozesse zur weiteren Fragmentierung oder zu Volumenreaktionen der CH-Moleküle kommen, die den „Verlust“ an CH-Molekülen in der Anlage bzw. die Bildung höherkettiger Kohlenwasserstoffe zur Folge hat. Die dazugehörige Ratengleichung hat folgende Form:

$$\frac{dn_{\text{CH}}}{dt} = \sum_{y=2}^4 K_{\text{CH}_y} \cdot n_e \cdot n_{\text{CH}_y} \cdot \frac{V_{\text{pla}}}{V} - \langle \sigma_{\text{Zersetzung}} v \rangle \cdot n_e \cdot n_{\text{CH}} \cdot \frac{V_{\text{pla}}}{V} - \frac{n_{\text{CH}}}{\tau_{\text{CH}}}, \quad (4.19)$$

wobei  $K_{\text{CH}_y}$  der Gesamtratenkoeffizient ist, der zur Bildung von CH-Molekülen aus  $\text{CH}_y$  (mit  $y = 2, 3, 4$ ) führt und  $\langle \sigma_{\text{Zersetzung}} v \rangle$  der Ratenkoeffizient für die Zersetzung von CH in einem Plasma ist. Demnach beschreibt der erste Term in der Gleichung 4.19 die Bildung von CH-Molekülen aus Methan und die beiden folgenden Terme stellen die einzelnen Verlustprozesse durch den Plasmaeinfluss und das Abpumpen dar.

Im Folgenden soll auf die Auswertungsprozedure und die Abhängigkeiten der CH-Bandemission von bestimmten Faktoren näher eingegangen werden. Hierzu ist in der Abbildung 4.19 ein typisches Spektrum gezeigt, welches bei Einlass von 0,5 sccm  $\text{CH}_4$  in ein Heliumplasma (mit  $n_e = 2,0 \cdot 10^{18} \text{m}^{-3}$  und  $T_e = 1,4 \text{ eV}$ ) mit Lichtleiter 10 (Abstand zur optischen Achse: 23,6 mm) des Spektrometers detektiert werden konnte. Neben den deutlich er-

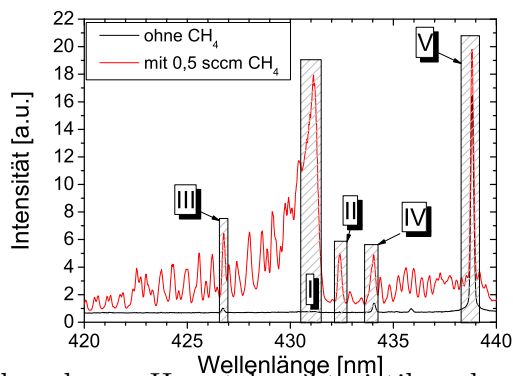


Abbildung 4.19: Gemessenes Spektrum des A-X-Überganges des CH-Moleküls mit und ohne  $\text{CH}_4$ -Einlass in ein Heliumplasma. I: Position des Bandenkopfes des (0,0)-Bandes; II: linienähnliches Kennzeichen des Q-Zweiges des (2,2)-Bandes; III-V weisen auf Spektrallinien von CII,  $\text{H}_\gamma$  und HeI hin.

kennbaren Hauptcharakteristiken des Geröbandes, nämlich dem Bandenkopf

des (0,0)-Bandes bei  $\lambda = 431,42$  nm und einem linienähnlichen Kennzeichen bei  $\lambda = 432,4$  nm des Q-Zweiges des (2,2)-Bandes [111], sind dem Spektrum eindeutig Spektrallinien einer CII-Linie bei  $\lambda = 426,726$  nm, die  $H_\gamma$ -Linie und eine Spektrallinie des neutralen Heliums bei  $\lambda_{\text{HeI}} = 438,7929$  nm zu entnehmen. Die Existenz der HeI-Linie ist durch das untersuchte Plasma selbsterklärend, wohingegen das Auftreten der CII- und  $H_\gamma$ -Linie auf den Zersetzungsprozess von Methan zurückzuführen ist.

Zur Bestimmung des Photonenflusses im Sichtbereich und der damit verbundenen Dichte an CH-Molekülen muss das gemessene Spektrum mit Hilfe von Messungen mit einer Ullbrichtkugel kalibriert werden. Da es für die gemessenen Ullbrichtkugelspektren eine Kalibrierung gibt, kann das gemessene Spektrum des Geröbandes entsprechend durch Quotientenbildung mit den Ullbrichtkugelspektren und anschließender Multiplikation mit den Kalibrierdaten der Ullbrichtkugel kalibriert werden. Die folgende Integralbildung des kalibrierten Geröbandes über einen gewissen Wellenlängenbereich ergibt den gewünschte Photonenfluss in Photonen pro  $\text{m}^2$ , Sekunde und Raumwinkel.

Wie bereits im Abschnitt 4.3 angesprochen wurde, erstreckt sich das CH-Band über einen Wellenlängenbereich von  $\lambda = (415,0 - 445,0)$  nm, wohingegen der vom Spektrometer erfasste spektrale Bereich mit einer Aufnahme nur  $\lambda = (420 - 440)$  nm betrug. Für die Auswertung der gemessenen Spektren wurde zunächst aufgrund der Unempfindlichkeit des angesprochenen Expansionsfaktor davon ausgegangen, dass die theoretischen (im vorigen Abschnitt gezeigten) verkürzten Wellenlängenbereiche (siehe Gleichungen 4.18) und die entsprechenden Expansionsfaktoren für eine Rotationstemperatur von  $T_{\text{rot}} = (3500 \pm 500)$  K, ebenfalls für die in dieser Arbeit gemessenen Spektren gelten, ohne dass es einer umfangreichen Simulation bedarf. Die Abbildung 4.20 zeigt exemplarisch die radial abhängigen Photonenflüsse für den Fall des Einlasses von 0,5 sccm  $\text{CH}_4$  in ein Deuteriumplasma für unterschiedliche Elektronendichten, die mit Hilfe der in Gleichung 4.18 gezeigten Expansionsfaktoren für die angegebenen Wellenlängenbereiche berechnet wurden.

Der Abbildung ist leicht zu entnehmen, dass für beide Wellenlängenbereiche ( $\lambda_{\text{span},1} = 430,0\text{nm} - 431,5\text{nm}$  und  $\lambda_{\text{span},2} = 427,0\text{nm} - 431,5\text{nm}$ ) und die entsprechenden Expansionsfaktoren (2,8 bzw. 1,8) sich im Bereich des Fehlers der Messtechnik gleiche Photonenflüsse ergeben. Dieser Sachverhalt deutet bereits darauf hin, dass die in den Experimenten untersuchten Rotationstemperaturen im Bereich von  $T_{\text{rot}} = (3500 \pm 500)$  K liegen könnten, da sonst keine derart gute Übereinstimmung zu erwarten gewesen wäre.

Werden die beiden Spektren aus der Abbildung 4.19 mit und ohne Einlass von Methan von einander abgezogen und die Intensität mit Hilfe der Ullbrichtkugel-Daten kalibriert, dann ergeben sich die in der Tabelle 4.2 ge-



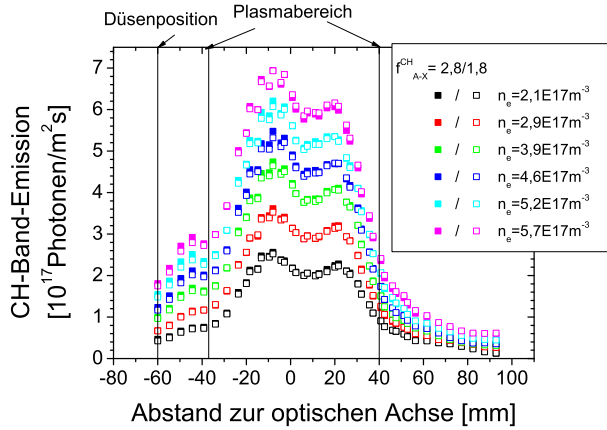


Abbildung 4.20: Vergleich der CH-Band-Emission in Abhängigkeit von der Elektronendichte und vom Expansionsfaktor bei Einlass von 0,5 sccm CH<sub>4</sub> in Deuteriumplasmen. Die offenen Symbole repräsentieren die Auswertung mit  $f_{A-X}^{CH}(\lambda_{span} = 427,0\text{nm} - 431,5\text{nm}) = 1,8$  und die geschlossenen Symbole stehen für die Verwendung von  $f_{A-X}^{CH}(\lambda_{span} = 430,0\text{nm} - 431,5\text{nm}) = 2,8$ .

zeigten Integrale ( $f$ ) für verschiedene Wellenlängenbereiche der CH-Bande.

	Integral $f$ in $\text{W}/\text{m}^2\text{sr}$
$\lambda_{\text{spek}} = 420,0\text{nm} - 440,0\text{nm}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$
$\lambda(\text{CII})$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
$\lambda(\text{H}_\gamma)$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
$\lambda(\text{He})$	$8,7 \cdot 10^{-4}$
$\lambda_{\text{span},1} = 430,0\text{nm} - 431,5\text{nm}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
$\lambda_{\text{span},2} = 427,0\text{nm} - 431,5\text{nm}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 4.2: Integrale über kalibrierte Spektren für unterschiedliche Wellenlängenbereiche.

Bildung des Verhältnisses von  $f(\lambda_{\text{spek}})$  und  $f(\lambda_{\text{span},1})$  bzw.  $f(\lambda_{\text{span},2})$  ergibt sich ein Faktor von 1,78 bzw. 2,79. Diese Faktoren entsprechen nahezu den in Gleichung 4.18 angegebenen Expansionsfaktoren für die jeweiligen reduzierten Wellenlängenbereiche. Anhand der Ergebnisse von Abbildung 4.20 und der hier gefundenen Verhältnisse scheint es legitim zu sein, für alle folgenden Auswertungen der Experimente der vorliegenden Arbeit die verkürzten Wellenlängenbereiche und die entsprechenden Expansionsfaktoren der Gleichung 4.18 für die Bestimmung der Photonendichten aus der CH-Bande zu verwenden.

Für eine Bestimmung des Expansionsfaktors ist es notwendig, vom Integralwert für  $\lambda_{\text{spek}}$  die Integrale der zusätzlichen CII-, H<sub>γ</sub>- und HeI-Linien abzuziehen, woraus für den betrachteten Wellenlängenbereich ( $\lambda_{\text{spek}} = 420,0\text{nm} - 440,0\text{nm}$ ) ein Wert von  $f(\lambda_{\text{spek}}) = 5,86 \cdot 10^{-2} \text{ W}/\text{m}^2\text{sr}$  resultiert. Bei

Für qualitative Aussagen über die Entstehung von CH-Molekülen und deren Verteilung in Abhängigkeit von bestimmten Parametern (Elektronendichte und -temperatur) genügt in den meisten Fällen die Bestimmung des Photonendichtes, d.h. die Anzahl der Photonen pro Quadratmeter und Se-

kunde. Zur Quantifizierung der Abhängigkeiten und zur Bestimmung der CH-Radikaldichten ist jedoch der Photonenstrom pro Volumen, d.h. die Anzahl der Photonen pro Kubikmeter und Sekunde die entscheidende Größe, die sich durch einfache Normierung (Quotientenbildung) des experimentell bestimmten Photonenflusses auf die Sichtstrahllänge ergibt. Der so ermittelte Photonenstrom ist auf das Volumen bezogen und soll im Folgenden mit  $\Gamma_{\text{Photon}}$  bezeichnet werden. Die CH-Radikaldichte kann mit Hilfe der folgenden Gleichung [38]:

$$n_{\text{CH}} = \frac{\Gamma_{\text{Photon}}}{\langle \sigma_{\text{Anregung}} v \rangle \cdot n_e}, \quad (4.20)$$

die neben der Elektronendichte  $n_e$  auch den Anregungskoeffizient  $\langle \sigma_{\text{Anregung}} v \rangle$  beinhaltet, berechnet werden. Der Anregungskoeffizient ist mit

$$X = \langle \sigma_{\text{Anregung}} v \rangle \simeq 1,45 \cdot 10^{-14} \exp(-3,19/T_e)/T_e^{0,28} \quad (4.21)$$

( $T_e$  in eV und  $X$  in  $\text{m}^3/\text{s}$ ) als Funktion der Elektronentemperatur im Temperaturbereich  $1 \leq T_e \leq 100$  eV abgeschätzt worden [102]. Bei den Betrachtungen zum Anregungskoeffizienten wurde davon ausgegangen, dass die spontane Emission ausschließlich in den Grundzustand erfolgt und somit das so genannte Branchingverhältnis  $B$  (Verzweigungsverhältnis, das das Verhältnis aus dem Zerfall in den Zustand  $i$  und der Summe aller möglichen Zerfallskanäle beschreibt) gleich 1 ist. Es zeigt sich also, dass das CH-Leuchten eine Funktion von der CH-Moleküldichte, der Elektronendichte und durch den Anregungskoeffizienten von der Elektronentemperatur ist.

Unter Berücksichtigung, dass in der Anlage keine konstanten Plasmaparameter vorliegen, sondern sowohl die Elektronendichte als auch die Elektronentemperatur ein radial abhängiges Profil besitzen, ist bei der Interpretation der Ergebnisse zur CH-Band-Emission von einem Überlapp des Strahlprofils der Düse mit dem Plasmaprofil auszugehen (siehe Abbildung 4.21).

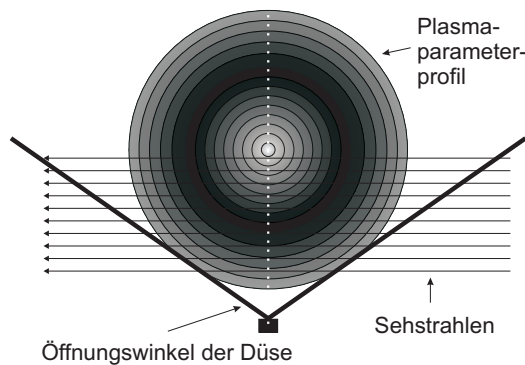


Abbildung 4.21: Überlapp des Plasmaparameterprofils (schwarz: höchste Dichte und Temperatur, weiß: niedrigste Dichte und Temperatur) mit dem Strahlprofil der Düse.

In den folgenden Abschnitten wird nicht nur die Verteilung der CH-Moleküle

und deren Abhängigkeit von den eben angesprochenen Parametern ausführlich diskutiert, sondern auch die Auswirkung der Kombination des Düsenstrahl- und Plasmaprofils auf die Detektion der CH-Band-Emission veranschaulicht.

#### 4.3.4 Abhängigkeit von der Elektronendichte

Die Analyse der räumlichen Verteilung der CH-Band-Emission, welche mit Hilfe der CCD-Kamera aufgezeichnet werden konnte, liefert wertvolle Informationen über den Zersetzungsprozess von Kohlenwasserstoffen in einem Plasma. Die Abbildung 4.22 zeigt die mit der Kamera ermittelten CH-Band-Emissionen in einem Heliumplasma bei Einlass von 0,5 sccm Methan für drei unterschiedliche Elektronendichten. Anhand der mit Hilfe der Langmuirsonden gemessenen mittleren Elektronentemperatur ( $\bar{T}_e = 3,4$  eV bzw.  $\bar{T}_e = 3,5$  eV) der Plasmen, kann gesehen werden, dass diese sich bei Variation der Plasmabedingungen nur geringfügig ändert. Alle Unterschiede zwischen den einzelnen Messungen sind im Wesentlichen die Folge des Einflusses der Elektronendichte auf die räumliche Verteilung der CH-Band-Emission.

Die dargestellten Aufnahmen (und alle folgenden) sind Differenzbilder in Falschfarbendarstellung (weiß/gelb: höchste Intensität, schwarz: niedrigste Intensität) zwischen Aufnahmen mit und ohne Einlass, so dass die reine CH-Band-Emission das Ergebnis ist. Es wurde sowohl die Position des Plasmas mit einem Durchmesser von ca. 70 mm, die Position der optischen Achse (schwarze Linie) als auch die Position des zur besseren Veranschaulichung der Absolutwerte durchgeführten Linescans (in der Abbildung 4.22c gestrichelte schwarze Linie) eingezeichnet bzw. markiert. Der in der Abbildung 4.22d dargestellte Linescan erfolgte mittig zur Düse in Flussrichtung des eingelassenen Methangases, wobei die Düse einen Abstand von 72,4 mm von der optischen Achse besaß und deren Position als weiße Box in den Kameraaufnahmen zu sehen ist. Die Untersuchungen der hier gezeigten Aufnahmen erfolgten ohne das zusätzliche Anlegen einer Vorspannung an die Düse (Potentialdifferenz zwischen Düse und Anode) sondern bei Floatingsspannung  $U_{\text{float}}$ , die je nach Elektronendichte des Plasmas Werte von  $U_{\text{float}} = 1,2$  V, 1,5 V bzw. 3,9 V annahm.

Den Kamerabildern ist leicht zu entnehmen, dass im Falle der kleinsten Elektronendichte (Abbildung 4.22a) im Gegensatz zu den höheren Dichten die CH-„Wolke“ über den gesamten Plasmaquerschnitt verteilt ist, jedoch bereits an der Position der Düse zu beginnen scheint. Weiterhin kann eine leichte Asymmetrie beobachtet werden, da der obere Teil der Emission (gegenüber der Düse) leicht entgegengesetzt zur Fließrichtung des Plasmas (von rechts nach links) verschoben scheint. Das Phänomen der Asymmetrie bei kleinen

Elektronendichte könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Düse nicht exakt senkrecht in die Anlage eingebaut wurde (um wenige Grad in Richtung Kathoden-Anoden-Bereich verkippt).

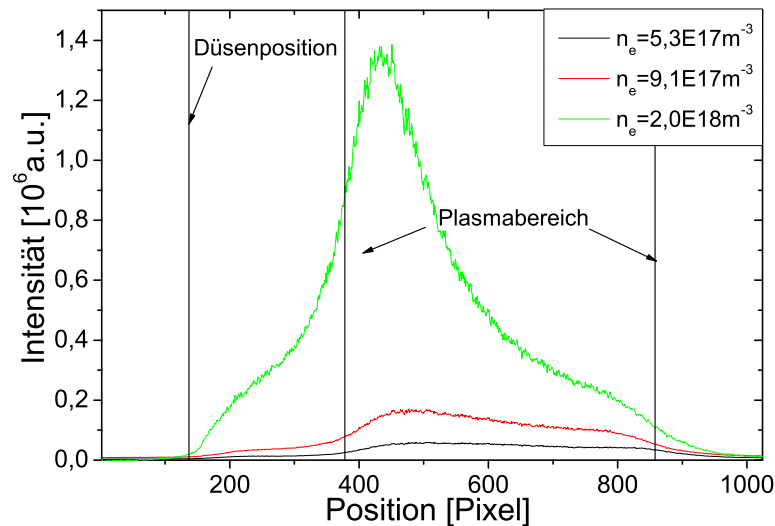
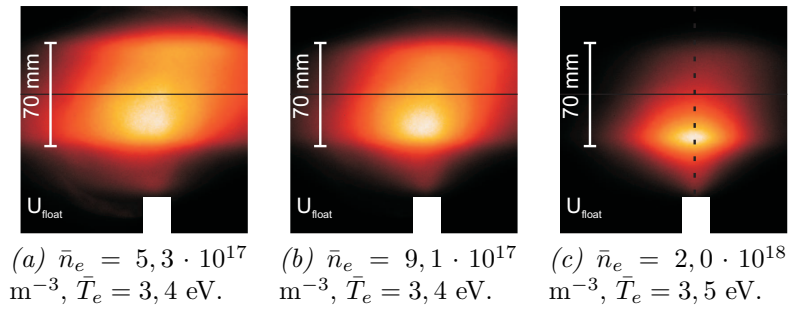


Abbildung 4.22: CCD-Kameraaufnahmen der CH-Band-Emission bei Einlass von 0,5 sccm  $\text{CH}_4$  in Heliumplasmen unterschiedlicher Elektronendichte. Eingezeichnet ist sowohl der Plasmadurchmesser ( $\approx 70 \text{ mm}$ ) als auch die Plasmaposition und die Position des durchgeführten Linescans. Bei den Bildern wurde eine automatische Farbskalierung durch die Messsoftware vorgenommen und deswegen sind die Maximalintensitäten in den Bildern scheinbar gleich.

Eine nahezu Verdoppelung der Elektronendichte (Abbildung 4.22b) sorgt dafür, dass die CH-Band-Emissions-Verteilung auf einen merklich kleineren Bereich reduziert wird, wobei auch hier noch eine eher globale Zersetzung des Einlassgases vorliegt. In der Abbildung 4.22c wurde die Anfangselektronen-

dichte von  $\bar{n}_e = 5,3 \cdot 10^{17} \text{m}^{-3}$  nahezu vervierfacht, was zur Folge hat, dass die Verteilung der CH-Band-Emission auf eine linsenähnliche Verteilung direkt vor der Düse (der große Öffnungswinkel der Düse kann direkt abgelesen werden) und fast ausschließlich nur auf der Plasmaseite, die der Düse zugewandt ist, zusammen schrumpft. Der zweite Peak am rechten Plasmarand fehlt fast vollständig, was auf eine Verdünnung des Einlassgases und eine verringerte CH-Dichte hinweist. Diese starke Verteilungsänderung mit der Elektronendichte deutet darauf hin, dass das eingelassene Methan über einen Abstand von wenigen Zentimetern ( $< 4 \text{ cm}$ ) bis zum Plasmarand bereits vollständig zersetzt wird und somit ein starker lokaler Zersetzungsprozess vorliegt. Der Unterschied zwischen globalen und lokalen Prozessen liegt darin, dass bei niedrigen Elektronendichten die meisten injizierten Methanmoleküle die Plasmasäule passieren können, ohne mit den Plasmateilchen zu kollidieren. Durch Reflektion an den Wänden können diese dann erneut in das Plasma eintreten, wo sie zersetzt werden oder das Plasma stoßfrei verlassen. Der Prozess der Reflektion läuft so lange ab, bis die injizierten Methanmoleküle vollständig zersetzt sind. Dieser globale Zersetzungsmechanismus sorgt für eine mehr oder weniger gleichmäßige Verteilung der CH-Band-Emission über den gesamten Plasmabereich und nur so sind die nahezu homogenen Profile für kleine  $n_e$ -Dichten erklärbar. Bei hohen Elektronendichten hingegen (hier  $\bar{n}_e = 2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ) ist die freie Weglänge des Methans kleiner als der Plasmadurchmesser, so dass das eingelassene Methan bereits bei einmaligem Durchgang durch das Plasma so stark zersetzt wird, dass die CH-Band-Emission auf einen sehr begrenzten Bereich beschränkt ist und sich eine lokale Verteilung zeigt.

Das Verhalten der CH-Band-Emissions-Verteilung, welches bisher nur anhand der Kameraaufnahmen gezeigt wurde, spiegelt sich für Helium (Abbildung 4.23a) auch in den gemessenen Photonenströmen wieder, die mit dem 15-kanaligen Spektrometer aufgezeichnet wurden. Für die höchste Elektronendichte zeigt die Emission ein klares Maximum nur  $y = 4,7 \text{ cm}$  von der Düse entfernt, wohingegen bei kleinen Dichten die Emission eine ähnliche Form wie die der Plasmaprofile (symmetrisch), die in dem Abschnitt 4.3.2 angesprochen wurden, zeigt. Durch Normierung der Photonenströme auf die entsprechenden Sichtstrahllängen, die aufgrund des Düsenprofils mit einem vollen Öffnungswinkel von  $109^\circ$  für jede Lichtleiterposition ermittelt werden konnten, war es möglich, die in der Abbildung 4.23b gezeigten Photonenströme zu berechnen. Anhand der Unterschiede von den Abbildung 4.23a und 4.23b kann gesehen werden, welchen Einfluss das Düsenprofil bzw. der große Öffnungswinkel (beeinflusst die Sichtstrahllänge) der Düse auf die CH-Band-Emission ausübt. Wird die Sichtstrahllänge berücksichtigt (Photonenstrom), dann ergeben sich etwas höhere Intensitäten der CH-Band-Emission im Be-

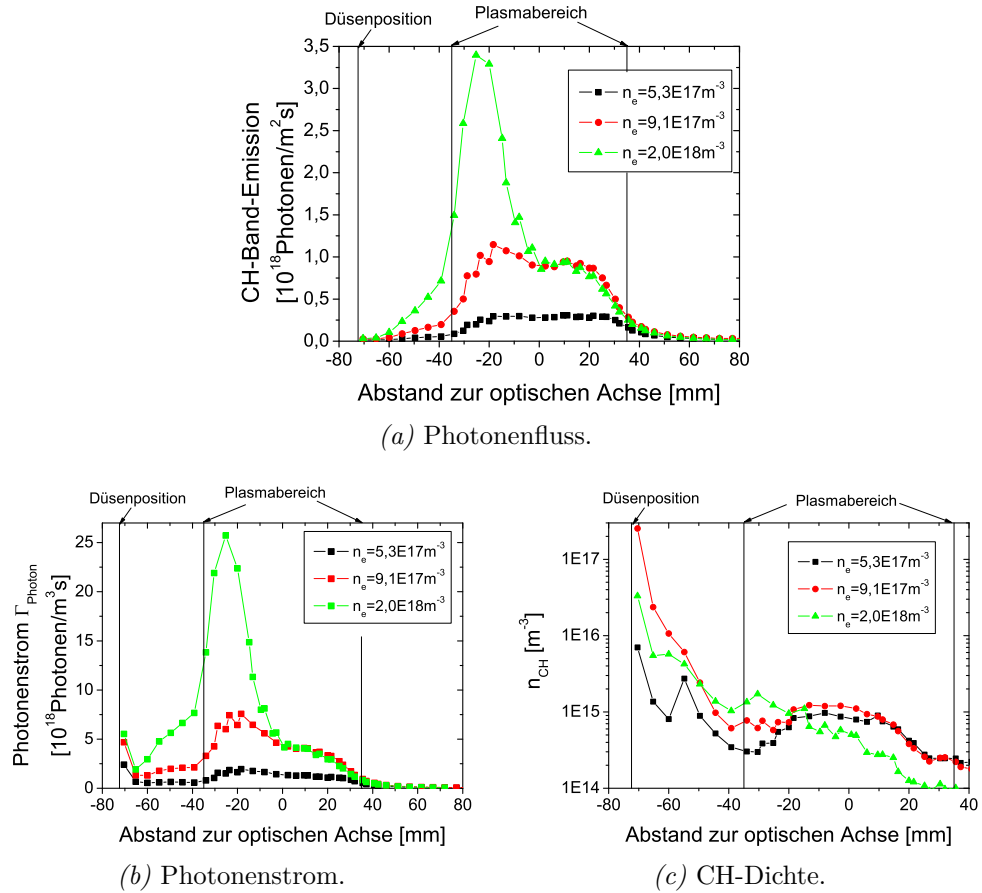


Abbildung 4.23: Experimentell bestimmte Photonenflüsse, Photonenströme und CH-Dichten bei Einlass von 0,5 sccm CH<sub>4</sub> in ein Heliumplasma mit unterschiedlichen Elektronendichten (siehe Abbildung 4.22).

reich des ersten Maximums (im Bezug auf die Düsenposition) sogar für kleine Elektronendichten.

Oben wurde bereits angedeutet, dass es bei den ermittelten Profilen der CH-Band-Emission zu einem Überlapp des Strahlprofils der Düse mit dem Plasmaparameterprofil kommt, was unter Umständen einen falschen Eindruck über die CH-Dichte in Abhängigkeit vom Abstand zur Düse vermittelt. Aus diesem Grund wurde die CH-Radikaldichte für den hier beschriebenen Einlass von 0,5 sccm Methan in ein Heliumplasma mit unterschiedlichen Elektronendichten bestimmt und in der Abbildung 4.23c graphisch über dem Abstand zur optischen Achse aufgetragen. Zur Bestimmung der CH-Dichte mit Hilfe der Gleichung 4.20 wurden die an den entsprechenden Lichtleiterpositionen gemessenen Elektronendichten und -temperaturen verwendet bzw. zur Berechnung des Anregungsratenkoeffizienten in die Gleichung 4.21 eingesetzt.

Aus der Abbildung 4.23c ist der oben bereits bei den entsprechenden Kameradaten diskutierte Effekt der globalen und lokalen Zersetzung von Methan durch plasma-chemische Prozesse eindeutig zu entnehmen. Bei kleinen Elektronendichten zeigt sich eine relativ homogene CH-Dichte über den gesamten Plasmabereich, das aufgrund des Mehrfachdurchgangs von Methan durch das entsprechende Plasma nachvollzogen werden kann. Im Fall einer hoher Elektronendichte zeigt sich der lokale Zersetzungsprozess von Methan durch einen starken Abfall in der CH-Dichte mit steigendem Abstand zur Düse, der auch über den Plasmabereich detektierbar ist. Am ersten Plasmarand im Bezug auf die Düsenposition ist noch eine Dichte von  $n_{\text{CH}} \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$  vorhanden, die bereits am anderen Plasmarand auf  $n_{\text{CH}} \approx 1 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$  gesunken ist. Zum besseren Verständnis des frühen Auftretens detektierbarer CH-Band-Emissionen bereits in der Nähe der Düse sind in der Tabelle 4.3 der Abstand der ersten 4 Sehstrahlen zur Düse, die Photonenströme und die mit Hilfe der Gleichung 4.20 berechneten CH-Radikaldichten für den Fall der höchsten untersuchten Plasmadichte ( $\bar{n}_e = 2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ) des Heliumplasmas zusammengefasst.

Zur Relativierung der berechneten CH-Radikaldichte in Abhängigkeit vom

Abstand zur Düse in mm	$\Gamma_{\text{Photon}}$ in $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$	$n_{\text{CH}}$ in $\text{m}^{-3}$	$n_{\text{CH}_4}$ in $\text{m}^{-3}$	$n_{\text{CH}}/n_{\text{CH}_4}$ in %	$n_{\text{CH}_4}/n_e$
2	$5,5 \cdot 10^{18}$	$3,3 \cdot 10^{16}$	$1,3 \cdot 10^{19}$	0,3	61,9
7,2	$1,9 \cdot 10^{18}$	$5,5 \cdot 10^{15}$	$1,0 \cdot 10^{18}$	0,6	2,4
12,4	$3,0 \cdot 10^{18}$	$5,7 \cdot 10^{15}$	$3,4 \cdot 10^{17}$	1,7	0,8
17,6	$4,8 \cdot 10^{18}$	$4,2 \cdot 10^{15}$	$1,7 \cdot 10^{17}$	2,5	0,2

*Tabelle 4.3:* Berechnete CH-Radikal- und CH<sub>4</sub>-Teilchenzahldichten in Abhängigkeit vom Abstand zur Düse in einem Heliumplasma ( $\bar{n}_e = 2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ).

Abstand zur Düse eignet sich der Vergleich mit der ungestörten Methandichte. Diese Daten sind ebenfalls der Tabelle 4.3 zu entnehmen, wobei die ermittelten CH<sub>4</sub>-Dichten sich aus der Teilchenflussdichte (Quotient aus eingelassenem Teilchenfluss von  $0,5\text{sccm} \cong 2,24 \cdot 10^{17}$  Teilchen pro Sekunde und der Durchflussfläche) und der thermischen Geschwindigkeit (abgeschätzte Temperatur  $T_{\text{CH}_4} = 450 \text{ K}$ ) ergaben. Die Durchflussfläche konnte durch einfache geometrische Beziehungen für jeden Abstand einzeln berechnet werden, so dass der Verdünnungseffekt, der sich mit steigendem Abstand zur Düse ergibt, berücksichtigt wurde.

Der Vergleich der CH-Radikaldichten mit der Methanmenge liefert den Anteil an Methan, der bereits im betrachteten Abstand zur Düse vollständig zu CH-Molekülen dissoziiert wurde. Der vorletzten Spalte der Tabelle 4.3 ist

dieser prozentuale Anteil zu entnehmen und liegt für das hier betrachtete Heliumplasma im Abstand von nur 2 mm von der Düse entfernt im Bereich von 0,3%. Der Anteil steigt bis zum Abstand von nur 17,6 mm zur Düse auf 2,5% an, wobei darauf hinzuweisen ist, dass der Plasmarand (d.h. der Bereich hoher Elektronendichten) einen Abstand von ca. 37 mm zur Düse hatte. Die hohen prozentualen Anteile im Außenbereich der sichtbaren Plasmasäule bzw. direkt in der Nähe der Düse sind nicht nachvollziehbar, wenn das Verhältnis aus Methandichte und Elektronendichte für die untersuchten Abstände zur Düse betrachtet werden (siehe letzte Spalte in der Tabelle 4.3). Hier zeigt sich, dass die Anzahl der Methanmoleküle pro Elektron drastisch sinkt und eine derart starke Zersetzung von Methan in diesem Bereich nicht zu erwarten gewesen wäre.

Bei den Untersuchungen des Zersetzungsverhaltens von Methan mit Hilfe der Quadrupolmassenspektrometrie (Abschnitt 4.1) zeigte sich die starke Dominanz von Ladungsaustauschreaktionen in Wasserstoffplasmen, die dazu führte, dass bei sehr viel geringeren Plasmadichten im Bezug auf Heliumplasmen bereits eine große Anzahl an Methanmolekülen durch das Plasma fragmentiert bzw. umgewandelt wird. Dieser Prozess und der Einfluss der Elektronendichte und -temperatur soll im Folgenden anhand der CH-Band-Emission in Wasserstoff- und Deuteriumplasmen untersucht und verifiziert werden. Wie bereits bei Helium führte eine Variation der Plasmabedingun-

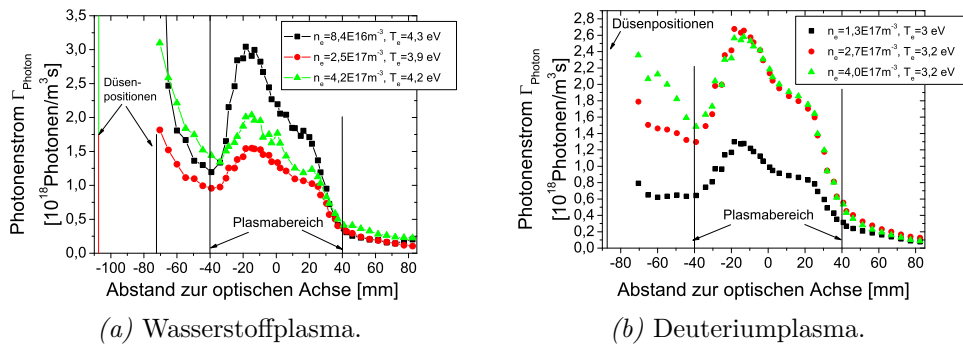


Abbildung 4.24: Photonenströme der CH-Bande in Abhängigkeit von der Elektronendichte in unterschiedlichen Plasmen bei floatender Düse bei Injektion von 0,5 sccm Methan.

gen in Deuterium- und Wasserstoffplasmen zu einer Erhöhung der Elektronendichte, wobei die Elektronentemperatur nahezu konstant blieb und somit sind die resultierenden Unterschiede der einzelnen Fälle eine Folge des Einflusses der Plasmadichte.



Qualitativ zeigen sich für Deuterium- und Wasserstoffplasmen bei Einlass von 0,5 sccm Methan bzw. deuteriertem Methan ( $\text{CD}_4$ ) für unterschiedliche Plasmadichten Verteilungen der CH-/CD-Band-Emission, die eher vergleichbar sind mit der von Helium bei der niedrigsten Elektronendichte. Der Photonenstrom für jeden Fall variiert über den gesamten Plasmaquerschnitt nicht sehr stark und für alle Elektronendichten ist von einer globalen Zersetzung von Methan zu CH-Molekülen auszugehen. Diese Tatsache kann auf die geringen Plasmadichten und Plasmadichteänderungen zurückzuführen sein, so dass sich der gefundene Unterschied zwischen den einzelnen Untersuchungen in Helium für die Wasserstoffisotop-Plasmen nicht zeigen lässt. Aufgrund der geringen Elektronentemperatur und der damit verbundenen niedrigen Ionen-temperatur ( $T_i \approx 40\%T_e$ ) werden die Ratenkoeffizienten der einzelnen Zersetzungsreaktionen (hauptsächlich die Ladungsaustauschreaktionen) klein sein und deshalb scheint der oben beschriebene Prozess der globalen Zersetzung zu dominieren. Bei der Betrachtung der Photonenströme im Außenbereich der sichtbaren Plasmasäule fällt jedoch auf, dass diese in den Fällen von Wasserstoff und Deuterium über denen von Helium bei niedrigster Elektronendichte liegen. Dies kann daran liegen, dass die Düsenposition bei den Wasserstoff- und Deuteriumplasmen wesentlich weiter entfernt vom Plasmarand als bei den Heliumplasmen (siehe Abbildungen 4.23b und 4.24) gewählt wurde. Für die Untersuchungen wurden unterschiedliche Düsenpositionen gewählt, da die Elektronentemperaturen im Außenbereich der sichtbaren Plasmasäule bei  $\text{H}_2$ - und  $\text{D}_2$ -Plasmen ( $\text{H}_2/\text{D}_2$ :  $T_e = 2 \text{ eV}$ ) im Gegensatz zu den Heliumplasmen ( $\text{He}$ :  $T_e < 1 \text{ eV}$ ) höher war. Die Temperatur der Düse wurde während der Experimente mitprotokolliert und es zeigte sich, dass diese im Falle der Wasserstoffisotop-Plasmen ( $T_{\text{Düse}} \approx 200^\circ\text{C}$ ) bei gleicher Düsenposition höher war als bei Helium ( $T_{\text{Düse}} \approx 130^\circ\text{C}$ ). Um einer möglichen frühzeitigen thermischen Zersetzung des Einlassgases in der Düse vorzubeugen, wurden für die verschiedenen Plasmen unterschiedliche Düsenpositionen gewählt.

Abstand zur Düse in mm	$\Gamma_{\text{Photon}}$ in $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$	$n_{\text{CH}}$ in $\text{m}^{-3}$	$n_{\text{CH}_4}$ in $\text{m}^{-3}$	$n_{\text{CH}}/n_{\text{CH}_4}$ in %	$n_{\text{CH}_4}/n_e$
2	$6,4 \cdot 10^{18}$	$9,5 \cdot 10^{16}$	$1,3 \cdot 10^{19}$	0,7	494,3
7,2	$2,5 \cdot 10^{18}$	$2,3 \cdot 10^{16}$	$1,0 \cdot 10^{18}$	2,3	19,6
12,4	$1,8 \cdot 10^{18}$	$8,7 \cdot 10^{15}$	$3,4 \cdot 10^{17}$	2,6	6,2
17,6	$1,7 \cdot 10^{18}$	$4,8 \cdot 10^{15}$	$1,7 \cdot 10^{17}$	2,8	2,5

Tabelle 4.4: Berechnete CH-Radikal- und  $\text{CH}_4$ -Teilchendichten in Abhängigkeit vom Abstand zur Düse in einem Wasserstoffplasma.

Ein quantitativer Vergleich der CH-Dichten in der Nähe der Düse ist nur sinn-

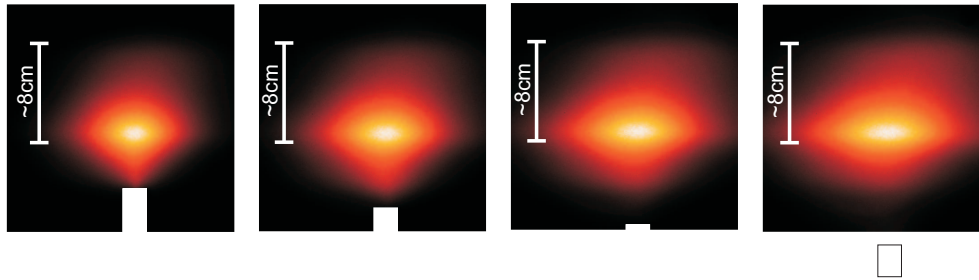
voll, wenn für verschiedene Plasmen die Düsenposition identisch ist. Dies ist im Fall des Wasserstoffplasmas mit  $\bar{n}_e = 8,4 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  gegeben, so dass zur Bestimmung der CH-Radikaldichten analog zu Helium vorgegangen werden kann. Die entsprechenden Daten wurden in der Tabelle 4.4 zusammengefasst. Der Vergleich der prozentualen Anteile zwischen dem Heliumplasma mit der höchsten untersuchten Elektronendichte  $\bar{n}_e = 2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  und dem Wasserstoffplasma mit  $\bar{n}_e = 8,4 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  zeigt, dass in Wasserstoff im Abstand von nur 2 mm von der Düse bereits 0,7% (im Gegensatz zu 0,3% in Helium) des injizierten Methans zu CH-Molekülen dissoziiert wurde. Dieser Anteil steigt im Abstand von 17,6 mm zur Düse auf 2,5% (He) bzw. 2,8% ( $\text{H}_2$ ) an. Die prozentualen Anteile sind für Wasserstoff kurz hinter der Düse bei viel kleineren Elektronendichten wesentlich größer als für Helium, was wiederum die Dominanz von Ladungsaustauschreaktionen beim Zersetzungsprozess von Kohlenwasserstoffen in Wasserstoffplasmen bestätigt. An dieser Stelle kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch Helium Ladungsaustauschreaktionen macht, denn aufgrund der Quasi-Neutralität der Plasmen kann durch reine Variation der Plasmaparameter nicht abgeleitet werden, ob die Elektronen oder die Plasmaionen einen größeren Einfluss auf das Zersetzungsverhalten ausüben.

Bei Betrachtung der Ergebnisse (Abbildung 4.24a) für die untersuchten Wasserstoffplasmen stellt sich die Frage, ob die sichtbaren Unterschiede zwischen den einzelnen Plasmabedingungen eine Folge der unterschiedlichen Düsenpositionen und/oder der Plasmaparameter sind. Es gilt demnach zu klären, ob die CH-Band-Emission im Bezug auf den Abstand der Düse vom Plasmarand eine Gesetzmäßigkeit zeigt, die mit dem Verdünnungseffekt des Einlassgases in einem Kegelvolumen verbunden ist. Den Fragen, welche Plasmateilchen den größeren Einfluss auf das Zersetzungsverhalten haben und wie es zu einer derart hohen CH-Band-Emission bereits in der Nähe der Düse kommen kann, wird in den Abschnitten 4.3.6 und 4.3.7 auf den Grund gegangen.

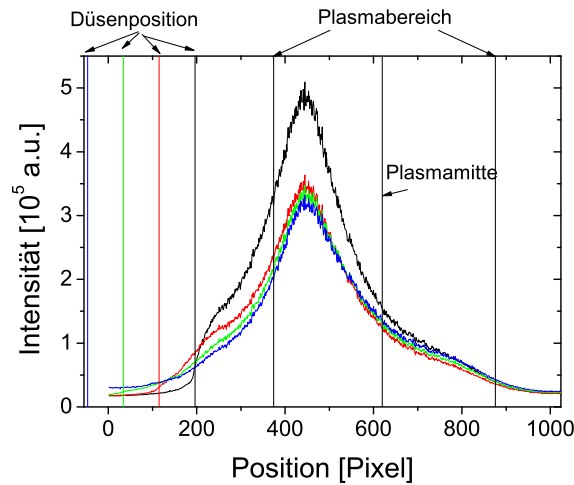
### 4.3.5 Abhängigkeit von der Düsenposition

Zur Klärung der Ursache für die unterschiedlichen Photonenströme (in Abbildung 4.24a) im gezeigten Wasserstoffplasma für verschiedene Elektronendichten und Düsenpositionen ist es notwendig, zunächst die Abhängigkeit der CH-Band-Emission vom Abstand zwischen Düse und Plasmarand bei konstanten Plasmabedingungen zu untersuchen.

Die Abbildung 4.25 zeigt Kameraaufnahmen von verschiedenen Experimenten, bei denen 0,5 sccm  $\text{CH}_4$  in ein Heliumplasma mit  $\bar{n}_e = 1,3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ,  $\bar{T}_e = 3,6 \text{ eV}$  jedoch unterschiedlicher Düsenposition injiziert wurde. Es ist



(a) Kamerabilder (schwarz, rot, grün, blau).



(b) Linescans.

Abbildung 4.25: Kameraaufnahmen und Linescans in Abhängigkeit von der Position (schwarz: 72,4 mm; rot: 82,4 mm; grün: 92,4 mm; blau: 102,4 mm bis zur optischen Achse) der Düse (weiße Boxen) bei Einlass von 0,5 sccm  $\text{CH}_4$  in ein Heliumplasma ( $\bar{n}_e = 1,3 \cdot 10^{18} \text{m}^{-3}$ ,  $\bar{T}_e = 3,6 \text{ eV}$ ).

leicht zu sehen, dass das CH-Band-Leuchten nahezu an der gleichen Stelle zu beginnen scheint und sich nur die Form und die räumliche Verteilung ändert. Dies ist dann zu erklären, wenn die Abschätzungen zum Anregungsratekoeffizient aus der Gleichung 4.21 berücksichtigt werden, da die CH-Band-Emission nicht nur von der Elektronendichte, sondern auch von der Elektronentemperatur abhängt. Der Gleichung selbst ist keine Mindesttemperatur für die Anregung von CH-Molekülen zu entnehmen, jedoch sinkt die Elektronentemperatur im Außenbereich der sichtbaren Plasmasäule mit steigendem Abstand unter 1 eV und für  $T_e < 1 \text{ eV}$  ist keine CH-Band-Emission mehr detektierbar (Mindesttemperatur).

Es zeigt sich wieder die linsenähnliche Verteilung, die jedoch mit steigendem Abstand (von links nach rechts) zwischen Düse und optischer Achse brei-

ter wird. Die Linescans in Abbildung 4.25b zeigen zusätzlich einen Abfall der absoluten Photonenemission im Maximum mit steigendem Abstand. Nur wenn von einem Verdünnungseffekt des injizierten Methans mit steigendem Abstand ausgegangen wird, kann der beobachtete Effekt erklärt werden. Das beschriebene Verhalten ist nicht abhängig von der Elektronendichte, denn es kann ebenfalls (nicht ganz so deutlich) für eine geringere Elektronendichte ( $n_e = 6 \cdot 10^{17} \text{m}^{-3}$ ,  $T_e = 2,8 \text{ eV}$ ) in einem Heliumplasma nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4.26). Die Abbildung 4.26 zeigt den Verlauf der

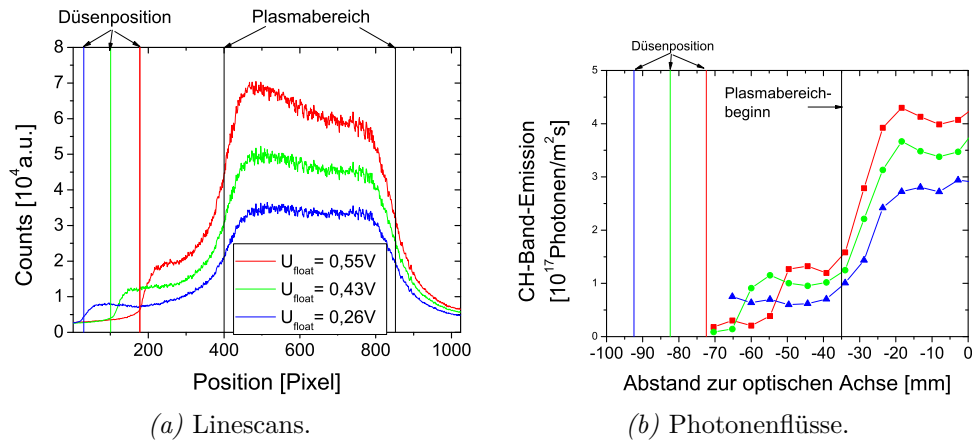


Abbildung 4.26: Linescans von den Kameraaufnahmen mittig zur Düse in Flussrichtung bei Einlass von 0,5 sccm  $\text{CH}_4$  in ein Heliumplasma mit floatender Düse und die entsprechenden Photonenflüsse bis zur optischen Achse in Abhängigkeit von der Düsenposition.

Linescans, die mittig zur Düse in Flussrichtung des eingelassenen Methans (0,5 sccm) den Kameraaufnahmen entnommen werden konnten, im Vergleich zu den mit dem Spektrometer aufgezeichneten Photonenflüssen bis zur optischen Achse. Beide Graphiken zeigen erwartungsgemäß den gleichen Verlauf und die gleichen Charakteristiken, da in beiden Fällen die Gesamtintensität (Photonenstrom) bzw. der Photonenfluss im Plasmabereich mit steigendem Abstand abnimmt und sich der Beginn der Emission mit der Variation der Düsenposition in die gleiche Richtung wie die Düse verschiebt.

Das Phänomen der Erniedrigung des absoluten Photonenflusses bzw. des Photonenstromes mit steigendem Abstand zwischen Düse und Plasmarand ist nicht auf eine Plasmaart beschränkt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass jeder Strahl einer Düse mit endlicher Divergenz durch eine lineare Aufweitung in den beiden senkrechten Koordinaten (Strahlkegel) gekennzeichnet ist. Das führt zu einer Abnahme der Dichte der injizierten Moleküle, die proportional zu  $1/y^2$  ist.

Zur quantitativen Untersuchung der Gesetzmäßigkeit muss demnach die Vergrößerung des Abstandes zur optischen Achse mit berücksichtigt werden. Im Falle der Photonenflüsse (Abbildung 4.26b) ist auch die Sichtstrahllänge nicht zu vernachlässigen, da diese linear mit dem Abstand der Sehstrahlen zur Düse  $y$  ansteigt. Die Photonenflüsse sind demnach proportional zu  $1/y$  und die Photonenströme zeigen eine  $1/y^2$  Abhängigkeit vom Abstand zwischen Düse und optischer Achse.

Werden jeweils zwei verschiedene Abstände und die jeweiligen Flächen unter den Kurven aus der Abbildung 4.26b im gleichen Bereich betrachtet, dann ergeben sich z.B. für die rote und die grüne Kurve folgende Verhältnisse:

$$\frac{y(\text{rot})}{y(\text{grün})} = \frac{72,4}{82,4} = 0,9 \quad \frac{\text{Fläche}(\text{grün})}{\text{Fläche}(\text{rot})} = \frac{1,3 \cdot 10^{15}}{1,4 \cdot 10^{15}} = 0,9.$$

Aufgrund der Gleichheit der Verhältnisse zeigt sich, dass die Verringerung der Photonenflüsse der grünen Kurve im Vergleich zu denen der roten Kurve durch die Vergrößerung des Abstandes und somit durch die Verdünnung des eingelassenen Methans bedingt ist. Dieser Sachverhalt lässt sich auch durch die Kameradaten in der Abbildung 4.26a bestätigen,

$$\left( \frac{y(\text{rot})}{y(\text{grün})} \right)^2 = \left( \frac{72,4}{82,4} \right)^2 = 0,8 \quad \frac{\text{Fläche}(\text{grün})}{\text{Fläche}(\text{rot})} = \frac{2,4 \cdot 10^6}{3,1 \cdot 10^6} = 0,8,$$

wobei die Intensität hier proportional zu  $1/y^2$  ist.

Zur Klärung der Frage des Verhaltens der unterschiedlichen Photonenströme im Wasserstoffplasma (Abbildung 4.24a) für die Variation der Plasma-parameter werden zunächst die Kurven mit  $\bar{n}_e = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  (rot) und  $\bar{n}_e = 4,2 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  (grün) betrachtet, da die Düse für beide Untersuchungen den gleichen Abstand zur optischen Achse hatte. Zum Vergleich soll eine vereinfachte Annahme dienen: Da sowohl der Anteil an  $\text{CH}_4$ -Molekülen, der im Plasma zersetzt und zu CH-Molekülen umgewandelt wird, als auch der Photonenstrom der CH-Band-Emission proportional zu  $n_e$  (siehe Gleichung 4.19 und 4.20) ist, sollte sich dies auch im Verhältnis der Integrale der Photonenströme widerspiegeln. Die Verhältnisse, die den Zuwachs der CH-Band-Emission bei Erhöhung der Elektronendichte beschreiben, können folgendermaßen ermittelt werden:

$$\frac{n_e(\text{grün})}{n_e(\text{rot})} = 1,7 \quad \frac{\text{Fläche}(\text{grün})}{\text{Fläche}(\text{rot})} = \frac{7,1 \cdot 10^{19}}{4,4 \cdot 10^{19}} = 1,6.$$

Es zeigt sich, dass die einfache Annahme die tatsächlichen Gegebenheiten gut wiedergibt. Diese einfache Annahme kann jedoch die weitaus komplexeren Prozesse, die bei Verdünnung des Einlassgases durch Vergrößerung des

Abstandes und bei gleichzeitiger Erhöhung der Elektronendichte ablaufen, nicht wiedergeben. Denn trotz Berücksichtigung der  $1/y^2$ -Abhängigkeit des Photonenstromes ergeben sich folgende Verhältnisse:

$$\frac{n_e(\text{grün})}{n_e(\text{schwarz})} \cdot \left( \frac{y(\text{schwarz})}{y(\text{grün})} \right)^2 = 2,3 \quad \frac{\text{Fläche}(\text{grün})}{\text{Fläche}(\text{schwarz})} = \frac{1,4 \cdot 10^{20}}{1 \cdot 10^{20}} = 1,4.$$

Das erste Verhältnis gibt die experimentellen Daten nicht zufriedenstellend wieder. Diese Tatsache kann daran liegen, dass die vereinfachte Annahme einer linearen Abhängigkeit des Anteils an  $\text{CH}_4$ -Molekülen von der Elektronendichte nicht alleine die CH-Dichte beeinflusst. Eingangs wurde bereits erläutert, dass CH-Moleküle durch plasma-chemische Prozesse zersetzt werden können und eine vollständige Beschreibung der experimentell ermittelten Verhältnisse der Flächen unter den Kurven der Photonenflüsse zwischen den einzelnen Fällen erst mit Hilfe der vollständigen Gleichung 4.19 möglich ist. Problematisch ist hierbei die Kenntnis der einzelnen Ratenkoeffizienten für die gegebenen Bedingungen. Abschließend ist zu sagen, dass die sichtbaren Unterschiede zwischen den einzelnen Plasmabedingungen der untersuchten Wasserstoffplasmen (Abbildung 4.24a) auf die unterschiedlichen Düsenpositionen und die Plasmaparameter zurückzuführen sind. Die Erniedrigung der Photonenströme bzw. Photonenflüsse im Plasmabereich mit steigendem Abstand zwischen Düse und Plasmarand ist bedingt durch die Verdünnung des Einlassgases mit dem Abstand. Hinzu kommt, dass durch Erhöhung der Elektronendichte nicht nur mehr Methan zu CH-Molekülen umgewandelt wird, sondern auch die Anregungsbedingungen mit steigender Elektronendichte verbessert werden (d.h. mehr Elektronen können auch mehr Moleküle durch Stöße zur Emission anregen).

### 4.3.6 Vorspannungsexperimente

Die angenommene Quasineutralität der untersuchten Plasmen macht es nahezu unmöglich, ohne entsprechende Experimente, eine klare Aussage über den Urheber der Zersetzung des Einlassgases zu machen. In einigen Experimenten, die im Folgenden diskutiert werden sollen, wurde die Düse positiv bzw. negativ vorgespannt (durch Anlegen einer Potentialdifferenz zur Anode). Der Ausgangsgedanke dabei war, dass die Polarität der Spannung auf die Ionen und Elektronen des Plasmas einen unterschiedlichen Einfluss haben sollte und dieser Einfluss sich eventuell in der Form und Position der CH-Band-Emission widerspiegelt.

In der Abbildung 4.27 sind Kameraaufnahmen zu sehen, die ein Heliumplasma mit  $n_e = 6 \cdot 10^{17} \text{m}^{-3}$ ,  $T_e = 2,8 \text{ eV}$  zeigen, in das 0,5 sccm Methan

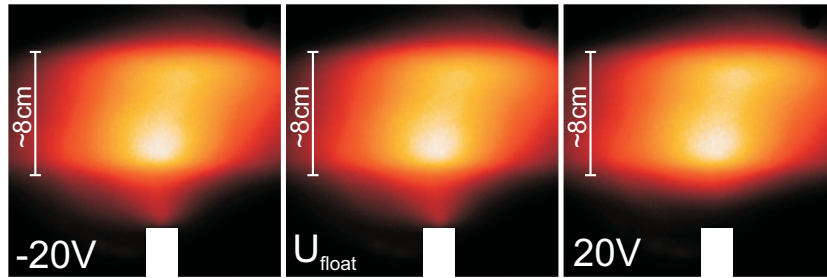


Abbildung 4.27: Kameraaufnahmen in Falschfarbendarstellung bei einem Einlass von 0,5 sccm Methan in ein Heliumplasma mit  $n_e = 6 \cdot 10^{17} \text{m}^{-3}$ ,  $T_e = 2,8 \text{ eV}$ , wobei die Düse unterschiedlich vorgespannt wurde. Die resultierenden Ströme betragen  $-0,02 \text{ A}$  ( $-20 \text{ V}$ ) bzw.  $0,2 \text{ A}$  ( $20 \text{ V}$ ).

injiziert und die Düse unterschiedlich vorgespannt wurde. Die Kameraaufnahmen zeigen, dass bei negativ vorgespannter Düse und bei Floatingspannung keine Veränderungen in der Position oder der Form des CH-Leuchtens optisch zu erkennen sind. Jedoch bei positiv vorgespannter Düse scheint der Beginn der CH-Band-Emission und somit die gesamte Emission von der Düse weggedrückt zu werden. Das gleiche Phänomen lässt sich auch für andere Elektronendichten (z.B. Abbildung 4.28) finden. Diese Aufnahmen weisen daraufhin, dass die unterschiedlichen Ladungen der Plasmateilchen für den gezeigten Effekt eine Rolle spielen könnten, so dass aufgrund der Quasineutralität ( $n_e = n_i = n_{\text{pl}}$ ) der untersuchten Plasmen im Folgenden nicht mehr von einem Effekt der Veränderung der Elektronendichte, sondern von unterschiedlichen Plasmadichten (also Ionen- und Elektronendichten) gesprochen wird.

Die Ergebnisse in der Abbildung 4.28 wurden ebenfalls bei einem Einlass von 0,5 sccm  $\text{CH}_4$  in ein Heliumplasma bestimmt und der sichtbare Effekt kann anhand der Linescans und der mit dem Spektrometer ermittelten Photonfluss eindeutig bestätigt werden. Es werden nicht nur Linescans von den gezeigten Kameraaufnahmen graphisch dargestellt (für  $-20 \text{ V}$  und  $20 \text{ V}$ ), sondern von insgesamt fünf verschiedenen Vorspannungsexperimenten, die alle den beschriebenen optisch wahrnehmbaren Effekt zeigen. Die Intensität der CH-Bande bei negativer Vorspannung der Düse gegenüber der Floatingspannung zeigt keine Unterschiede und ist unabhängig von der Stärke der Vorspannung. Bei positiv vorgespannter Düse ist ein starker Unterschied zur negativen Vorspannung detektierbar, da hier die Intensität im Bereich zwischen Düse und Plasmarand deutlich zurückgeht, was sich optisch in einem „Wegdrücken“ der Emission von der Düse zum Plasmarand äußert. Den entsprechenden Photonflüssen für  $U_{\text{bias}} = -20 \text{ V}$  bzw.  $U_{\text{bias}} = +20 \text{ V}$  kann

entnommen werden, dass das Wegschieben der CH-Bande von der Düse im Bereich zwischen Düse und Plasmarand einer Erniedrigung des Photonenfusses bei positiver Vorspannung in der Nähe der Düse von ca. 50% und in der Nähe des Plasmarandes von immer noch 10% entspricht. Der Effekt des

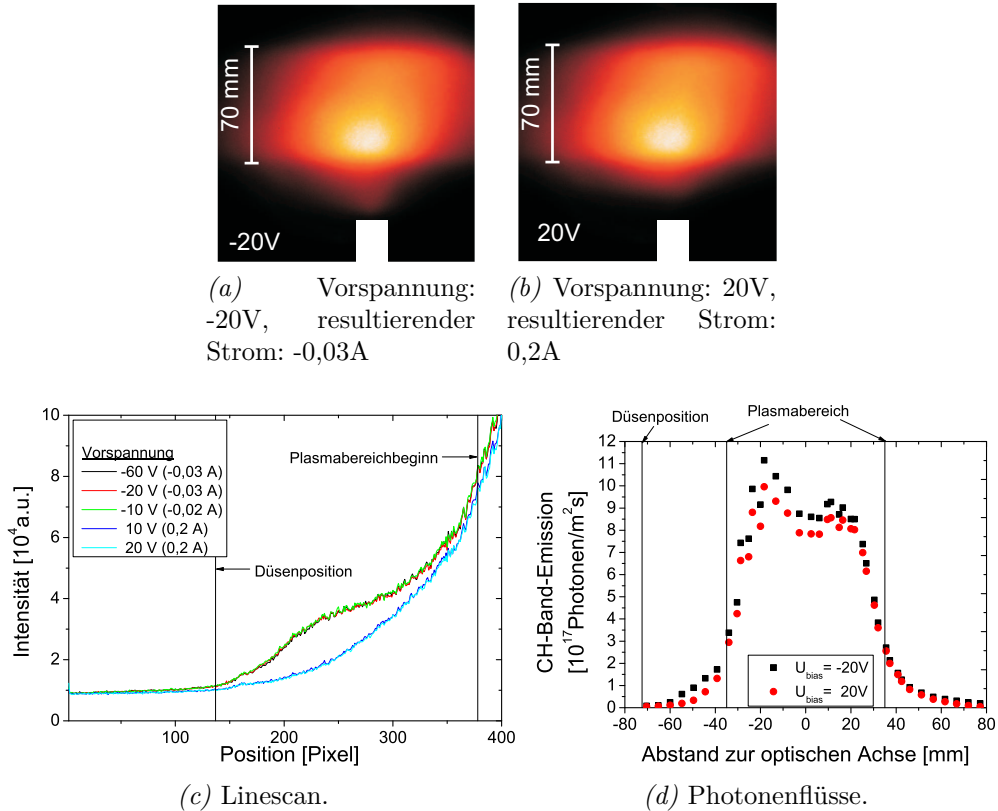


Abbildung 4.28: Kameraaufnahmen in Falschfarbendarstellung und Photonenflüsse bei Einlass von 0,5 sccm CH<sub>4</sub> in Heliumplasma mit  $n_e = 9,1 \cdot 10^{17} \text{m}^{-3}$ ,  $T_e = 3,4 \text{ eV}$ , wobei die Düse unterschiedlich vorgespannt wurde.

geringen Absenkens ( $\approx 10 \%$ ) des Photonenfusses bei positiv vorgespannter Düse im Bereich des ersten Maximums des Elektronendichteprofiles soll später näher diskutiert werden. Wie bereits angesprochen wurde, ist der starke Effekt der positiven Vorspannung im Bezug auf eine floatende bzw. negativ vorgespannte Düse qualitativ unabhängig von der Plasmadichte. Quantitativ zeigte sich für ein Heliumplasma mit  $n_e = 5,3 \cdot 10^{17} \text{m}^{-3}$ ,  $T_e = 3,4 \text{ eV}$  ein Absenken des Photonenfusses bei positiver Vorspannung in der Nähe der Düse von ca. 89% und in der Nähe des Plasmarandes von immer noch 50%. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Auflösungsgrenze für die Bestimmung von Photonenfüssen für die in dieser Arbeit durchgeführten CH-

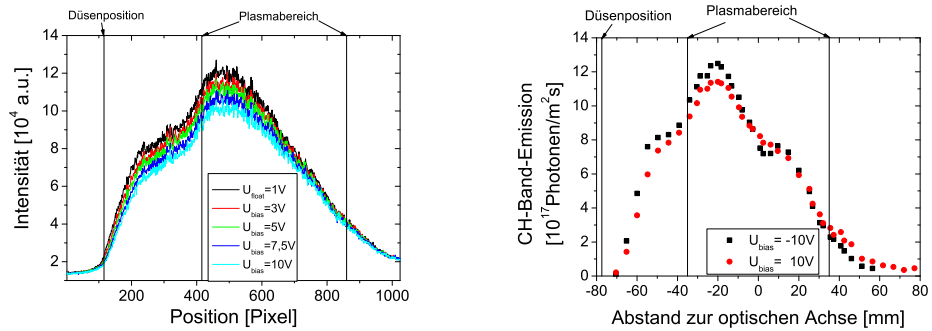


Band-Emissions-Experimente bei  $\Gamma_{\text{Photonen, min}} \approx 1 \cdot 10^{15}$  Photonen/m<sup>2</sup>s lag, um die sich ausbildende CH-Bande vom Signalrauschen des Spektrometers durch Fremdlicht zu unterscheiden. Der Fehler der berechneten Photonendichten lässt sich mit 5-10 % des jeweiligen Photonendichtes abschätzen.

Im Zuge der Vorspannungsexperimente in Heliumplasmen wurden zusätzlich Experimente in Argon- und Wasserstoffplasmen für unterschiedliche Plasmadichten und Düsen-Vorspannungen durchgeführt, um zu sehen, ob der beobachtete Effekt bei positiver Vorspannung nur in Heliumplasmen zu detektieren ist. Hierbei sollte der Einfluss unterschiedlicher Ionenarten im Vordergrund stehen, da anhand der Ergebnisse der Vorspannungsexperimente in Heliumplasmen zu vermuten ist, dass auch die Plasmaionen am Zersetzungsprozess von Methan beteiligt sind.

In allen Experimenten wurden 0,5 sccm CH<sub>4</sub> in das entsprechende Plasma injiziert und die räumliche Verteilung der CH-Bande mit Hilfe der CCD-Kamera und die sich ergebenden Photonendichten mit dem Spektrometer aufgezeichnet. Die Ergebnisse für jeweils zwei unterschiedliche Plasmadichten und unterschiedliche Vorspannungen der Düse sind in den Abbildungen 4.29 und 4.30 für Argon- und Wasserstoffplasmen zusammengefasst.

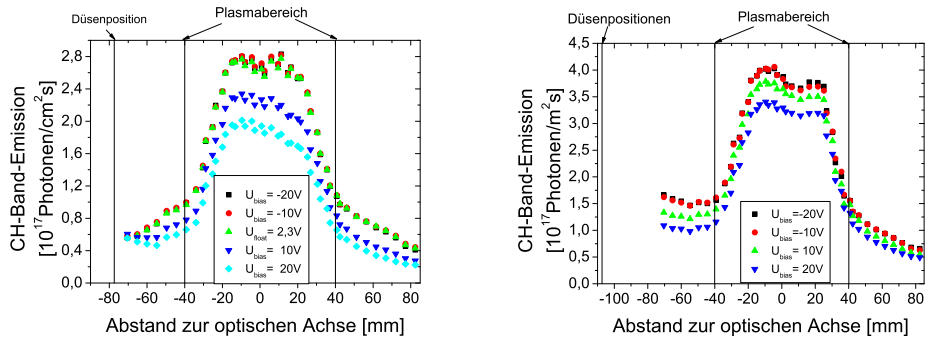
Sowohl für Argon als auch für Wasserstoff zeigt sich das gleiche Phänomen wie bei Heliumplasmen: Das CH-Leuchten wird bei positiv vorgespannter Düse von dieser weg und zum Plasmarand hin verschoben, sobald eine höhere positive Spannung als die Floatingspannung an die Düse angelegt wurde. Dagegen kann bei negativer Vorspannung, unabhängig von der Höhe des Wertes, keine Veränderung der Verteilung der CH-Band-Emission zu der bei Floatingspannung detektiert werden. Bei weiterer Erhöhung der positiven Vorspannung zeigt sich in beiden Plasmaarten eine weitere Verschiebung der CH-Band-Verteilung in Richtung des Plasmarandes. Quantitativ kann bei gleicher Vorspannung (-20 V und 20 V) für Argon (z.B. Abbildung 4.29b) eine Erniedrigung des Photonendichtes um maximal 30% und für Wasserstoff (z.B. Abbildung 4.30a) um maximal 40% im Bereich zwischen Düse und Plasmarand detektiert werden. Für alle betrachteten Plasmen zeigt sich nicht nur ein Absinken der CH-Band-Emission zwischen Düse und Plasmarand bei positiv vorgespannter Düse, sondern ebenfalls eine kleine Absenkung der gesamten Photonendichten im Plasmabereich. Der Mechanismus, der zum Absinken im Plasmabereich führt, ist bisher ungeklärt und bedarf weiterer Untersuchungen.



(a) Linescan:  $n_e = 1,3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ,  $T_e = 1,4 \text{ eV}$ . Die resultierenden Ströme betragen 0 A, 0,04 A (3 V), 0,05 A (5 V) und 0,06 A (7,5 V und 10 V).

(b) Photonenflüsse:  $n_e = 2,7 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ,  $T_e = 1,6 \text{ eV}$ . Die resultierenden Ströme betragen -0,1 A (-10 V) und 0,3 A (10 V).

Abbildung 4.29: Einlass von 0,5 sccm  $\text{CH}_4$  in Argonplasma mit unterschiedlichen Plasmaparametern und unterschiedlich vorgespannter Düse.



(a) Photonenflüsse:  $n_e = 7 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ ,  $T_e = 5,6 \text{ eV}$ . Die resultierenden Ströme betragen -0,03 A (-20 V und -10 V), 0,2 A (10 V) und 0,3 A (20V).

(b) Photonenflüsse:  $n_e = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ,  $T_e = 3,9 \text{ eV}$ . Die resultierenden Ströme betragen -0,02 A (-20 V und -10 V), 0,4 A (10 V) und 0,6 A (20V).

Abbildung 4.30: Einlass von 0,5 sccm  $\text{CH}_4$  in Wasserstoffplasma mit unterschiedlichen Plasmaparametern und unterschiedlich vorgespannter Düse.

Bevor die Ergebnisse interpretiert werden, ist der gefundene Effekt des Verschiebens des CH-Leuchtens hin zum Plasmarand bei positiv vorgespannter Düse noch dahingegen zu untersuchen, ob dies nicht nur auf eine reine Änderung der lokalen Anregungsbedingungen zurückzuführen ist. Dieser Fragestellung wurde mit Hilfe des Einlasses von 1 sccm Argon in einem Heliumplasma auf den Grund gegangen. Der Vergleich zwischen Methan-, Ethen- und Argoninjektion in ein Heliumplasma unter gleichen Bedingungen ist in der Abbildung 4.31 zusammengefasst worden. Hierbei wurde zur besseren

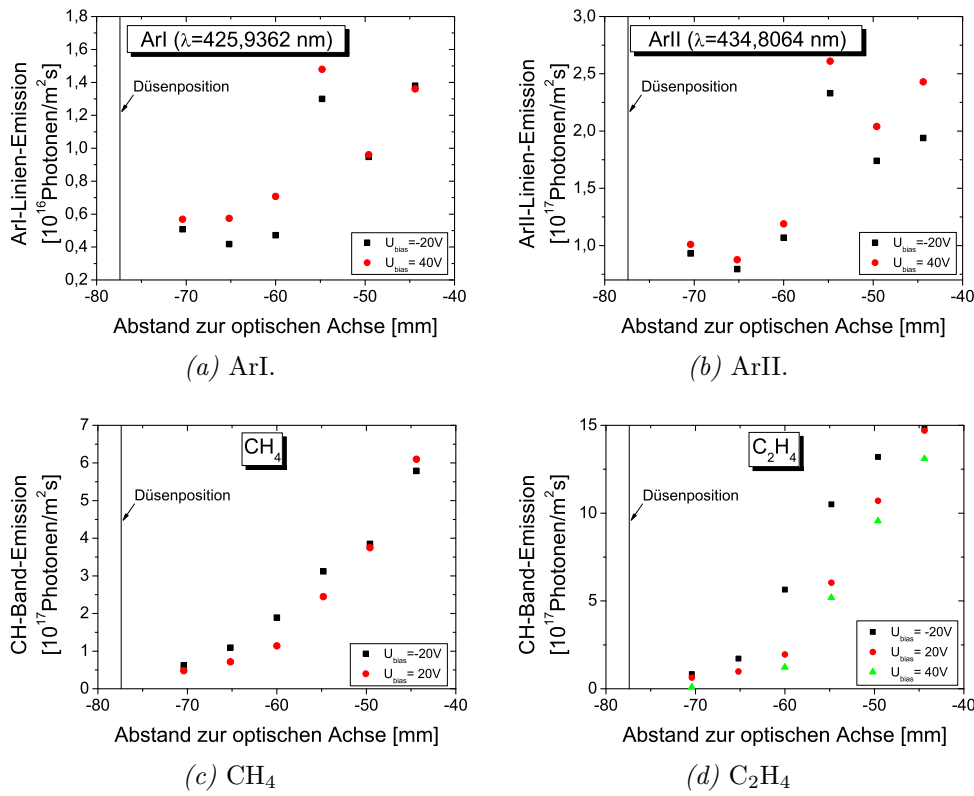


Abbildung 4.31: Vergleichende Messungen des Photonenflusses bei Einlass von 1 sccm Ar, 0,5 sccm CH<sub>4</sub> bzw. 0,5 sccm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in ein Heliumplasma mit den Plasmaparametern  $n_e = 2,0 \cdot 10^{18}\text{m}^{-3}$ ,  $T_e = 3,5\text{eV}$  und unterschiedlich vorgespannter Düse. Hierbei wurde neben der Linien-Emission einer (a) Argonatom- und einer (b) Argonionen-Linie auch die CH-Band-Emission bei Injektion von (c) CH<sub>4</sub> bzw. (d) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> genauer untersucht.

Vergleichbarkeit die Linienemission sowohl für eine ArI- als auch für eine ArII-Linie, die mit Hilfe der Integration über die entsprechende Spektrallinie ermittelt wurde, in Abhängigkeit vom Abstand zur optischen Achse bestimmt. Die unterschiedlichen Photonenströme der CH-Band- bzw. der Ar-Linien-Emissionen wurden der Übersichtlichkeit halber ausschließlich für den Bereich zwischen Düse und Plasmarand (-40 mm) dargestellt.

Für die Argon-Linien-Emission kann im Gegensatz zur CH-Band-Emission ein kleiner Anstieg in der Intensität mit positiver Vorspannung detektiert werden, was daraufhin deutet, dass durch positive Vorspannung in der Nähe der Düse (Anziehung der Elektronen) die Elektronendichte minimal angestiegen ist. Dieser Effekt ist im Fall der Argonatom-Linie in der Nähe der Düse und im Fall der Argonionen-Linie in der Nähe des Plasmarandes stärker, da erwartungsgemäß zur Ausbildung der Argonionen-Linie, das eingelassene Ar-

gon zunächst ionisiert und anschließend angeregt werden muss. Es zeigt sich also ein komplett gegensätzliches Verhalten für den Argoneinlass bei Anlegen einer positiven Vorspannung im Vergleich zur CH-Band-Emission, wobei der Ionisationsgrad des Argons irrelevant zu sein scheint. Der minimale Effekt deutet jedoch daraufhin, dass die Plasmaparameter durch das Vorspannen der Düse nicht dramatisch verändert werden und das gefundene Phänomen für die CH-Band-Emission tatsächlich einen Aufschluss über den Urheber der Zersetzung des Einlassgases geben könnte. Aufgrund des Einflusses der Vorspannung auf das CH-Leuchten kann geschlussfolgert werden, dass Neutrale für den Zersetzungsprozess keine Rolle zu spielen scheinen. Das Wegdrücken der Emission mit positiver Vorspannung deutet darauf hin, dass die Plasmaionen wahrscheinlich am Zersetzungsprozess von Kohlenwasserstoffen in allen Plasmen (nicht nur in Wasserstoff) beteiligt sind. Die Reduktion des Photonenflusses in der Nähe der Düse könnte demnach auf eine Reduktion der Ionendichte durch Abstoßungseffekte bei positiv vorgespannter Düse zurückzuführen sein. Ein weiteres Indiz für diese Annahme bieten die Unterschiede in der Höhe der Reduktion des Photonenflusses in unterschiedlichen Plasmen, was unter Berücksichtigung unterschiedlicher Ionenarten ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{He}^+$ , ...) nachvollziehbar wäre.

Jedes untersuchte Plasma besitzt im aufgenommenen Wellenlängenbereich ebenfalls eine Emissionslinie. Die Intensität dieser Linien ist bedingt durch die Elektronendichte und -temperatur im Plasmabereich und in der Nähe der Düse. Die Untersuchung z.B. der HeI-Linien-Emission (für das Beispiel hoher Elektronendichten) bei  $\lambda = 438,79 \text{ nm}$  [113] zeigte, dass sich bei positiver Vorspannung der Düse ohne den Einlass von Gasen die Linienemission zwischen Düse und Plasmarand um ca. 40% verringerte, wohingegen eine Erhöhung der Linienemission im Plasmabereich von ca. 5% detektierbar war. Die Verringerung der Linienemission ist ein Indiz für die Verringerung der Elektronentemperatur in diesem Bereich. Bei positiver Vorspannung kann davon ausgegangen werden (siehe Argonlinien-Emission), dass die Dichte der Elektronen in der Nähe der Düse geringfügig angestiegen ist. Die Plasmaparameter scheinen sich jedoch im Plasmabereich nicht stark zu ändern, so dass die beobachtete Absenkung der gesamten Photonenflüsse im Plasmabereich nicht nachvollziehbar ist.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Experimente mit vorgespannter Düse eindeutige Ergebnisse liefern, deren physikalische Deutung jedoch mit dem bisherigen Kenntnisstand nicht vollständig erfolgen kann. Es wäre denkbar, dass nicht nur für Wasserstoffplasmen Ladungsaustauschprozesse zwischen den Plasmaionen und Kohlenwasserstoffen am Zersetzungsprozess letzterer beteiligt sind, sondern dies auch in anderen Plasmen der Fall zu sein scheint. Trotz scheinbar verbesserter Anregungsbedingungen bei positiv vorgespannter

ter Düse konnte eine starke Reduktion (abhängig von der Plasmaart) der Photonenflüsse der CH-Bande und ein eindeutiges Zurückdrängen der CH-Band-Emission weg von der Einlassdüse hin zum Plasmarand detektiert werden. Einige Dinge wie das geringe Absenken des gesamten Photonenflusses im Plasmabereich bleiben jedoch ungeklärt.

### 4.3.7 Freie Weglängen von Methan

Offen bleibt nun noch die Frage, wie das frühe Auftreten der CH-Band-Emission erklärt werden kann. Es muss also geklärt werden, ob die Theorie derart kurze Zersetzungslängen des Einlassgases vorhersagen kann. Hierzu ist es erforderlich, über den Wirkungsquerschnitt bzw. den entsprechenden Ratenkoeffizienten der möglichen Zersetzungsreaktion die Größe der freien Weglänge von Methan, welches zu CH dissoziiert, abzuschätzen. Dieser Wert kann dann mit dem experimentell bestimmten Abstand zwischen Düse und erstem messbaren Auftreten (einige Millimeter) der CH-Band-Emission verglichen werden. Wird beispielsweise das in der Abbildung 4.22c gezeigte CH-Leuchten für die Injektion von 0,5 sccm CH<sub>4</sub> in ein Heliumplasma mit  $\bar{n}_e = 2,0 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  und  $\bar{T}_e = (3,5 \pm 0,2) \text{ eV}$  genauer betrachtet, dann ist die freie Weglänge für die Zersetzung von Methanmolekülen zu CH-Molekülen nur wenige Millimeter, da das Leuchten bereits direkt an der Düse zu beginnen scheint. Die beobachtete CH-Band-Emissionsverteilung spiegelt zusätzlich noch das angesprochene Düsenprofil mit einem vollen Öffnungswinkel von ca. 109° wieder.

Zur Berechnung der freien Weglänge wird die Zeit  $\tau$  zwischen zwei Teilchenstößen benötigt. Diese ergibt sich aus dem Kehrwert des Produktes zwischen dem Ratenkoeffizient  $k = \langle \sigma u \rangle$  der betrachteten Wechselwirkung, der sich aus der Relativgeschwindigkeit  $u$  zwischen dem Testteilchen (Methanmolekül) und den Feldteilchen (Ionen, Elektronen) und dem entsprechenden Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  zusammensetzt, und der Teilchendichte  $n$  der stoßenden Teilchen. Die freie Weglänge  $\lambda_{mfp}$  ist schließlich das Produkt aus stoßfreier Zeit und der thermischen Geschwindigkeit  $v_{therm}$  der CH<sub>4</sub>-Moleküle [42]:

$$\lambda_{mfp} = v_{therm} \cdot \tau = \frac{v_{therm}}{n \cdot \langle \sigma u \rangle}. \quad (4.22)$$

In der Abbildung 4.32 ist die Elektronendichte und -temperatur des zu betrachtenden Heliumplasmas im Bereich zwischen Düse und Plasmarand angegeben. Es ist zu sehen, dass an der Position der Düse trotz exponentiellem Abfall immer noch eine Plasmadichte von  $1,5 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und eine Elektronentemperatur von 1,2 eV ( $T_i \approx 40 - 50 \% T_e$  [81, 92]) vorliegt.

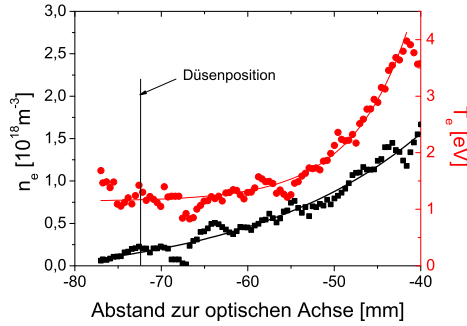


Abbildung 4.32: Profile der Elektronendichte und -temperatur im Bereich zwischen Düse und Plasmarand des betrachteten Heliumplasmas.

Auf der Grundlage der wichtigsten Teilchenreaktionen, die zur direkten Bildung von CH-Radikalen aus Methan und Ethen führen können, wurden in der Tabelle 4.5 die Ratenkoeffizienten und die mit Hilfe der Gleichung 4.22 berechneten freien Weglängen zusammengefasst. Zur Berechnung wurden die aus der Abbildung 4.32 bestimmten Elektronendichten in der Nähe der Düse für Helium verwendet. Zusätzlich wurde die thermische Geschwindigkeit der Methan- und Ethen-Moleküle mit einer abgeschätzten Temperatur von 450 K ermittelt und ebenfalls in die Gleichung 4.22 eingesetzt.

Reaktion	Ratenkoeffizient $k$ in $\text{m}^3\text{s}^{-1}$	$\lambda_{mfpl}$ in m
$e + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H} + e$	$2,1 \cdot 10^{-20}$ [59, 64]	$2,2 \cdot 10^5$
$e + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}^+ + \text{H}_2 + \text{H} + 2e$	$2,7 \cdot 10^{-23}$ [59, 64]	$1,6 \cdot 10^8$
$e + \text{CH}_4^+ \longrightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H}$	$4,5 \cdot 10^{-15}$ [59, 64]	1,0
$\text{He}^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}^+ + \text{H}_2 + \text{H} + \text{He}$	$\approx 2 \cdot 10^{-16}$ [17]	22,8
$\text{He}^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_4^+ + \text{He}$	$\approx 2 \cdot 10^{-17}$ [17]	$2,3 \cdot 10^2$
$e + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_4^+ + 2e$	$4,2 \cdot 10^{-19}$ [59]	$1,0 \cdot 10^4$
$e + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH} + \text{CH}_3 + e$	$5,5 \cdot 10^{-19}$ [59, 66]	$6,3 \cdot 10^3$
$e + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH} + \text{CH}_3^+ + 2e$	$4,0 \cdot 10^{-23}$ [59]	$8,6 \cdot 10^7$
$e + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}^+ + \text{CH}_3 + 2e$	$3,4 \cdot 10^{-25}$ [59, 66]	$1,0 \cdot 10^{10}$

Tabelle 4.5: Teilchenreaktionen und deren theoretische Ratenkoeffizienten, die zur direkten Bildung von CH-Molekülen aus Methan bzw. Ethen im untersuchten Heliumplasma mit den oben angegebenen Plasmaparametern ( $n_e = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ,  $T_e = 1,2 \text{ eV}$ ,  $T_i \approx 1 \text{ eV}$ ) führen können.

Es ist leicht erkennbar, dass die berechneten freien Weglängen für Elektronen basierte Zersetzungsprozesse sehr groß sind und selbst die kleinste freie Weglänge von 1 m für die Reaktion  $e + \text{CH}_4^+ \longrightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H}$  immer noch um zwei Größenordnungen von den experimentell bestimmten abweicht. Diese

kurze freie Weglänge ist durch die Tatsache zu relativieren, dass zunächst das eingelassene Methan ionisiert werden muss (siehe Tabelle 4.5), damit dann eine derart kurze Zersetzungslänge von ionisierten Methanmolekülen zu CH-Molekülen unter den gegebenen Plasmaparametern ermittelt werden kann. Auffällig ist weiterhin, dass die Reaktion mit Heliumionen eine kürzere Länge infolge eines hohen Ratenkoeffizienten als für Elektronen basierte Zersetzungsprozesse ergibt.

Reaktion	Ratenkoeffizient k in $\text{m}^3\text{s}^{-1}$	$\lambda_{mfpl}$ in m
$\text{Ar}^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}^+ + \text{H}_2 + \text{H} + \text{Ar}$	$\approx 2 \cdot 10^{-17}$ [17]	68,3
$\text{H}^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_4^+ + \text{H}$	$7 \cdot 10^{-15}$ [59]	4,4

*Tabelle 4.6:* Teilchenreaktionen und deren theoretische Ratenkoeffizienten für Argon- und Wasserstoffplasmen. Die Berechnungen der freien Weglänge beruhen auf der Grundlage der Plasmen, die in der Abbildung 4.29 für Argon und in der Abbildung 4.24a für Wasserstoff mit einer Plasmadichte von  $5 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  bzw.  $2,2 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  und einer Iontemperatur von maximal 1eV in der Nähe der Düse gezeigt wurden.

Zum Test dieser Aussage wurden die freien Weglängen für Argon- und Wasserstoffionenreaktionen in der Tabelle 4.6, soweit dies möglich war, zusammengefasst. Es zeigt sich für alle betrachteten Reaktionen unter Berücksichtigung der dokumentierten Wirkungsquerschnitte und den damit verbundenen Ratenkoeffizienten in den zitierten Veröffentlichungen, dass die berechneten freien Weglängen viel zu groß sind und die experimentell bestimmten Längen von maximal (20 - 30) mm in keinem Fall wiedergegeben werden. Der Grund kann darin liegen, dass die Ratenkoeffizienten im betrachteten Elektronen- bzw. Iontemperaturbereich sehr klein sind und teilweise im Bereich von (1-5) eV sich um bis zu 6 Größenordnungen unterscheiden (z.B. für die erste Reaktion in der Tabelle 4.5:  $T_e = 1 \text{ eV} \Rightarrow \langle \sigma u \rangle = 6,4 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3/\text{s}$  und  $T_e = 5 \text{ eV} \Rightarrow \langle \sigma u \rangle = 1,5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$ ). Der Referenz [87] ist zu entnehmen, dass auch für Heliumexperimente, bei denen die Temperatur verdoppelt und die Elektronendichte um eine Größenordnung höher war, eine große Diskrepanz zwischen theoretischen und experimentellen freien Weglängen vorlag.

Wird von freien Weglängen von  $\lambda_{mfpl} \approx (5-70) \text{ mm}$  ausgegangen, dann lässt sich mit der Gleichung 4.22 ein Ratenkoeffizient von  $\langle \sigma u \rangle = (0,9-6,5) \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$  berechnen, der die Zersetzung von Methan zu CH-Molekülen in der Nähe der Düse erklären würde.

Im Zuge des EFDA-Projektes (European Fusion Development Agreement) TW4-TPP-TRIDEP [38] wurden von D. Naujoks Modellierungsrechnungen

mit Hilfe des 3D-Monte-Carlo-Code ERO durchgeführt, die den Transport von injiziertem Methan in Heliumplasmen und die damit verbundene Photonenintensität der CH-Band-Emission auf der Grundlage von derzeit bekannten Ratenkoeffizienten simulieren sollten. Es stellte sich heraus, dass die experimentell ermittelten kurzen Zersetzungslängen für plasma-chemische Reaktionen von Methan zu CH-Molekülen durch die derzeit verfügbaren Sätze an Ratenkoeffizienten nicht erklärbar sind. Die Ergebnisse der ERO-Modellierungen zur Verteilung der CH-Band-Emission [38] (Grundlage waren die experimentellen Daten für  $n_e$  und  $T_e$  der Experimente, die in der Abbildung 4.23 dargestellt sind) ergaben keine zufriedenstellenden Übereinstimmungen mit den in dieser Arbeit gezeigten. Erst die Erhöhung der Ratenkoeffizienten für den Bereich niedriger Elektronentemperaturen um einen Faktor 10 konnten die Verteilung der CH-Band-Emission im Plasmabereich simulieren. Jedoch konnten die Emissionen in der Nähe der Düse nicht vorhergesagt werden.

### 4.3.8 Experimente mit beheizbarer Düse

Bevor die atomaren Daten als fehlerhaft bzw. unvollständig deklariert werden sollen, wurden Experimente durchgeführt, die sich damit beschäftigten, ob durch die sich einstellende Düsens-temperatur bereits in der Düse ein thermischer Zersetzungsprozess eingeleitet wird. Die Folge davon wäre, dass aus der Düse kein reines Methan mehr, sondern bereits Bruchstücke in die untersuchten Plasmen injiziert wurden. Der Aufbau mit der für diese Zwecke konstruierten, beheizbaren Düse wurde bereits im Abschnitt 4.3 diskutiert und in der Abbildung 4.13 dargestellt.

Zur Untersuchung der Methandichte in Abhängigkeit von der Düsens-temperatur

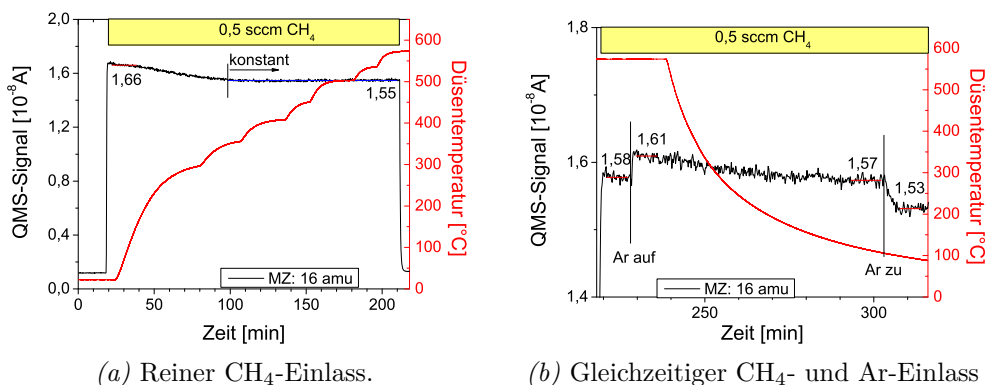


Abbildung 4.33: Verhalten des QMS-Signals der Massenzahl 16 amu bei Einlass von 0,5 sccm Methan durch die beheizbare Düse in Abhängigkeit von der Düsens-temperatur.

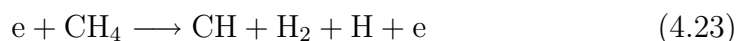


tur wurden verschiedene Experimente durchgeführt, bei denen reines Methan und Methan bei einem zusätzlichen Argonhintergrundfluss eingelassen wurde. Die Ergebnisse sind anhand der Quadrupolmassenspektrometersignale für die Massenzahl 16 amu, welche Methan repräsentiert, in der Abbildung 4.33 dargestellt. Die Abbildung 4.33a zeigt die Ergebnisse bei reinem CH<sub>4</sub>-Einlass in die Targetkammer, wobei die Düsentemperatur von Raumtemperatur bis hin zu  $T_{\text{Düse}} \approx 570$  °C variiert wurde. Dem ersten minimalen Abfall für Temperaturen bis 350 °C könnte entnommen werden, dass es durch die Erhöhung der Düsentemperatur zu einer Verminderung der Methandichte kommt. Das konstante Signal für höhere Temperaturen spricht jedoch entscheidend gegen diese Vermutung, da davon ausgegangen werden sollte, dass eine Erhöhung der Düsentemperatur über 350 °C eine weitere Erniedrigung der Methandichte verursachen würde. Die Ursache für den minimalen Abfall des Massensignals ist eher durch den erhöhten Druckanstieg im QMS durch Einlass von Methan zu sehen, der sich je nach Höhe erst nach einer gewissen Zeit reguliert (schon sichtbar bei Raumtemperatur im vorderen Bereich des Anstieges). Wird die Methandichte bei Raumtemperatur und bei Temperaturen  $T_{\text{Düse}} > 350$  °C näher betrachtet, dann sinkt die Dichte um 7%, wobei der Fehler der Bestimmung der Dichte im Bereich von 5% liegt.

Die Experimente mit zusätzlichem Argonhintergrundfluss in der Abbildung 4.33b zeigen ebenfalls den beschriebenen Einfluss der Druckerhöhung im QMS bei Veränderung der Bedingungen (hier durch Zuschalten des Argonflusses), wobei hier die Methandichte nur um 2% sinkt. Anhand beider Experimente kann gesehen werden, dass der Methanfluss bzw. die Methandichte sich bei Erhöhung der Düsentemperatur von Raumtemperatur auf 570 °C nicht ändert. Alle Experimente der vorliegenden Arbeit erfolgten bei Temperaturen der Düse  $T_{\text{Düse}} \leq 200$  °C und somit war reines Methan tatsächlich das Ausgangsmolekül der Untersuchungen.

### 4.3.9 Suprathermische Elektronen

Die bisherigen Betrachtungen gingen davon aus, dass die Zersetzung von CH<sub>4</sub> zu CH durch Stöße mit thermischen Elektronen verursacht wird. Es stellt sich jedoch an dieser Stelle die Frage, ob suprathermische Elektronen die starke Zersetzung in der Nähe der Düse erklären können. Hierzu wurden folgende Abschätzungen gemacht: Wird davon ausgegangen, dass das injizierte CH<sub>4</sub> z.B. durch folgende Reaktion



nach der Injektion vollständig zu CH-Molekülen durch suprathermische Elektronen zersetzt wird, dann lässt sich dies durch die nachstehende Ratenglei-

chung veranschaulichen:

$$\frac{dn_{\text{CH}}}{dt} = n_{\text{CH}_4} \cdot n_{e,st} \cdot \sigma \cdot v_{e,st} - \frac{n_{\text{CH}}}{\tau}. \quad (4.24)$$

Im stationären Fall kann anhand dieser Gleichung die erforderliche Dichte der suprathermischen Elektronen bestimmt werden, die notwendig wäre, um die im Experiment erhaltene CH-Dichte zu erklären.

Im Abstand von 2 mm von der Düse konnte eine CH-Dichte von  $n_{\text{CH}} = 3,3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  und eine Methandichte von  $n_{\text{CH}_4} = 1,3 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$  ermittelt bzw. abgeschätzt werden. Wird nun davon ausgegangen, dass suprathermische Elektronen im Anoden-Kathoden-Bereich durch eine angelegte Spannung von  $U = 50 \text{ V}$  beschleunigt werden und dann stoßfrei in die Targetkammer fliegen, dann ergibt sich daraus eine Geschwindigkeit von:

$$v_{e,st} = \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot U}{m_e}} = 4,2 \cdot 10^6 \text{ m/s}. \quad (4.25)$$

Bei einer Energie der Elektronen von 50 eV kann der Janev/Reiter-Datenbank für die obige Reaktion ein Wirkungsquerschnitt von  $\sigma = 1,2 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$  entnommen werden.

Für die Abschätzung einer Aufenthaltszeit  $\tau$  der CH-Moleküle wird die Rechnung sowohl für eine thermische Geschwindigkeit von

$$v_{th} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_{\text{CH}}}} = 1217,73 \text{ m/s} \quad \text{mit } T=0,1 \text{ eV} \quad (4.26)$$

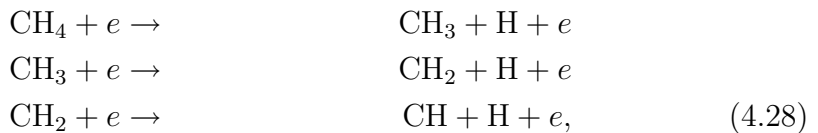
als auch für die Ionengeschwindigkeit  $v_i = 3851 \text{ m/s}$  (Temperatur der Ionen von  $T_i = 1 \text{ eV}$ ) durchgeführt. Hieraus ergeben sich für  $\tau$  folgende Werte:  $\tau(v_{th}) = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  (Abstand: 2 mm) und  $\tau(v_i) = 5,2 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ .

Wird nun die Gleichung 4.24 nach  $n_{e,st}$  umgestellt und die aufgeführten Daten eingesetzt, dann ergeben sich für die Dichte der suprathermischen Elektronen folgende Werte:

$$n_{e,st}(\tau(v_{th})) = 3,1 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3} \quad \text{bzw.} \quad n_{e,st}(\tau(v_i)) = 9,7 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}. \quad (4.27)$$

Da die Anzahl der thermischen Elektronen an dieser Position bei  $n_{e,(therm)} = 2 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  lag, sind die berechneten Dichten der suprathermischen Elektronen unrealistisch.

Wird nicht die direkte Reaktion von  $\text{CH}_4$  zu CH-Molekülen betrachtet, sondern die folgende Kette von Reaktionen hintereinander berücksichtigt:



$$(4.29)$$

dann ergibt sich ein Gesamtwirkungsquerschnitt von  $\sigma(50\text{eV}) = 4,9 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ . Die resultierenden Dichten der suprathermischen Elektronen liegen dann bei:

$$n_{e,st}(\tau(v_{th})) = 7,7 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3} \quad \text{bzw.} \quad n_{e,st}(\tau(v_i)) = 2,4 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}. \quad (4.30)$$

Im Zuge einer anderen Arbeit [157] am Plasmagenerator PSI-2, in der die auftretenden Spannungspitzen in der Entladungsspannung und dem Floatingpotential der Neutralisatorplatte analysiert wurden, konnten Dichten der suprathermischen Elektronen von  $n_{e,st} = 2,8 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  abgeschätzt werden. Es zeigt sich demnach, dass auch die für den hier dargestellten Zersetzungsprozess in drei Stufen (Gleichung 4.28) ermittelten Dichten der suprathermischen Elektronen im Plasmagenerator nicht gegeben sind. Die Zersetzung von Methan zu CH-Molekülen erfolgt also durch thermische Elektronen und Ionen, da die Anzahl an suprathermischen Elektronen eher zu vernachlässigen ist.

## 4.4 Zusammenfassung und Diskussion

Mit Hilfe der durchgeführten vergleichenden Experimente mit Quadrupolmassenspektrometrie und Infrarot-Absorptionsspektroskopie konnte die Richtigkeit der QMS-Kalibrierungsmethode anhand der Infrarot-Daten bestätigt werden. Die Untersuchungen zur Fragmentierung und Umwandlung von Methan mit Hilfe der Quadrupolmassenspektrometrie haben gezeigt, dass es möglich ist, aus der Elektronendichte-Abhängigkeit des Zersetzungsprozesses anhand der experimentell ermittelten Methandichten den Gesamtratenkoeffizienten für den Zersetzungsprozess (alle Reaktionen, die direkt von neutralem Methan ausgehen) zu bestimmen. Ein Vergleich mit theoretischen Ratenkoeffizienten führte zu einer guten Übereinstimmung zwischen der theoretisch für diese Prozesse notwendigen Temperatur der Stoßpartner (Elektronen und Ionen) und der experimentell gemessenen mittleren Elektrentemperatur (bzw. Ionentemperatur) unter den betrachteten Bedingungen in Helium- und Wasserstoffplasmen. Es hat sich weiterhin gezeigt, dass die starke Zersetzung bzw. Umwandlung von Methan in Wasserstoff im Vergleich zu Helium- und Argonplasmen durch die dominierenden Ladungsaustauschreaktionen mit den Protonen des Plasmas bedingt ist.

Mit Hilfe der Bayesschen Datenanalyse konnte die Gaszusammensetzung der stabilen Neutralen bestimmt werden. Neben Methan sind Propan und Acetylen in allen Plasmen nachweisbar, wohingegen Ethen und Ethan zusammen nur in Wasserstoff auftraten. Es zeigte sich, dass ein gemeinsames Vorhandensein der beiden zuletzt genannten in Heliumplasmen nicht detektierbar war. Dies weist auf die Notwendigkeit einer ausreichenden Menge Wasserstoff

in der näheren Umgebung für die Bildung beider hin.

Die theoretischen Betrachtungen zu den Radikaldichten und die Ergebnisse

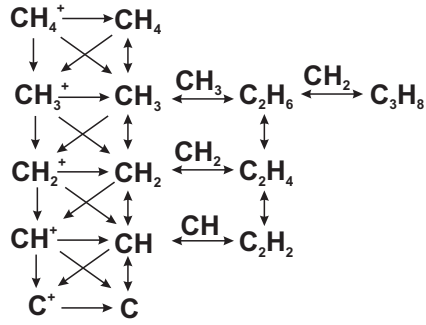


Abbildung 4.34: Mögliche Zerfalls- und Umwandlungsreaktionen durch Elektronen- oder Ionenstoß bei Injektion von Methan in Plasmen (Weiterentwicklung von [29]).

der Messungen zur Analyse der stabilen Kohlenwasserstoffe legen nebenstehendes Zersetzungs- und Bildungsschema bei der Injektion von Methan in Plasmen nahe.

Die beiden linken Linien zeigen die bereits in Abbildung 4.9 veranschaulichten Prozesse der Ionisation der Neutralen und die schrittweise Zersetzung der Moleküle. Die QMS-Daten weisen daraufhin, dass  $\text{C}_2\text{H}_6$  (Ethan) durch Reaktion von zwei  $\text{CH}_3$ -Molekülen (aufgrund der hohen Dichte),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (Ethen) durch zwei  $\text{CH}_2$ -Moleküle und  $\text{C}_2\text{H}_2$  (Ethin) durch zwei  $\text{CH}$ -Moleküle gebildet werden können. Durch H-Abstraktion können aus Ethan die Moleküle Ethen und Ethin gebildet werden bzw. andersherum durch H-Anlagerung. Der dargestellte Bildungsweg

für  $\text{C}_3\text{H}_8$  (Propan) steht im Einklang mit der verringerten bzw. fehlenden Ethandichte, die in den Experimenten beobachtet werden konnten.

Mit Hilfe des aufgestellten einfachen, theoretischen Modells konnte gezeigt werden, dass bereits bei niedrigen Elektronendichten in Wasserstoff  $\sim 50\%$  und in Helium  $\sim 30\%$  des zersetzten Methans an den Wänden deponiert wird. Der Verlauf von  $Q_{wall}$  mit steigender Elektronendichte spiegelt gut das Verhalten der sich unter den jeweiligen Bedingungen bildenden höherkettigen Kohlenwasserstoffe wider. Es lässt sich demnach, ein Zusammenhang zwischen experimentell ermittelten Depositionsraten und „haftenden“ Teilchenflüsse auf der Wand herstellen.

Die durchgeführten ortsaufgelösten CH-Band-Emissions-Untersuchungen einschließlich des Plasmabereiches in der Nähe der Injektionsposition waren im Hinblick auf globale und lokale Zersetzungsprozesse von Methan in unterschiedlichen Plasmen sehr aufschlussreich. Es zeigte sich, dass die Zersetzungslängen für plasma-chemische Reaktionen von Methan und Ethen zu  $\text{CH}$ -Molekülen überraschenderweise sehr kurz sind. Die bisherigen Modellierungen der ermittelten CH-Band-Emissionsverteilungen mit Hilfe des Monte-Carlo-Codes ERO lieferten keine zufriedenstellenden Übereinstimmungen zwischen Simulation und Experiment. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Ratenkoeffizienten (für  $T_e = 1-10$  eV), die derzeit in der Literatur verfügbar sind, anscheinend mindestens eine Größenordnung zu klein sind. Anhand der experimentellen Ergebnisse zur Untersuchung der CH-Band-Emission mit

vorgespannter Düse zeigte sich, dass das Vorspannen dieser einen eindeutigen Effekt auf die Position des Beginns der ersten Emission ausübt. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt und die fehlende Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment könnte die Beteiligung von Ionen am Zersetzungsprozess von Kohlenwasserstoffen sein, die bisher nur für Wasserstoffplasmen (nur wenige Reaktionen) in den Modellierungen berücksichtigt wurde. Zur Überprüfung dieser Annahme stehen jedoch kaum verlässliche Reaktionsraten für ionenbasierte Prozesse im Niedertemperatur-Bereich zur Verfügung. Die scheinbar widersprüchlichen Aussagen, dass die Ratenkoeffizienten für die Methanzerersetzung die experimentellen Daten widerspiegeln, jedoch die gezeigte Bildung von CH-Molekülen auf der Grundlage derzeitig verfügbarer Ratenkoeffizienten nicht erklärt werden kann, ist durch folgenden Sachverhalt zu relativieren: Zur Ermittlung der Gesamtratenkoeffizienten für die Zersetzung von Methan im Plasma wurden mittlere Elektronendichten und -temperaturen herangezogen und eine stationäre Gesamtdichte bestimmt. Bei den Untersuchungen zur CH-Band-Emission wurden jedoch lokale Dichten und Temperaturen (in der Nähe des Einlassortes) berücksichtigt und eine lokale CH-Teilchenzahldichte berechnet.



# Kapitel 5

## Amorphe Kohlenwasserstoffschichten

Aus der Literatur (z.B. [61, 151, 120, 88]) ist bekannt, dass die Erosion von Kohlenwasserstoffschichten durch atomaren Wasserstoff sehr hoch ist. Im Gegensatz dazu zeigten Messungen früherer Arbeiten [60, 104] eine sehr träge Reaktion (sehr langsam bzw. überhaupt nicht) von Wasserstoffmolekülen mit Kohlenstoff. Die experimentell bestimmten Erosionsraten [164, 31] von Kohlenstoff und  $H_2$  bei relativ hohem  $H_2$ -Partialdruck von 1 bis 7 MPa und Temperaturen zwischen 800 und 1400K waren um drei Größenordnungen kleiner als die Erosionsraten durch  $H^0$  [160].

Weiterhin ist bekannt, dass atomarer Wasserstoff neben energetischen Ionen, die in einem Plasma gebildet werden, eine besondere Position einnimmt, da er die Hauptursache für die Erosion von redeponierten Kohlenwasserstoffschichten in Regionen von Fusionsanlagen, die keinen direkten Plasmakontakt besitzen (z.B. unter den Divertoren), darstellt. Bevor die Wichtigkeit der Kenntnis der atomaren Wasserstoffdichte verdeutlicht wird, sollen im Folgenden kurz einige in diesem Zusammenhang vorkommende Begriffe genauer erläutert werden: Der Prozess der kinematischen Erosion von Schichten durch energetische Ionen wird als **physikalische Zerstäubung** (engl. *physical sputtering*) bezeichnet und ist durch einen Impulsübertrag gekennzeichnet. Bei reiner chemischer Erosion durch thermische, reaktive Teilchen wie  $H^0$  ist hingegen von **chemischer Erosion** die Rede, wobei es hier zur Bildung flüchtiger Moleküle kommt. Zur Eindeutigkeit des eben angesprochenen Prozesses wird bei einer gleichzeitigen Wechselwirkung energetischer Ionen und chemisch-reaktiver Teilchen die synergetische Erosion von Kohlenwasserstoffschichten als **chemische Zerstäubung** (engl. *chemical sputtering*) deklariert.

Zur Modellierung der ablaufenden Szenarien in Fusionsanlagen ist der Pro-

zess der physikalischen Zerstäubung aufgrund energetischer Teilchen (im Besonderen von Ionen) mit Festkörpern durch zwei etablierte Verfahren, nämlich die Molekulardynamische Simulation (MD) und Monte-Carlo-Simulationen (MC), möglich. Der grundlegende Prozess der chemischen Erosion von amorphen Kohlenwasserstoffschichten (a-C:H-Schichten) durch atomaren Wasserstoff wurde bereits in mehreren Arbeiten (z.B. [152, 120]) ausführlich experimentell untersucht und durch das von J. Küppers aufgestellte **Modell** beschrieben.

In allen Fusionsexperimenten, bei denen Kohlenstoff als Wandmaterial verwendet wird, zeigte sich, dass es bei Betrieb mit Wasserstoffisotopen (Tritium und Deuterium) zur Erosion dieser Materialien und zur anschließenden Redeposition von a-C:H-Schichten an anderen Stellen der Anlagen kommt, in denen Wasserstoff mit eingebaut wird (kodeponiert). Die Einlagerung besonders von Tritium ist im Hinblick auf den Dauerbetrieb kommender Fusionsanlagen wie z.B. ITER nicht akzeptabel [30]. Aus diesem Grund ist es notwendig, die ablaufenden Prozesse genauestens theoretisch zu modellieren, um die experimentellen Ergebnisse bestehender Anlagen extrapolieren zu können (siehe z.B. [100, 73, 78, 161]). Eine Modellierung der Prozesse setzt voraus, dass mit Hilfe z.B. von Depositions- und Erosionsexperimenten die relevanten Informationen über Transport und Haftverhalten von Kohlenwasserstoffen zur Verfügung gestellt werden. In früheren Arbeiten am Plasmagenerator PSI-2 [8, 37] zeigte sich, dass die experimentell bestimmten Wachstumsraten von a-C:H-Schichten durch eine Modellierung mit dem Monte-Carlo-Code ERO, welcher die Geometrie der Untersuchungsanlage beinhaltete, nicht wiedergegeben werden konnten. Dieser Sachverhalt hat zwei Ursachen, denn zum einen ist es erforderlich die Ratenkoeffizienten aller ablaufenden Prozesse (Ionisation, Dissoziation, . . .), die zur Bildung haftender Moleküle und Radikale führen, für die entsprechenden Plasmaparameter (Elektronendichte und -temperatur) genauestens zu kennen, was derzeit nicht immer gegeben ist (siehe Aussagen zum CH-Leuchten in Abschnitt 4.3). Auf der anderen Seite spielt die Kenntnis des Flusses an atomarem Wasserstoff (bzw. Deuterium) auf die jeweiligen Flächen für die Modellierung der Depositionsprozesse eine entscheidende Rolle. Das Problem der fragwürdigen Ratenkoeffizienten im Bereich niedriger Temperaturen wird derzeit an verschiedenen Anlagen untersucht, indem versucht wird, experimentelle Daten anhand verschiedener Datengrundlagen zu modellieren und bereits bestehende Datenbanken zu erweitern bzw. entsprechend zu verifizieren (siehe z.B. [77]).

Beim Wachstum von a-C:H-Schichten kommt es zu zwei gleichzeitig ablaufenden Prozessen: Neben der Ablagerung von haftenden Molekülen (Radikale) wird immer ein Teil dieser Schichten durch atomaren Wasserstoff wieder abgetragen. Die Fragestellung der Abhängigkeit der Depositionsprozesse vom



atomaren Wasserstofffluss stellt derzeit immer noch ein großes Problem dar, denn die Bestimmung der atomaren Wasserstoffflüsse erfolgte bisher nur jeweils an einer Position (fester Abstand zwischen a-C:H-Probe und Plasmaerzeugungsregion) bzw. nur durch Mittelung über ein ganzes Volumen (Vakuumgefäß). Da sich jedoch in Fusionsanlagen verschiedene Bauteile (Limiter, Antennen, ...) in unterschiedlichem Abstand zum Plasma befinden und erodierte Moleküle in Fusionsanlagen nicht direkt, sondern an weit entfernten (vom Erosionsort) Regionen der Anlage wieder redeponiert werden, ist für die Modellierung dieser Prozesse im Hinblick auf den Betrieb von Fusionsanlagen (siehe [76]) die Kenntnis aller Parameter (z.B. Ratenkoeffizienten der ablaufenden Prozesse, die radiale Abhängigkeit des atomaren Wasserstoffflusses vom Plasma, ...) wichtig. Modellierungsrechnungen müssen demnach zurzeit noch auf Abschätzungen zurückgreifen und bleiben, solange die atomare Wasserstoffdichte und die thermische Geschwindigkeit von  $H^0$  (Auftreffenergie) fehlen, unvollständig. Zur Klärung dieser Frage sollen die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen einen Beitrag leisten.

Zunächst wird zum besseren Verständnis über den Prozess der chemischen Erosion durch atomaren Wasserstoff auf das grundlegende Verhalten der Deposition und Erosion amorpher Kohlenwasserstoffschichten detaillierter eingegangen. Im Anschluss daran wird das Küppers-Modell skizziert, welches den Prozess der chemischen Erosion durch atomaren Wasserstoff beschreibt. Die beiden verwendeten Methoden zur Bestimmung der atomaren Wasserstoffdichte bzw. der -flussdichte werden in den letzten beiden Abschnitten dieses Kapitels ausführlich diskutiert.

## 5.1 Deposition und Erosion

Im Kapitel 4 wurde bereits erwähnt, dass es bei der Injektion von Kohlenwasserstoffen in Plasmen durch die Wechselwirkung dieser mit dem Plasma zur Bildung gut haftender, kohlenwasserstoffhaltiger Teilchen kommt. Diese können sich dann an allen Oberflächen in der Form von amorphen Kohlenwasserstoffschichten ablagern. Im Fall der vorliegenden Arbeit wurde die erwähnte Wechselwirkung zwischen Wasserstoffisotopen und Kohlenstoffmaterialien in Fusionsanlagen und die damit verbundene Bildung von Kohlenwasserstoffverbindungen durch den Einlass von Kohlenwasserstoffen in ein Wasserstoff- bzw. Deuteriumplasma simuliert. Dadurch ist es möglich, den Prozess der Bildung von redeponierten Schichten bzw. die Erosion dieser unter verschiedenen Bedingungen (Plasmaparameter und unterschiedliche Abstände zwischen Plasma und Wafer) studieren zu können.

In den folgenden drei Abschnitten wird der Begriff „amorphe Kohlenwas-

serstoffschichten“ (a-C:H-Schichten) zunächst erläutert, bevor dann im Anschluss daran, experimentelle Untersuchungen zum Wachstumsverhalten von a-C:H-Schichten vorgestellt werden.

### 5.1.1 Hybridisierungszustände von Kohlenstoff

Bei der Betrachtung von Verbindungen, die z.B. zur Schichtbildung beitragen, entstehen zwischen zwei Atomen Valenzbindungen dadurch, dass jedes dieser Atome ein Elektron für eine Bindung zur Verfügung stellt. Diese beiden Elektronen besitzen einen unterschiedlichen Bahndrehimpuls und bilden dann ein Elektronenpaar in einem Molekülorbital (Hybridorbital), an dem beide Atome im gleichen Maße einen Anteil haben. Für beide Atome ergibt sich ein energetischer Vorteil (niedrigere Gesamtenergie), das die Triebkraft für die Bildung von Molekülen ist. Für Kohlenstoff gibt es drei Hybridisierungszustände ( $sp^1$ ,  $sp^2$  und  $sp^3$ ), wodurch sich ein breites Spektrum möglicher Bindungsstrukturen und mechanischer Eigenschaften ergibt. Bei wasserstofffreien Kristallstrukturen wie Diamant hybridisiert das  $2s$ -Niveau mit den drei  $2p$ -Niveaus und es ergeben sich vier energetisch gleichwertige keulenförmige  $sp^3$ -Orbitale, die mit je einem Elektron besetzt sind und sich im Raum tetraedrisch ausrichten (siehe Abbildung 5.1a). Bei der Überlappung der  $sp^3$ -Orbitale zweier Kohlenstoffatome entsteht eine feste kovalente Bindung ( $\sigma$ -Bindung), die dem Diamant seine besonderen Eigenschaften verleiht.

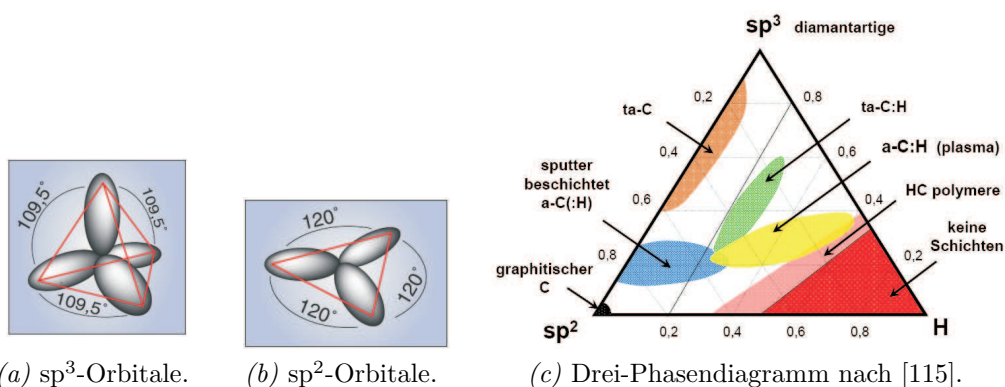


Abbildung 5.1: Graphische Darstellung der Hauptkeulen der Hybridisierungszustände von Kohlenstoff [55] und der Zusammensetzung von a-C, ta-C, a-C:H und ta-C:H-Schichten im Drei-Phasendiagramm.

Im Graphit hingegen hybridisieren nur zwei der  $2p$ -Niveaus mit dem  $2s$ -Orbital zu  $sp^2$ -Orbitalen, woraus sich eine ebene Struktur der entsprechen-

den Kohlenstoffverbindung ergibt (siehe Abbildung 5.1b), d.h. es sind nur drei Valenzelektronen in einer Ebene verbunden und ein delokalisiertes viertes Elektron vernetzt diese Ebenen über schwache Van-der-Waals-Kräfte ( $\pi$ -Bindung). Eine  $sp^1$ -Hybridisierung entsteht demnach aus der Überlappung zweier  $sp$ -Hybridorbitale und zweier  $\pi$ -Bindungen der verbleibenden  $2p$ -Orbitale und wird durch eine Dreifachbindung der beteiligten Atome gekennzeichnet.

Wird eine Schicht aus Kohlenwasserstoffen gebildet, dann sind die Struktur und die unterschiedlichen mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften der gebildeten amorphen Kohlenwasserstoffnetzwerke z.B. vom Wasserstoffgehalt (Stöchiometrie:  $H/(H+C)$ ) abhängig. Allgemein bestehen diese Schichten aus  $sp^2$ -hybridisierten  $C_6$ -Clustern, die durch  $sp^3$ -Bindungen miteinander räumlich verbunden sind [87]. Die optischen Eigenschaften von a-C:H-Schichten werden durch den  $sp^2$ -Anteil bestimmt, wohingegen der Anteil an  $sp^3$ -Bindungen die Härte beeinflusst. Je nach Hybridisierungsverhältnis ( $sp^2/sp^3$ -Verhältnis) werden die Eigenschaften der zu untersuchenden Schicht festgelegt [62]. Grundsätzlich wird zwischen folgenden Schichten aufgrund ihres Wasserstoffgehaltes und dem  $sp^2/sp^3$ -Verhältnis unterschieden: a-C, ta-C, a-C:H und ta-C:H (a = amorph, t = tetraedrisch angeordnet). Die Zusammenhänge zwischen Wasserstoffanteil,  $sp^2$ - und  $sp^3$ -koordiniertem Kohlenstoff in den einzelnen Schichten sind in dem ternären Phasendiagramm in Abbildung 5.1c veranschaulicht. Es zeigt sich, dass bei wasserstoffhaltigen Schichten mit steigendem  $sp^3$ -Anteil auch der Wasserstoffgehalt ansteigt und somit die Härte der Schicht abnimmt. Ursache für dieses Phänomen liegt in der Reduzierung der Vernetzung des Kohlenstoffgerüsts durch den Einbau von Wasserstoff [116]. So werden oft aufgrund dieser Tatsache wasserstoffreiche a-C:H-Schichten als weich und wasserstoffarme als harte Schichten bezeichnet.

### 5.1.2 Experimenteller Aufbau

Der Aufbau der Experimente zur Untersuchung des Depositions- und Erosionsverhaltens von a-C:H-Schichten ist in der Abbildung 5.2 dargestellt.

Am Ende eines verfahrbaren Manipulators befand sich eine temperaturregulierbare Kupferplatte, auf der in den Experimenten meist eine saubere und eine mit einem a-C:H-Film vorbeschichtete Probe (Wafer) befestigt wurden. Die thermische Kontaktierung der Probe mit dem Kupfer wurde mit Hilfe von einer dünnen Schicht Leitsilber zwischen beiden realisiert. Die Temperaturbestimmung der Proben erfolgte über ein vom Plasma abgeschirmtes, aufgepresstes Thermoelement, welches gleichzeitig als Temperaturregelgröße (Istwert) für die Heizung der Kupferplatte diente. Die Verfahrbarkeit des

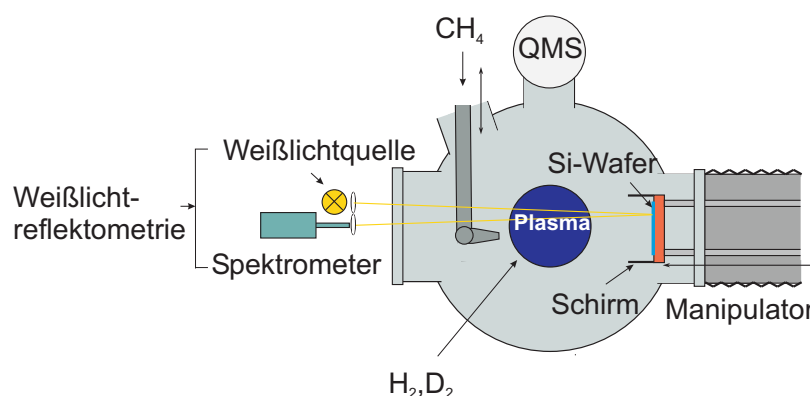


Abbildung 5.2: Experimenteller Aufbau der Depositions- und Erosionsexperimente. Gezeigt ist die Position des Gaseinlasses und des Halters, auf dem die zu untersuchenden Wachstumsprozesse stattfinden. Weiterhin ist zu sehen, dass die Weißlicht-Reflektometrie als Diagnostik zur Bestimmung von Schichtdicken dient (ähnlich zu [21]).

Manipulators ermöglichte während der Untersuchungen eine Variation des Abstandes zwischen dem Wafer und der optischen Achse (Mittelachse) der Anlage bzw. dem Injektionsort. Bei allen Experimenten wurde darauf geachtet, dass zwischen dem Wafer und den geladenen Plasmateilchen keine direkte Wechselwirkung bestand und das sich einstellende Floatingpotential nahe Null war.

Der in der Abbildung 5.2 eingezeichnete Schirm bestand aus Wolfram und sicherte zusätzlich die Abschirmung der Probe gegenüber schnellen Ionen, die das Plasma seitlich (radial) verlassen können. Der Einlass von Methan ( $\text{CH}_4$ ) erfolgte durch eine Düse, die sich auf der gegenüberliegenden Seite der Targetkammer befand, damit die eingelassenen Moleküle beim Durchgang durch das Plasma ( $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$ ) zersetzt und transformiert werden konnten, um dann die Probe auf direktem Wege zu erreichen. Die Untersuchung des Schichtwachstums (Deposition und Erosion), insbesondere bei hohen Plasmadichten, wurde mit Hilfe der bereits in Abschnitt 2.4.2 angesprochenen Weißlicht-Reflektometrie durchgeführt.

### 5.1.3 Erosion und Deposition weicher a-C:H-Schichten

Für die Untersuchung des Depositions- und Erosionsverhaltens von a-C:H-Schichten wurde Methan durch die in der Abbildung 5.2 eingezeichnete Düse in unterschiedlichen Plasmen (Helium, Wasserstoff, Deuterium) injiziert. Durch Variation der Plasmaparameter (Elektronendichte und -temperatur)

konnte der Einfluss dieser auf das Zersetzungsverhalten und somit auf die Bildung von haftenden Kohlenwasserstoff-Radikalen anhand der Schichtbildung analysiert werden. Die Beheizbarkeit der Kupferplatte und deren Verfahrbarkeit mit Hilfe des Manipulators ermöglichten die Untersuchung des Wachstumsverhaltens bei unterschiedlichen Wafertemperaturen und -positionen zum Plasmarand.

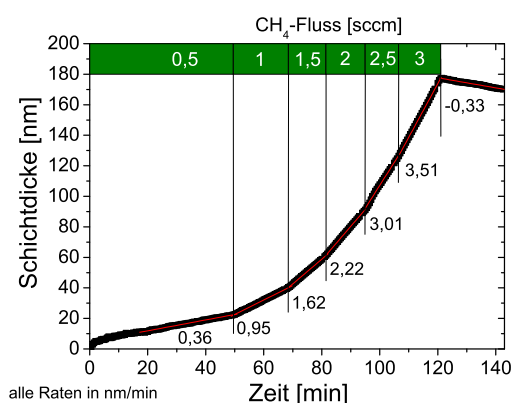


Abbildung 5.3: In situ bestimmter Schichtdickenverlauf in Abhängigkeit von der Zeit, der bei Beschichtung eines Si-Wafers ( $T_W = (335 \pm 2, 5)$  K) mit einer weichen a-C:H-Schicht durch Einlass unterschiedlicher Methanmengen in ein D<sub>2</sub>-Plasma detektiert werden konnte.

Zunächst wurde das Wachstumsverhalten von a-C:H-Schichten in Abhängigkeit von der Einlassmenge des Methans an einer festen Position in drei verschiedenen Plasmen mit vergleichbarer Elektronendichte näher betrachtet. Die Abbildung 5.3 zeigt den in situ gemessenen Schichtdickenverlauf, der bei der Injektion von unterschiedlichen Mengen Methan in ein Deuteriumplasma mit  $\bar{n}_e = 2,9 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und  $\bar{T}_e = 4,0 \text{ eV}$  und einem Abstand zwischen Wafer und optischer Achse (Plasmarand bei  $\sim 4 \text{ cm}$ ) von  $x = 17,4 \text{ cm}$  detektiert werden konnte.

Werden nun die für Deuterium experimentell ermittelten Wachstumsraten mit denen in einem Helium- ( $\bar{n}_e = 4,4 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ,  $\bar{T}_e = 2,8 \text{ eV}$ ) und Wasserstoffplasma ( $\bar{n}_e = 3 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ,  $\bar{T}_e = 4,1 \text{ eV}$ ) bestimmten verglichen, die bei gleicher Wafertemperatur und -position detektiert wurden, dann ergibt sich die in der Abbildung 5.4 gezeigte Zusammenstellung.

Es kann leicht gesehen werden, dass die Wachstumsraten für Deuterium und Wasserstoff eine lineare Abhängigkeit von der Einlassmenge besitzen. Gezeigt sind hier die Netto-Depositionsraten, die die Summe zwischen Depositionsrate durch haftende Radikale und Erosionsrate, die durch atomaren Wasserstoff verursacht wird, darstellt. Bereits bei kleinen Einlassmengen ist ein eindeutiges Wachstum der Schichten beobachtbar und die durch Interpolation der Messpunkte ermittelte Erosionsrate ohne Einlass ( $\Gamma_{\text{CH}_4} = 0$ ) stimmt mit der tatsächlichen (vergleiche Abbildung 5.3) überein. Die Erosionsrate für Wasserstoff ( $D_E = -0,28 \text{ nm/min}$ ) liegt trotz gleicher Plasmaparameter etwas

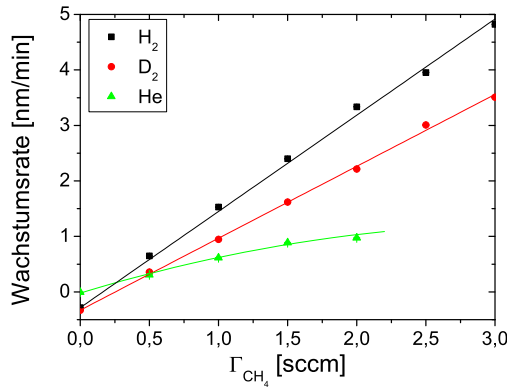


Abbildung 5.4: Experimentell bestimmte Wachstumsraten bei Einlass unterschiedlicher Mengen Methan in ein Helium-, Wasserstoff- und ein Deuteriumplasma für eine Wafertemperatur von  $T_W = (335 \pm 2,5)$  K.

unter der für Deuterium ( $D_E = -0,33$  nm/min), was einen etwas stärkeren Anstieg der Wachstumsrate mit steigendem Methanfluss in Wasserstoff zur Folge hat. Dies kann auf mehrere Faktoren zurückzuführen sein. Zum Beispiel kann die Auftreffenergie bzw. die Flussdichte der Deuteriumatome etwas größer sein als die für Wasserstoff, denn dies würde eine stärkere Erosion verursachen. Anhand dieser einfachen Experimente kann die Ursache jedoch nicht genau ermittelt werden. Der Vergleich mit den Wachstumsraten im untersuchten Heliumplasma zeigt zwei wesentliche Unterschiede zu den Wasserstoff- bzw. Deuteriumplasmen: Die Erosionsrate, die durch Helium alleine verursacht wird, liegt nahe Null und die Wachstumsraten liegen für alle betrachteten Methanflüsse unter denen von Deuterium und Wasserstoff. Dies weist darauf hin, dass trotz vergleichbarer Plasmaparameter die Zersetzung von Methan und somit die Bildung haftender Radikale in Helium nicht so effektiv ist, wie in den beiden anderen Plasmen. Bei kleinen Elektronentemperaturen dominieren Ladungsaustauschreaktionen gegenüber den Elektronenreaktionen in Wasserstoffplasmen und haben einen großen Anteil an der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen. Sie sind ein Grund für die stärkere Zersetzung in Wasserstoffplasmen im Bezug auf die in Heliumplasmen schwächer ablaufenden elektroneninduzierten Prozesse. Dieser Sachverhalt konnte anhand der Untersuchung der Zersetzung von Methan mit Hilfe der Quadrupolmassenspektrometrie im Abschnitt 4.1 bereits gezeigt werden und wird durch die hier dargestellten Ergebnisse bestätigt.

Der zweite Unterschied zwischen Helium- und Wasserstoff-/Deuteriumplasmen zeigt sich darin, dass sich in Helium keine vollständige Abhängigkeit zwischen Methanmenge und Wachstumsrate einstellt, sondern sich mit steigender Methanmenge anscheinend eine Sättigung in den Wachstumsraten ausbildet. Eine Erklärung für diesen Verlauf kann nur anhand der bei der Zersetzung von Methan freiwerdenden Wasserstoffmenge gegeben werden. Im Heliumplasma wird durch Erhöhung der Methanmenge eine höhere Menge

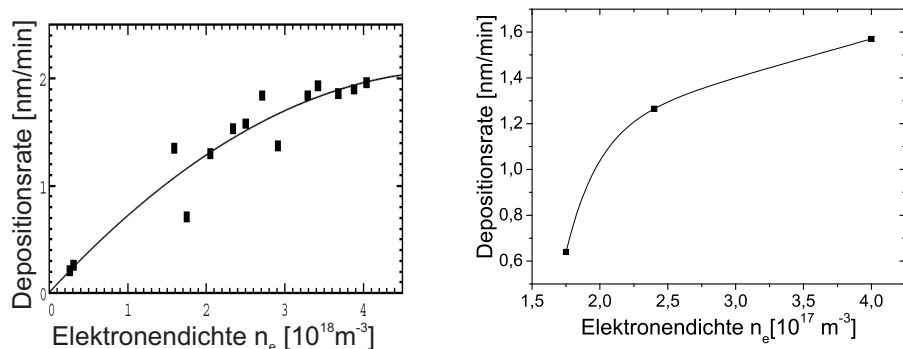
Wasserstoff freigesetzt, die dann das Gleichgewicht zwischen der Deposition durch haftende Radikale und der gleichzeitigen Erosion durch atomaren Wasserstoff etwas verschiebt, so dass eine geringere Depositionsrate bei höheren Methanflüssen gemessen wird, als zu erwarten gewesen wäre.

Mit Hilfe der QMS-Messungen ist es möglich, ein mittleres H/C-Verhältnis in den Schichten zu bestimmen. Die grundlegenden Überlegungen und Vorgehensweisen wurden bereits ausführlich in [38] diskutiert. Die Auswertung der QMS-Daten hat gezeigt, dass das H/C-Verhältnis der untersuchten Schichten in Wasserstoffplasmen bzw. das D/C-Verhältnis in Deuteriumplasmen bei  $H/C = 1,4 \pm 0,1$  bzw.  $D/C = 1 \pm 0,1$  lag. Diese Resultate stimmen mit weit verbreiteten Aussagen überein, die für Schichten, welche unter der Bedingung eines starken Beschusses mit Wasserstoffatomen deponiert wurden, ein typisches H/C-Verhältnis von 1 besitzen [61]. Für das hier betrachtete Heliumplasma konnte ein H/C-Verhältnis von  $H/C = 1,8 \pm 0,1$  bestimmt werden. Die unterschiedlichen Verhältnisse spiegeln gut die mit Hilfe der Weißlicht-Reflektometrie ermittelten verschiedenen Brechungsindizes wider, da der Brechungsindex der Schicht in Helium bei  $n = 1,5$ , in Wasserstoff bei  $n = 1,57$  und in Deuterium bei  $n = 1,59$  lag (je höher der Wasserstoffanteil in den Schichten ist, desto niedriger ist der Brechungsindex).

Die Zersetzung von injizierten Kohlenwasserstoffen durch Plasmen ist eine Abfolge komplizierter Prozesse (siehe u.a. Abschnitt 4.1 und [64, 29]), da hierbei nicht nur neutrale, sondern auch ionisierte Moleküle und Radikale mit Elektronen und Ionen (in Wasserstoff Protonen) des Plasmas wechselwirken können. Beim Zersetzungsprozess durch Plasmen spielt neben der Elektronentemperatur (durch temperaturabhängige Ratenkoeffizienten der einzelnen Reaktionen) die Elektronendichte des Plasmas eine entscheidende Rolle [101]. Wie stark der Einfluss der Elektronendichte unterschiedlicher Plasmen auf die Bildung von haftenden Molekülradikalen und somit auf das Wachstumsverhalten von a-C:H-Schichten ist, kann anhand von Wachstumsexperimenten früherer Arbeiten [7] und Messungen, die im Zuge der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, bei unterschiedlichen Plasmadichten diskutiert werden. Die Abbildung 5.5 zeigt experimentell ermittelte Depositionsraten in Abhängigkeit von der Elektronendichte in Argon- [7] und Wasserstoffplasmen.

Ein Vergleich zwischen Argon- und Wasserstoffplasmen ist deshalb sinnvoll, da im Gegensatz zu Wasserstoffplasmen, bei denen sich die Netto-Deposition aus der Deposition haftender Radikale und der Erosion durch atomaren Wasserstoff zusammensetzt, der Effekt der Erosion in Argonplasmen vollständig unterdrückt ist. Die sich einstellenden Depositionsraten sind direkt detektierbar. Dieser Sachverhalt ist ebenfalls in Heliumplasmen gegeben, soll an dieser Stelle jedoch nicht weiter diskutiert werden. Zum besseren Vergleich der Abhängigkeit der Depositionsrate von der Elektronendichte musste für

Wasserstoff sowohl die Netto-Depositionsrate bei Einlass von Methan als auch die sich einstellende Erosionsrate ohne Injektion ermittelt werden, damit durch Subtraktion (Netto-Depositionsrate minus Erosionsrate) die tatsächliche durch den Methaneinlass verursachte Wachstumsrate bestimmbar war (eingezeichnet in die Abbildung 5.5b). Der Abbildung 5.5a kann entnommen werden, dass die Wachstumsrate in Argon nahezu linear mit steigender Elektronendichte wächst. Dieser Sachverhalt weist auf einen linearen Zersetzungsprozess des Methans mit steigender Elektronendichte hin [7, 87].



(a) Argonplasma (ähnlich zu [7]): Kollektorposition  $x \approx 9,5$  cm.  
 (b) Wasserstoffplasma: Kollektorposition  $x \approx 15,3$  cm.

Abbildung 5.5: Depositionsraten als Funktion von der Elektronendichte bei Injektion von  $0,5$  sccm  $\text{CH}_4$  in Argon- und Wasserstoffplasmen.

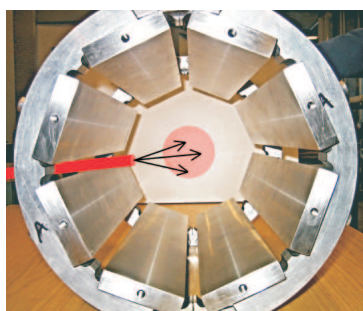
Ab Elektronendichten  $n_e > 3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  stellt sich eine Sättigung ein, die bei Wasserstoff schon wesentlich früher (kleinere Elektronendichten) gesehen werden kann. Hinzu kommt noch, dass die Depositionsraten in Wasserstoff bereits bei kleinen Elektronendichten viel größer als in Argon sind. Diese Tatsache weist erneut auf die Wichtigkeit von Ladungsaustauschreaktionen hin, die bereits oben angesprochen und bei der Untersuchung des Zersetzungsverhalten (Abschnitt 4.1) von Methan erläutert wurden. Die Abhängigkeit der Depositionsraten mit steigender Elektronendichte kann durch das Vorhandensein von zwei verschiedenen Prozessen nachvollzogen werden:

Bei niedrigen Elektronendichten (in Argon:  $\bar{n}_e = 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ) können die meisten injizierten Kohlenwasserstoffe die Plasmasäule passieren ohne mit den Plasmateilchen zu stoßen, da die freien Weglängen der Teilchen größer sind als die Ausdehnung der Säule. Wenn diese dann durch Reflektion und Transformation an den Wänden erneut in das Plasma eintreten, können sie dort zersetzt (dissoziiert, ionisiert, ...) werden oder stoßfrei das Plasma verlassen. Der Prozess der Reflektion läuft so lange ab, bis die injizierten Kohlen-

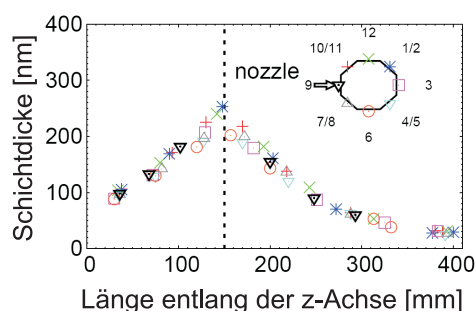


wasserstoffe durch das Plasma zu hoch haftenden Radikalen umgewandelt wurden, die dann am Schichtwachstumsprozess auf dem Kollektor und den Gefäßwänden beitragen. Dies verursacht eine mehr oder weniger gleichmäßige Verteilung der a-C:H-Schichten auf den Wänden (globaler Prozess). Bei hohen Plasmadichten und -temperaturen ist die freie Weglänge der Kohlenwasserstoffmoleküle kleiner als der Plasmadurchmesser, was dazu führt, dass im Idealfall das injizierte Methan bereits bei einmaligem Plasmadurchgang zersetzt wird und sich dadurch gut haftende Radikale bilden. Mit steigender Plasmadichte steigt auch der Einfluss des Ionisationsprozesses der Kohlenwasserstoffmoleküle im Plasma und es werden zunehmend Radikationen gebildet. Durch das Vorhandensein von elektrischen und magnetischen Feldern sowie durch Reibungskräfte mit den Plasmaionen können diese Radikationen aus der Nachbarschaft des Kollektors gedrängt werden (entlang der Magnetfeldlinien). Dies hat einen Verlust dieser Teilchen am Wachstumsprozess zur Folge und die Depositionsrates zeigt eine Sättigung bei weiter steigender Elektronendichte [8] (lokaler Prozess).

Die Aussagen zu globalen und lokalen Zersetzungsprozessen können durch experimentelle Untersuchungen früherer Arbeiten bestätigt werden [7]. Zur Bestimmung einer zweidimensionalen Information über die Verteilung der Dicke deponierter a-C:H-Schichten in einem bestimmten Volumen wurden 8 Edelstahlkacheln (siehe Abbildung 5.6a) um die sichtbare Plasmasäule (koaxial zum Plasma und parallel zum Magnetfeld) angeordnet, die eine Länge von jeweils 420 mm besaßen.



(a) Anordnung der koaxialen Kollektoren (Durchmesser: 230 mm).



(b) Schichtdickenverteilung entlang der z-Achse des Plasmas für die 8 Edelstahlkacheln. Die Position der Kacheln und die dazugehörigen Symbole sind oben rechts eingezeichnet.

Abbildung 5.6: Photographie der Anordnung der Edelstahlkacheln (a). Deposition entlang der Kacheln für ein Wasserstoffplasma mit  $n_e = 4 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  [7] (b).

Mit Hilfe dieses Aufbaus wurde die Deposition von haftenden Kohlenwasserstoffmolekülen bei Injektion von 1 sccm Methan in ein Wasserstoff- und ein Argonplasma mit vergleichbaren Elektronendichten von  $n_e = 4 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  untersucht. Die Abbildung 5.6b zeigt die Depositionsprofile der verschiedenen Kacheln für die Wasserstoffentladung. Es stellt sich heraus, dass in Wasserstoff eine lokale Depositionsverteilung vorliegt, die symmetrisch im Bezug auf die Position der Injektionsdüse (gestrichelte Linie) ist. Mit Hilfe einer einfachen Abschätzung kann gesehen werden, dass etwa 80% des injizierten Kohlenstoffs in einem Zylinder einer Länge von 300 mm in der Nähe der Düse deponiert wird [38]: Das Depositionsvolumen in einem Abstand  $\Delta z = \pm 150 \text{ mm}$  von der Düse entfernt lässt sich abschätzen zu  $V = 2 \cdot 15 \text{ cm} \cdot (70 \text{ nm} + 220 \text{ nm}) / 2 \cdot \pi \cdot 230 \text{ mm} = 3,14 \cdot 10^5 \text{ nm} \cdot \text{cm}^2$ . Wird nun eine Kohlenstoffflächendichte von  $5 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$  für eine 1 nm dicke a-C:H-Schicht berücksichtigt, dann ergibt sich eine Gesamtanzahl an deponiertem Kohlenstoff von  $N_{dep} = 1,57 \cdot 10^{21}$ . Diese Anzahl ist mit der Anzahl an injizierten Kohlenstoffatomen zu vergleichen, die während einer Beschichtungszeit von 75 min bei einem Methanfluss von 1 sccm ins Plasma eingelassen wurde. Da die Anzahl an injizierten Kohlenstoffatomen somit  $N_{inj} = 2,03 \cdot 10^{21}$  betrug, ergibt sich, dass 77% des injizierten Kohlenstoffs direkt in der Nachbarschaft der Düse auf den Kacheln in a-C:H-Schichten deponiert wurde. Im Gegensatz dazu konnte im Argonplasma eine homogene Beschichtung der Kacheln über die gesamte Länge (mit einer Schichtdicke von 21 bis 25 nm) detektiert werden. Diese Tatsache weist auf eine globale Zersetzung von Methan im Argonplasma hin, wie bereits oben im Fall von kleinen Elektronendichten diskutiert wurde. Zur Erreichung einer lokalen Depositionsverteilung in Argon musste die Elektronendichte um einen Faktor 5 erhöht werden ( $n_e = 2,3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ). Aus der Literatur (z.B. [61]) ist bekannt, dass die Erosion durch atomaren Wasserstoff ein von der Wafertemperatur abhängiger Prozess ist, wohingegen die Deposition als weitgehend temperaturunabhängig angesehen werden kann. Diese Aussagen konnten anhand der Depositions- und Erosions-Experimente, die im Zuge der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, bestätigt werden. Die Abbildung 5.7 zeigt Untersuchungen zum Wachstumsverhalten von a-C:H-Schichten bei Einlass von 0,5 sccm  $\text{CH}_4$  bzw. ohne Einlass in ein Wasserstoffplasma mit  $\bar{n}_e = 1,8 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ,  $\bar{T}_e = 3,0 \text{ eV}$ , bei denen die Wafertemperatur variiert jedoch die Waferposition konstant gehalten wurde. Es ist leicht zu sehen, dass die Wachstumsraten mit Methaneinlass die gleiche Abhängigkeit von der Wafertemperatur aufweisen wie die Erosionsraten, die durch atomaren Wasserstoff ( $\text{H}^0$ ) verursacht werden. Bei Subtraktion (Nettodepositionsrate minus Erosionsrate) ergibt sich eine konstante tatsächliche Wachstumsrate von  $D_D = (0,90 \pm 0,04) \text{ nm/min}$ . Dies zeigt bereits, dass zwar die Erosion eine Temperaturabhängigkeit besitzt, jedoch die Deposi-

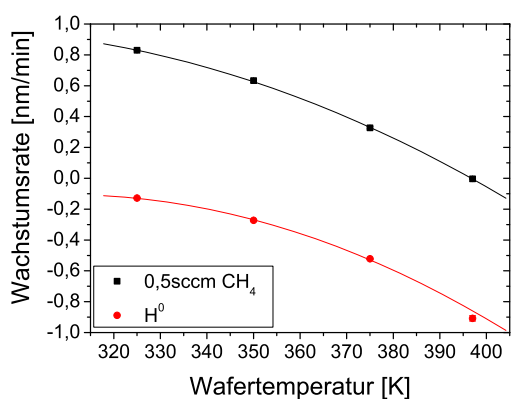
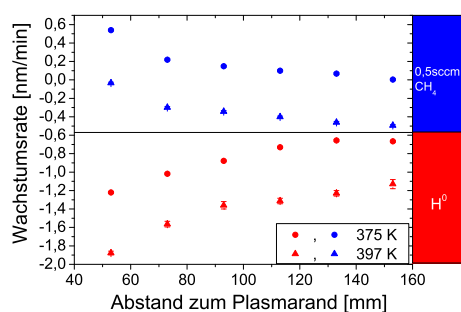
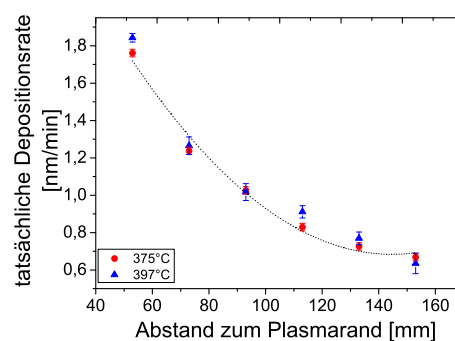


Abbildung 5.7: Untersuchung des Wachstumsverhaltens in Abhängigkeit von der Wafertemperatur bei konstantem Abstand des Wafers zum Plasmarand ( $x = 73$  mm). Experimentell wurden die Wachstumsraten mit und ohne Einlass von 0,5 sccm CH<sub>4</sub> in einem Wasserstoffplasma untersucht.

on nahezu unabhängig von der Temperatur des Wafers ist.



(a) Wachstumsraten.



(b) Tatsächliche Depositionsraten verursacht durch Kohlenwasserstoffradikale.

Abbildung 5.8: Experimentell ermittelte Wachstumsraten, die sich durch den Einlass von 0,5 sccm CH<sub>4</sub> und ohne Einlass durch das Vorhandensein von atomarem Wasserstoff (H<sup>0</sup>) in Abhängigkeit von der Wafertemperatur und vom Abstand zwischen Plasmarand und Waferposition einstellen. Die tatsächlichen Depositionsraten, die durch Kohlenwasserstoffradikale verursacht werden, ergaben sich durch Subtraktion der Wachstumsraten mit und ohne Einlass von Methan.

In der Abbildung 5.8 sind die Ergebnisse bei Einlass von 0,5 sccm Methan in ein Wasserstoffplasma mit  $\bar{n}_e = 2,4 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ,  $\bar{T}_e = 3,2 \text{ eV}$  für unterschiedliche Abstände des Wafers vom Plasmarand dargestellt.

Es kann gesehen werden, dass die tatsächlichen Depositionsraten (Abbildung 5.8b), die durch haftende Kohlenwasserstoffradikale verursacht wurden, für beide Wafertemperaturen gleich sind und die gleiche Abhängigkeit vom Abstand des Wafers zum Plasmarand besitzen. Wird die Tatsache berücksichtigt, dass das Strahlprofil der Düse kegelförmig ist, kann das sich einstellende

Depositionsverhalten bei Veränderung des Abstandes zum Plasmarand und somit auch zur festen Position der Düse (Punktquelle) erklärt werden. Mit steigendem Abstand ( $x$ ) kommt es zu einem Verdünnungseffekt des injizierten Methanstrahl (siehe Abschnitt 4.3.5), der eine  $1/x^2$ -Abhängigkeit zeigt. Diese Abhängigkeit kann anhand der in der Abbildung 5.8b eingezeichneten gestrichelten Linie nachvollzogen werden, da diese auf einer theoretischen Anpassung mit  $y \propto 1/x^2$  beruht.

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen eine weitgehende Temperaturunabhängigkeit der Deposition und die starke Abhängigkeit der Erosion von der Wafertemperatur. Bereits bei einer Temperaturerhöhung von nur 20 K (siehe Abbildung 5.8a) kommt es je nach Abstand zum Plasmarand zu einer Erhöhung der Erosionsraten um 50-80%. An dieser Stelle sei erneut darauf hingewiesen, dass bei allen hier vorgestellten Experimenten bei der Wahl der Waferposition darauf geachtet wurde, dass es zwischen Wafer und den geladenen Plasmateilchen keine direkte Wechselwirkung gab und die gezeigte Abhängigkeit der Erosionsrate von der Waferposition ausschließlich durch atomaren Wasserstoff verursacht wurde. Die physikalische Zerstäubung durch geladene Teilchen kann demnach ausgeschlossen werden. Die Verstärkung der Erosion durch atomaren Wasserstoff bei Verringerung des Abstands zwischen Wafer und Plasmarand kann hierbei verschiedene Ursachen haben. Es ist auf der einen Seite denkbar, dass die atomare Wasserstoffdichte (bei konstanter thermischer Geschwindigkeit der Teilchen) mit steigendem Abstand sinkt (ähnlich zum Verdünnungseffekt des Methanstrahls nur mit einer Fadenquelle für die Bildung von  $H^0$  entlang der Plasmasäule). Auf der anderen Seite könnte auch die Verringerung der thermischen Geschwindigkeit der Wasserstoffatome (bei konstanter atomare Wasserstoffdichte) mit größer werdendem Abstand zum Plasmarand den Verlauf der Erosionsraten erklären. Beide Möglichkeiten stellen eine Veränderung der atomaren Flussdichte  $\phi_{H^0}$  dar, denn diese ist durch die atomare Dichte  $n_{H^0}$  und die thermische Geschwindigkeit der Teilchen  $v_{th}$  gegeben:

$$\phi_{H^0} = n_{H^0} \cdot v_{th}. \quad (5.1)$$

Welcher der beiden vorgestellten Ursachen tatsächlich vorliegt oder ob ein ganz anderer Effekt betrachtet werden muss, soll anhand der Bestimmung der atomaren Wasserstoffflussdichte bzw. der atomaren Wasserstoffdichte mit Hilfe zweier Diagnostiken in den nächsten Abschnitten untersucht werden. Die dort erläuterten Betrachtungen sind jedoch nur nachvollziehbar, wenn die einzelnen bei der chemischen Erosion von a-C:H-Schichten ablaufenden Prozesse und deren Abhängigkeit von bestimmten Parametern (Wafertemperatur,  $H^0$ -Flussdichte, ...) verstanden sind. Ein Schritt in diese Richtung liefert der im folgenden Abschnitt gezeigte so genannte Küssers-Kreislauf.

## 5.2 H<sup>0</sup>-Erosionsmechanismus

Im Jahre 1995 präsentierte J. Küppers [88] eine detaillierte Modellstudie im Hinblick auf die grundlegenden Reaktionskanäle der chemischen Erosion von a-C:H-Schichten durch atomaren Wasserstoff. Der nach ihm benannte „Küppers-Kreislauf“ förderte nun das Verständnis der H<sup>0</sup>/Kohlenstoff-Oberflächenchemie und basiert auf Messungen mit AES (Auger-Elektronen-Spektroskopie), HREEL (hochauflösende Elektronenenergieverlust-Spektroskopie) und Molekularstrahl-Experimenten von E. Vietzke [152]. Der in der Abbildung 5.9 dargestellte Reaktionskreislauf veranschaulicht im Einzelnen, warum a-C:H-Schichten durch Stöße mit H<sup>0</sup> bei Temperaturen unter und über 500 K erodieren und warum die Schichtoberflächen durch H<sup>0</sup>-Stöße einer Hybridisierung unterliegen [88].

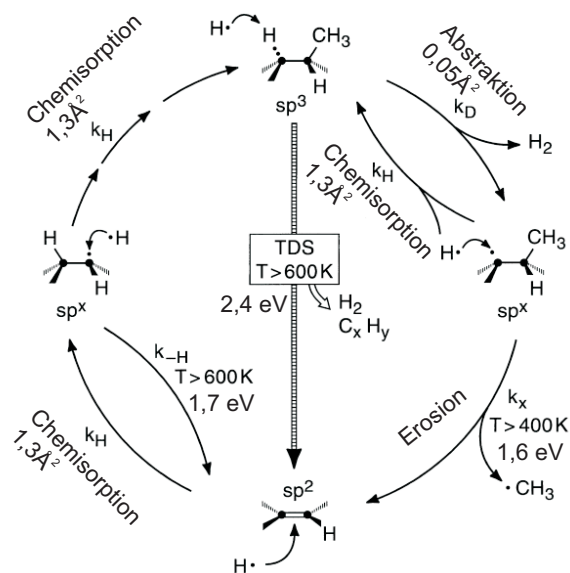


Abbildung 5.9: Küppers-Reaktionsmodell für die chemische Erosion von a-C:H-Schichten durch atomaren Wasserstoff H<sup>0</sup> (ähnlich zu [88, 61]). Eingezeichnet sind die Prozesse der Chemisorption und die Wirkungsquerschnitte  $k_i$  bzw. Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionen wurden mit angegeben.

Ausgangspunkt für die Beschreibung der chemischen Erosion durch H<sup>0</sup> ist ein sp<sup>2</sup>-Zustand (siehe Abschnitt 5.1.1) im C:H-Netzwerk (unten in der Abbildung 5.9). Dieser Zustand wird durch die Chemisorption eines Wasserstoffatoms in einen radikalischen Zwischenzustand sp<sup>x</sup> umgewandelt, da es beim Prozess der Chemisorption zu einer verstärkten chemischen Bindung des Adsorbates (H<sup>0</sup>) an einer ungesättigten sp<sup>2</sup>-Bindung kommt, bei der das Adsorbat und/oder die Oberflächenbindung chemisch verändert wird (links in

der Abbildung 5.9). Durch erneute Chemisorption eines weiteren Wasserstoffatoms geht der ursprüngliche  $sp^2$ -Zustand in einen  $sp^3$ -Zustand über, wobei dieser mit einer Methyl-Gruppe ( $CH_3$ -Molekül) mit einem benachbarten  $H^0$  terminiert sein kann (oben in der Abbildung 5.9). Stößt ein drittes einfallendes Wasserstoffatom mit einem derartigen Zustand zusammen, dann kann es durch Abstraktion eines gebundenen  $H^0$  zur Desorption (Vorgang, bei dem Atome oder Moleküle die Oberfläche eines Festkörpers verlassen) eines Wasserstoffmoleküls ( $H_2$ ) von der Oberfläche kommen. Hierbei ist der Wirkungsquerschnitt für den Prozess der Desorption mit  $k_D$  gekennzeichnet. Der zwischenzeitlich gebildete  $sp^3$ -Zustand geht hierbei in den radikalen Zwischenzustand  $sp^x$  mit einer freien Bindung über, welcher durch Abspaltung eines Methylradikals (Wirkungsquerschnitt  $k_x$ ) in den ursprünglichen  $sp^2$ -Zustand relaxieren oder durch erneute Chemisorption eines  $H^0$  in den  $sp^3$ -Zustand zurückreagieren kann. Der Abspaltungsprozess der Methyl-Gruppe aus dem C:H-Netzwerk ist der eigentliche Erosionsschritt, der erst bei Temperaturen über 400 K dominiert, da die Aktivierungsenergie dieses thermisch aktivierten Prozesses bei 1,6 eV liegt. Die beschriebenen Relaxations- und Abspaltungsreaktionen wirken einander entgegen und somit ist der Erosionsprozess abhängig von der Flussdichte des atomaren Wasserstoffs.

Oberhalb von ca. 600 K existieren noch zwei weitere Zerfallskanäle, die den Aufhydrierungskreis vom  $sp^2$ - zum  $sp^3$ -Zustand verhindern [32]. Zum einen kann eine thermisch aktivierte  $H^0$ -Abspaltung mit einer Aktivierungsenergie von 1,7 eV (Wirkungsquerschnitt  $k_H$ ) aus dem ersten Zwischenzustand (unten links in der Abbildung 5.9) direkt wieder zum Ausgangszustand ( $sp^2$ ) führen. Auf der anderen Seite kann durch eine thermische Zersetzung (mittlerer Pfeil in der Abbildung 5.9) der  $sp^3$ -Zustand direkt in den  $sp^2$ -Zustand zerfallen (ermittelt durch TDS: thermische Desorptionsspektroskopie). Hierbei handelt es sich nicht um eine stationäre Erosion, da sie nur bei Vorhandensein von  $H^0$  im Material abläuft, wobei es dann so lange zu einer Desorption von  $H_2$  und  $C_xH_y$ -Gruppen kommt, bis aller Wasserstoff desorbiert wurde [61]. Beide Zerfallskanäle zusammen führen zu einem Rückgang der chemischen Erosion mit steigender Temperatur, so dass sich für die chemische Erosion durch atomaren Wasserstoff ein Maximum der Erosionsausbeute bei  $T_{max}$  von ca. 650 - 730 K ergibt [127].

### 5.3 $H^0$ -Erosionsmethode

Die Bestimmung der atomaren Wasserstoffflussdichte bzw. der Teilchenzahldichte kann auf verschiedenen Wegen (z.B. Zwei-Photonen-Spektroskopie [137], laserinduzierte Fluoreszenz [12], ...) erfolgen, jedoch hat jede Metho-

de ihre Problematiken und ist nicht unbedingt für eine radiale Untersuchung (d.h. Variation des Abstandes zwischen Plasma und Untersuchungsort) geeignet.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Messmethoden angewendet, die auf zwei unterschiedlichen Grundlagen basieren. Bei der Vakuum-Ultraviolet-Absorptionsspektroskopie wird die atomare **Wasserstoffdichte** direkt gemessen (Abschnitt 5.4). Hingegen bei der so genannten „H<sup>0</sup>-Erosionsmethode“ [134] wird die Wirkung unterschiedlicher atomarer **Wasserstoffflussdichten** anhand experimentell bestimmbarer Erosionsraten detektiert. Durch einfache Überlegungen ist es möglich allein anhand von Messungen der Schichtdickenänderungen, die bei der chemischen Erosion von a-C:H-Schichten durch atomaren Wasserstoff verursacht werden, die atomare Wasserstoffflussdichte zu bestimmen. Die Bestimmung von Erosionsraten ist technisch relativ einfach umzusetzen und der benötigte experimentelle Aufbau ist in jede Anlage einbaubar und gegebenenfalls anpassungsfähig. Die Vorgehensweise und die theoretischen Grundlagen werden im Folgenden näher betrachtet.

### 5.3.1 Theoretische Grundlagen

In experimentellen Untersuchungen zur chemischen Erosion von a-C:H-Schichten durch atomaren Wasserstoff zeigte sich, dass diese von der Oberflächentemperatur  $T_W$ , den einfallenden Teilchenflussdichten auf diese Oberflächen  $\phi$ , der Teilchenenergie  $E$  und dem Oberflächenzustand (Anzahl an sp<sup>3</sup>- und sp<sup>2</sup>-Zuständen) des Materials abhängig ist [121, 122]. Hierbei bestimmen drei wesentliche Prozesse die chemische Erosion von Kohlenwasserstoffschichten durch Beschuss mit niederenergetischen Wasserstoffatomen:

1. Die Reaktion von thermalisierten Atomen an freien Oberflächenbindungen führt (wie bereits beim Küppers-Kreislauf beschrieben wurde) zur Desorption von Kohlenwasserstoffradikalen. Dieser Effekt ist unabhängig vom Wasserstoffisotop, aber zeigt eine Abhängigkeit vom atomaren Fluss (siehe Abschnitt 5.2).
2. Die thermische Reaktion wird durch „Strahlungsschäden“ verstärkt, was freie Bindungen für die Wasserstoffanlagerung zur Folge hat. Die an der Oberfläche entstehenden Defekte werden hierbei durch kinetischen Energietransfer von den stoßenden Teilchen an die Oberflächenatome hervorgerufen. Dieser Prozess ist abhängig vom Wasserstoffisotop, da die übertragende Energie abhängig vom Massenverhältnis zwischen Stoßteilchen und Oberflächenatom ist. Je nach Energie des einfallen-

den Teilchens und Oberflächenzustand werden mehr oder weniger freie Bindungen erzeugt.

3. Bei niedrigen Oberflächentemperaturen sind alle freien Bindungen im Wesentlichen hydriert. Mit steigender Oberflächentemperatur wird dieser Zustand verändert, so dass die Bindungsenergie an der Oberfläche herabgesetzt wird. Die Bindungsenergie liegt bei der Temperatur der maximalen Erosion ( $T_{max}$  siehe Abschnitt 5.2) ca. bei  $\approx 1$  eV [122].

Unter Berücksichtigung aller Faktoren ist die chemische Erosionsausbeute  $Y$  (Anzahl an Kohlenstoffatome pro einfallendem  $H^0$ ) demnach eine Funktion von  $\phi_{H^0,D^0}$ ,  $T_W$  und  $E$  und ergibt sich aus der zeitlichen Änderung der Kohlenstoffdichte  $n_C$  (d.h. Änderung der Schichtdicke) und dem atomaren Wasserstoffflussdichte  $\phi_{H^0,D^0}$  [101]:

$$Y(\phi_{H^0,D^0}, T_W, E) = \frac{\frac{dn_C}{dt}}{\phi_{H^0,D^0}}. \quad (5.2)$$

Die zeitliche Änderung der Kohlenstoffoberflächenkonzentration ergibt sich aus der Kohlenstoffdichte in der Schicht und der Erosionsrate  $D_E$ , die durch eine bestimmte Wasserstoffflussdichte verursacht wird.

$$\frac{dn_C}{dt} = n_C \cdot D_E \quad (5.3)$$

Für die Erosionsausbeute lässt sich demnach folgende Beziehung zusammenfassen:

$$Y(\phi_{H^0,D^0}, T_W, E) = \frac{n_C \cdot D_E}{\phi_{H^0,D^0}}, \quad (5.4)$$

Die Gleichung 5.4 zeigt, dass es bei Kenntnis der Erosionsausbeute für die entsprechende Wafertemperatur möglich ist, die atomare Wasserstoffflussdichte direkt aus der experimentell ermittelten Erosionsrate, die durch diesen verursacht wird, zu ermitteln.

Da bisher keine Erosionsausbeuten oder ein analytischer Ausdruck für diese für Auftreffenergien  $E$  der Wasserstoffatome zwischen 0,1 und 10 eV existieren, muss auf experimentelle Daten hierfür bei vergleichbaren Flussdichten zurückgegriffen werden. Z.B. erfolgten Messungen zu diesem Problem an einer im Rahmen der Doktorarbeit von T. Schwarz-Selinger [131] entwickelten Quelle für atomaren Wasserstoff oder Deuterium. Zur Quantifizierung der atomaren Wasserstoffflussdichte dieser Quelle wurde die Erosionsrate  $D_E$  einer harten a-C:H-Schicht ( $n = 2, 17$  und  $k = 0, 13$ ) bei einer Wafertemperatur von 650 K durch den in der Quelle produzierten atomaren  $H^0$ - bzw.



$D^0$ -Fluss bestimmt, da wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt wurde, die chemische Erosion ein thermisch aktivierter Prozess ist. Bei dieser Temperatur ist die von der Flussdichte abhängige chemische Erosion von a-C:H-Schichten durch  $H^0$ - bzw.  $D^0$  für eine Flussdichte von  $\approx 10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  auf ihrem Maximum. Die absolute Flussdichte an atomarem Wasserstoff  $\phi_{D^0, H^0}$  wurde zunächst mit Hilfe von Massenspektrometernmessungen ermittelt, um eine erste Quantifizierung vorzunehmen. Zur Bestimmung der Erosionsausbeute  $Y$  wurde der in der Gleichung 5.4 dargestellte Ausdruck verwendet. Die Bestimmung der Kohlenstoffdichte  $n_C$  kann auf unterschiedlichen Wegen (z.B. PES: Photoelektronenspektroskopie [134]) erfolgen. In einer früheren Arbeit [130], in der a-C:H-Schichten mit stark variierendem Wasserstoffgehalt mittels Plasmadeposition abgeschieden und anschließend charakterisiert wurden, hat sich eine Korrelation zwischen dem komplexen Brechungsindex ( $\tilde{n} = n - ik$ , siehe Abschnitt 2.4) und der Kohlenstoffdichte der untersuchten Schichten herausgestellt. Der Zusammenhang zwischen Kohlenstoffdichte  $n_C$  und dem Realteil  $n$  des komplexen Brechungsindex lässt sich demnach näherungsweise durch

$$n_C(n) = 10 \cdot \ln(1,85 \cdot n - 1,35) \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} \quad (5.5)$$

beschreiben [51].

Anhand der Gleichungen 5.4 und 5.5 konnte in der ursprünglichen Veröffentlichung die Erosionsausbeute aufgrund der Kenntnis der Erosionsrate und der mit Hilfe der Massenspektrometrie bestimmten atomaren Wasserstoffflussdichte bei einer Wafertemperatur von  $T_W = 650 \text{ K}$  zu  $(2 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$  bestimmt werden.

Die beschriebene Methode wurde für eine erste Abschätzung der atomaren Wasserstoffflussdichte in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Plasma und zu untersuchender Schicht angewendet und wird im Folgenden ausführlich diskutiert.

### 5.3.2 Experimentelles und Ergebnisse

Im vorherigen Abschnitt wurde die Notwendigkeit der Kenntnis der Erosionsausbeute  $Y$  für die bei den Experimenten eingestellte Wafertemperatur zur Bestimmung der atomaren Wasserstoffflussdichte gezeigt. Die benötigten Erosionsausbeuten wurden nicht im Zuge der Experimente der vorliegenden Arbeit bestimmt, sondern es wurde auf experimentell bestimmte Erosionsausbeuten (bei vergleichbaren atomaren Wasserstoffflussdichten) von M. Schlüter [127] und E. Vietzke [152] zurückgegriffen.

Die Abbildung 5.10 zeigt die Ergebnisse zu den entsprechenden temperatur-

abhängigen Erosionsmessungen von (harten) a-C:H-Schichten durch atomaren Wasserstoff (Energie der Atome ist nicht bekannt), die mit Hilfe von Teilchenstrahlexperimenten im Falle von ersterem bzw. durch massenspektrometrische Untersuchungen durch E. Vietzke ermittelt werden konnten. Die Messpunkte für die beiden angesprochenen Untersuchungen bestätigen die Existenz eines Maximums der Erosionsausbeute bei  $T_{max} \approx (650 - 730)$  K, welches bereits im Abschnitt 5.2 angesprochen wurde. Es ist weiterhin zu sehen, dass die chemische Erosion bei Temperaturen unterhalb von ca. 400 K stark abnimmt, wobei dieser Effekt sich stärker bei den Messungen von M. Schlüter zeigt. Dies kann daran liegen, dass diese Experimente mit Wasserstoffflussdichten von  $\phi_{D^0, H^0} < 1 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  und bei E. Vietzke mit  $\phi_{D^0, H^0} \geq 1 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  durchgeführt wurden. In jedem Fall konnte kein Unterschied zwischen der Erosionsausbeute für Deuterium- bzw. Wasserstoffatome nachgewiesen werden, da es keinen Isotopeneffekt für diesen Schritt der chemischen Erosion gibt [134].

Für die Experimente der vorliegenden Arbeit zur Untersuchung einer radialen atomaren Wasserstoffflussdichte, d.h. Bestimmung von  $\phi_{D^0, H^0}$  abhängig vom Abstand zwischen Beobachtungsort und Plasmasäule, wurde der in der Abbildung 5.2 dargestellte Versuchsaufbau verwendet. Da es nur um das Erosionsverhalten von a-C:H-Schichten ging, erfolgte bei den Messungen keine Kohlenwasserstoffinjektion. Aufgrund der hohen Erosionsrate bei Wafertemperaturen von  $T_W = 650$  K (bedingt durch das Maximum der chemischen Erosion), die eine genaue Messung der sich einstellenden Raten bei hohen Wasserstoffflussdichten, welche für hohe Elektronendichten zu erwarten sind, erschweren, fanden alle Untersuchungen bei Wafertemperaturen von  $T_W \approx 375$  K statt. Aus der Abbildung 5.10 ergibt sich somit eine Erosionsausbeute von  $Y_{375\text{K}}(\text{Schlüter}) = (7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ C/H}^0$  bzw.  $Y_{375\text{K}}(\text{Vietzke}) = (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ C/H}^0$ .

Durch eine Variation der Elektronendichte des Plasmas durch Erhöhung des Entladungsstromes wird der Dissoziationsgrad des Plasmas erhöht, das eine größere atomare Wasserstoffdichte zur Folge hat und sich somit auch in  $\phi_{D^0, H^0}$  widerspiegeln müsste. Da bei den Untersuchungen ausschließlich die Erosionsrate in verschiedenen Abständen zum Plasma detektiert werden musste, konnte diese Annahme eingehend studiert werden.

Die Abbildung 5.11 zeigt exemplarisch die experimentell ermittelten Erosionsraten, die in einem Deuteriumplasma mit einer mittleren Elektronendichte von  $\bar{n}_e = 3,7 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und einer mittleren Elektronentemperatur von  $\bar{T}_e = 5,7 \text{ eV}$  in unterschiedlichem Abstand zwischen Plasmarand (Plasmaradius  $\approx 40$  mm) und Wafer, der mit einer harten a-C:H-Schicht ( $n = 2,18$ ;  $k = 0,095$ ) beschichtet war, detektiert wurden. Anhand der Gleichung 5.5

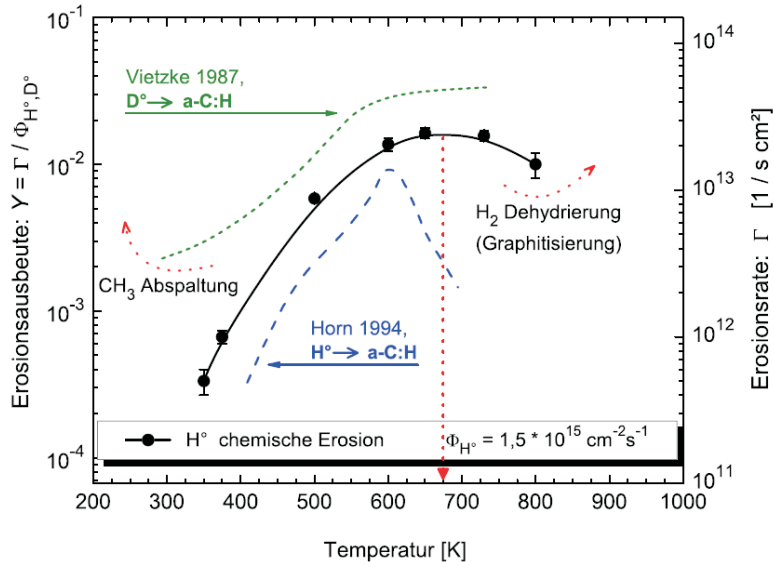


Abbildung 5.10: Logarithmische Darstellung der Erosionsausbeute bzw. -rate der chemischen Erosion von amorphen Kohlenwasserstoffschichten durch  $H^0$  bzw.  $D^0$  in Abhängigkeit von der Wafertemperatur [127]. Eingezeichnet sind nicht nur experimentelle Daten, die im Zuge der Arbeit von M. Schlüter [127] gemessen wurden, sondern auch Messpunkte, die sich aus Erosionsmessungen mittels Massenspektrometrie von E. Vietzke [152] und Auger-Elektronen-Spektroskopie von A. Horn [53] ergeben haben.

konnte eine Kohlenstoffdichte für diese Schicht von  $n_C = (9,9 \pm 0,9) \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$  bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der oben für eine Wafertemperatur von  $T_W \approx 375 \text{ K}$  aus der Abbildung 5.10 abgelesenen Erosionsausbeuten, waren die in der Abbildung 5.11 dargestellten atomaren Deuteriumflussdichten  $\phi_{D^0}$  berechenbar. Die atomaren  $D^0$ -Flussdichten wurden sowohl mit Hilfe der durch M. Schlüter als auch mit der von E. Vietzke ermittelten Erosionsausbeute bestimmt, wobei die eingezeichneten Linien erstmal nur der Orientierung dienen. Der Verlauf von  $\phi_{D^0}$  in Abhängigkeit vom Abstand zum Plasmarand zeigt in beiden Fällen das gleiche Verhalten. Die absoluten Dichten unterscheiden sich jedoch wie anhand der Gleichung 5.4 zu erwarten war um einen Faktor

$$F = \frac{\phi_{D^0}(\text{Schlüter})}{\phi_{D^0}(\text{Vietzke})} = \frac{Y(\text{Vietzke})}{Y(\text{Schlüter})} = \frac{(3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}}{(7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}} = 5.$$

Welche absoluten Flussdichten an dieser Stelle den wahren Wert wiedergeben, kann nur auf der Grundlage dieser Experimente nicht eindeutig gesagt werden, da wie bereits oben erwähnt wurde, für die Erosionsausbeute experimentell [152, 127] unterschiedliche Werte für Neutralteilchenflussdichten

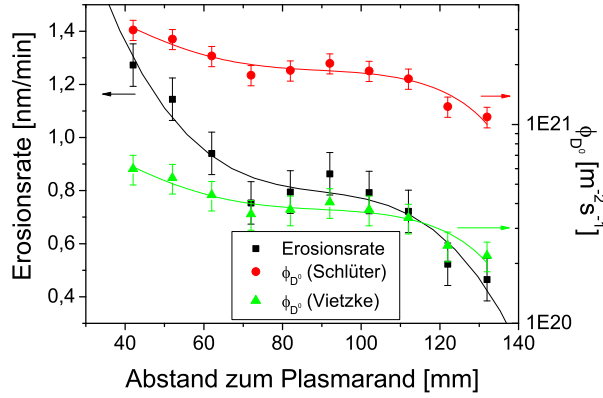
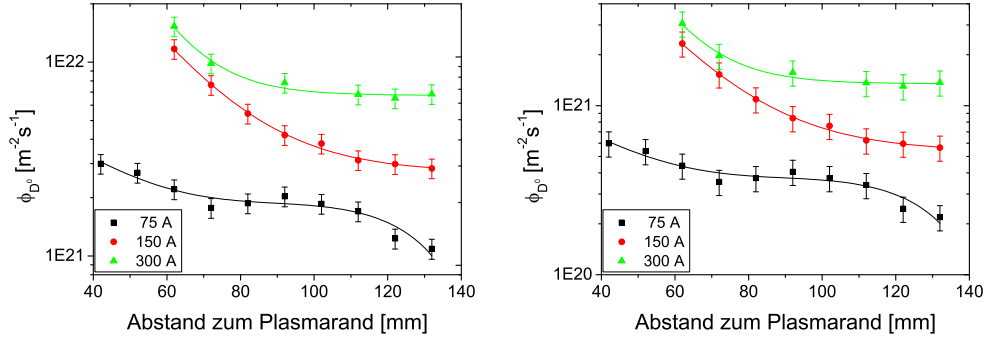


Abbildung 5.11: Experimentell ermittelte Erosionsraten und die mit Hilfe der Gleichung 5.4 daraus berechneten atomaren Deuteriumflussdichten für eine Wafertemperatur von  $T_W \approx 375$  K als Funktion des Abstandes zum Plasmarand. Die atomaren  $D^0$ -Flussdichten wurden sowohl mit Hilfe der durch M. Schlüter als auch mit der von E. Vietzke ermittelten Erosionsausbeute bestimmt.

$\phi_{D^0, H^0} < 1 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  und  $\phi_{D^0, H^0} \geq 1 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  ermittelt wurden. Liegt z.B. eine größere Flussdichte ( $\phi_{D^0, H^0} \approx 1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) an atomarem Deuterium bzw. Wasserstoff vor, dann ist davon auszugehen, dass experimentell eine erhöhte Erosionsrate messbar ist. Mit Hilfe der Daten für die Erosionsausbeute von M. Schlüter könnten in diesem Fall die Dichten nicht richtig berechnet werden, da aufgrund einer hohen Erosionsrate und einer zu kleinen Erosionsausbeute die Flussdichten überschätzt (also zu groß) werden würden. Eine eindeutige Aussage über die Richtigkeit der Ergebnisse kann demnach nur anhand weiterer Experimente mit Hilfe einer anderen Diagnostik getroffen werden (siehe Abschnitt 5.4).

Die beobachteten Flussdichten bzw. die damit zusammenhängenden atomaren Wasserstoffdichten entstehen durch Dissoziation des Einlassgases ( $H_2$  bzw.  $D_2$ ), durch Rekombination von  $H^+$  bzw.  $D^+$  und durch Ladungsaustauschprozesse in der Anlage. Für ein  $H_2$ -Standardplasma mit  $n_{e, max} = 7 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und  $T_{e, max} = 11 \text{ eV}$  liegt die Dissoziationslänge, d.h. die mittlere freie Weglänge für die Dissoziation eines Wasserstoffmoleküls zu einem Wasserstoffatom, im Plasmabereich bei  $\lambda_{diss} = 0,16 \text{ m}$  [159]. Die Moleküle werden demnach innerhalb weniger Plasmadurchgänge dissoziiert und können am Erosionsprozess an den Wänden bzw. auf Untersuchungswafer teilnehmen. Die mittlere freie Weglänge (siehe Gleichung 4.22) ist  $v_{therm}/(n_e \cdot \langle \sigma u \rangle_{Diss})$  ( $n_e$ : Elektronendichte und  $\langle \sigma u \rangle_{Diss}$ : Dissoziationsratenkoeffizient). Mit steigender Elektronendichte (bei  $v_{therm} = \text{konst.}$ ) müsste sich demnach eine verkürzte Dissoziationslänge ergeben und die Bildung an atomarem Wasserstoff sollte steigen [137]. Dieser Sachverhalt wurde anhand der Variation der Plasmaparameter im Hinblick auf die sich einstellenden Erosionsraten in Abhän-

gigkeit vom Abstand des Wafers zur optischen Achse näher untersucht und die Ergebnisse sind in der Abbildung 5.12 zusammengefasst.



(a) Mit  $Y_{375\text{K}}(\text{Schlüter}) = (7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ C/H}^0$  (b) Mit  $Y_{375\text{K}}(\text{Vietzke}) = (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ C/H}^0$ .

Abbildung 5.12: Atomare Deuteriumflüsse als Funktion vom Abstand zum Plasmarand und vom Entladungsstrom berechnet mit Hilfe unterschiedlicher Erosionsausbeuten für eine Wafertemperatur von  $T_W \approx 375 \text{ K}$ . Die angegebenen Entladungsströme  $I_{dis}$  stehen stellvertretend für die sich unter diesen Bedingungen einstellenden Plasmaparametern:  $75\text{A} \hat{=} \bar{n}_e = 3,7 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und  $\bar{T}_e = 5,7 \text{ eV}$ ;  $150\text{A} \hat{=} \bar{n}_e = 4,6 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und  $\bar{T}_e = 6,6 \text{ eV}$ ;  $300\text{A} \hat{=} \bar{n}_e = 6,9 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und  $\bar{T}_e = 6,5 \text{ eV}$ .

Die vorliegenden Untersuchungen erfolgten ebenfalls an einer harten a-C:H-Schicht bei einer Wafertemperatur von  $T_W \approx 375 \text{ K}$  und die atomaren Deuteriumflüsse wurden wieder auf der Grundlage der Daten von M. Schlüter und E. Vietzke getrennt voneinander berechnet.

Im Gegensatz zu den Messungen bei einem Entladungsstrom von  $I_{dis} = 75 \text{ A}$  ( $\hat{=} \bar{n}_e = 3,7 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und  $\bar{T}_e = 5,7 \text{ eV}$ ) zeigen die Flussdichten bei  $150\text{A}$  ( $\hat{=} \bar{n}_e = 4,6 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und  $\bar{T}_e = 6,6 \text{ eV}$ ) und  $300\text{A}$  ( $\hat{=} \bar{n}_e = 6,9 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und  $\bar{T}_e = 6,5 \text{ eV}$ ) einen exponentiellen Abfall mit steigendem Abstand zum Plasma. Die Abfalllängen betragen hierbei  $2 \text{ cm}$  (bei  $I_{dis} = 150\text{A}$ ) bzw.  $1,2 \text{ cm}$ . Diese Längen stimmen gut mit den Abfalllängen der Elektronendichte im Außenbereich überein (bei  $200\text{A}$  liegt die Abfalllänge bei  $2\text{-}3 \text{ cm}$  [159]), die ebenfalls eine exponentielle Abhängigkeit vom Abstand zur sichtbaren Plasmasäule zeigt. Die atomaren Deuteriumflussdichten bei hohen Entladungsströmen und somit höheren Elektronendichten spiegeln demnach den entsprechenden Elektronendichteverlauf wider. Ausführliche theoretische Überlegungen zum Profil der Plasmaparameter ( $n_e$  und  $T_e$ ) sind in [159, 157] dargestellt.

Der Dichteverlauf bei niedrigem Entladungsstrom ( $I_{dis} = 75\text{A}$ ) als Funktion des Abstandes entspricht eher einem Polynom 3. Ordnung, dessen theoretische Grundlage bisher nicht vollständig verstanden ist. Das Elektronen-

dichteprofil bei diesen Bedingungen zeigt im Außenbereich der sichtbaren Plasmasäule keine eindeutige exponentielle Abhängigkeit vom Abstand. Dies könnte der Grund sein, weshalb auch für die atomare Deuteriumflussdichte keine derartige Abhängigkeit nachgewiesen werden kann.

Die bisherigen experimentellen Untersuchungen erfolgten immer anhand des Erosionsverhaltens einer harten a-C:H-Schicht. Zur Überprüfung der Anwendbarkeit der Gleichung 5.4 auch auf weiche (wasserstoffreiche) amorphe Kohlenwasserstoffschichten wurde der in der Abbildung 5.13 dargestellte Versuchsaufbau konzipiert und verwendet. Hierbei wurde auf die beheizbare Kupferplatte (siehe Abbildung 5.2) eine harte a-C:H-Schicht ( $n = 2,21$  und  $k = 0,08$ ) und ein sauberer Siliziumwafer montiert.

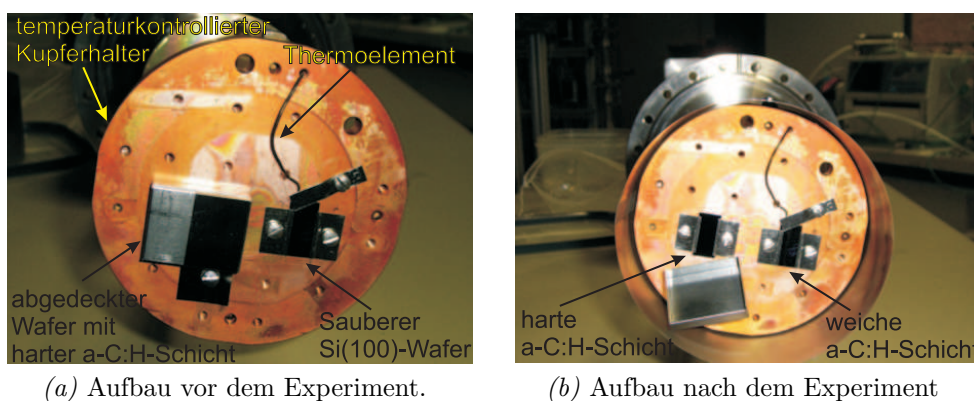


Abbildung 5.13: Experimenteller Aufbau für die gleichzeitigen Untersuchungen des Erosionsverhaltens einer harten und einer frisch gewachsenen weichen a-C:H-Schicht.

Damit das Erosionsverhalten einer weichen und einer mit einer harten Schicht vorbeschichteten Probe gleichzeitig unter exakt den gleichen Plasmabedingungen untersucht werden konnte, wurde die harte Schicht zunächst mit Hilfe einer „Deckelkonstruktion“ abgedeckt. Auf den sauberen Wafer ist dann unter Plasmabedingungen durch zusätzlichen Einlass von Methan durch die Düse eine weiche a-C:H-Schicht ( $n = 1,57 - 1,6$  und  $k = 0$ ) deponiert worden, wobei durch die Abdeckung der harten Schicht, diese zum Zeitpunkt der Deposition völlig geschützt war. Zur Untersuchung des Erosionsverhaltens beider Schichten wurde der Manipulator an eine feste Position gefahren ( $x = 152\text{mm}$  (Abstand zur optischen Achse)). Die Erosion wurde dann mit Hilfe der Weißlicht-Reflektometrie, welche durch ihren kompakten Aufbau mit Hilfe eines elektronisch gesteuerten Schrittmotors in festen zeitlichen Abständen auf die unterschiedlichen Wafer justiert werden konnte, detektiert. Die experimentellen Ergebnisse zur Bestimmung von  $\phi_{H^0}$  in Wasserstoffplas-

men mit unterschiedlichen Plasmaparametern sind in Tabelle 5.1 für beide Schichttypen zusammengefasst.

Entladungsstrom [A]	weiche a-C:H-Schicht $n = 1,57 - 1,6$ und $k = 0$		harte a-C:H-Schicht $n = 2,21$ und $k = 0,08$	
	$D_E$ [nm/min]	$\phi_{H^0}$ [m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$D_E$ [nm/min]	$\phi_{H^0}$ [m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
50	-0,21	$(4,5 \pm 1,1) \cdot 10^{19}$	-0,11	$(5,8 \pm 1,1) \cdot 10^{19}$
150	-1,21	$(2,5 \pm 0,6) \cdot 10^{20}$	-0,58	$(3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{20}$
300	-1,97	$(4,5 \pm 1,1) \cdot 10^{20}$	-1,42	$(6,6 \pm 1,1) \cdot 10^{20}$

*Tabelle 5.1:* Erosionsraten für eine harte und eine weiche a-C:H-Schicht bei einer Wafertemperatur von  $T_W \approx 375$  K und die sich daraus ergebenden atomaren Wasserstoffdichten, welche mit Hilfe der Erosionsausbeute von E. Vietzke berechnet wurden. Die angegebenen Entladungsströme stehen stellvertretend für die sich unter diesen Bedingungen einstellenden Plasmaparametern: 50A  $\hat{=}$   $\bar{n}_e = 1,3 \cdot 10^{17}$  m<sup>-3</sup> und  $\bar{T}_e = 5,0$  eV; 150A  $\hat{=}$   $\bar{n}_e = 4,1 \cdot 10^{17}$  m<sup>-3</sup> und  $\bar{T}_e = 4,6$  eV; 300A  $\hat{=}$   $\bar{n}_e = 6,7 \cdot 10^{17}$  m<sup>-3</sup> und  $\bar{T}_e = 5,4$  eV.

Die angegebenen Fehler der berechneten atomaren Wasserstoffflussdichten wurden mit Hilfe des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes berechnet, wobei  $\Delta Y = 0,5 \cdot 10^{-3}$  C/H<sup>0</sup> (abgelesen aus der Abbildung 5.10),  $\Delta n_C = 9 \cdot 10^{27}$  m<sup>-3</sup> [134] und  $\Delta D_E = 0,01$  nm/min (abgeschätzt) betragen. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass im Bereich des Fehlerintervalls die berechneten Werte für  $\phi_{H^0}$  sowohl für die untersuchte weiche als auch für die harte Schicht gut übereinstimmen. Dieser Sachverhalt ist auch nicht weiter verwunderlich bei genauerer Betrachtung der Gleichung 5.4. Die Dichten der Schichten unterscheiden sich etwa um einen Faktor 2 (weiche Schichten: 0,8-1,6 g/cm<sup>3</sup>, harte Schichten: 1,6-2,4 g/cm<sup>3</sup> [130]) und die Erosionsraten für die hier betrachteten weichen Schichten ist aufgrund des hohen Wasserstoffgehaltes gegenüber den harten Schichten fast doppelt so hoch.

Die Messungen haben gezeigt, dass die Gleichung 5.4 sowohl für harte als auch für weiche a-C:H-Schichten anwendbar ist. Durch die einfache Bestimmung der Erosionsrate ist die Größe der atomaren Wasserstoffflussdichten berechenbar, wenn die Erosionsausbeute für die entsprechende Wafertemperatur als bekannt vorausgesetzt werden kann. Welche experimentell bestimmten Erosionsausbeuten für die vorliegende Arbeit eher der Realität entsprechen oder ob es unter den gegebenen experimentellen Bedingungen zu anderen Erosionsausbeuten kommt, soll anhand der in den nächsten Abschnitten beschriebenen Methode zur Bestimmung der atomaren Wasserstoffdichte, nämlich der VUV-Spektroskopie an der Lyman- $\alpha$ -Linie, vergleichend

untersucht werden.

## 5.4 Spektroskopische Experimente im VUV

Die Emissionsspektroskopie an atomaren Zuständen (z.B.  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  und  $H_\gamma$ ) im sichtbaren Spektralbereich ist im Außenbereich der sichtbaren Plasmasäule in der Untersuchungsanlage nicht möglich, da die Anzahl der angeregten Atome nur gering und somit die Intensität der entsprechenden Linien sehr klein ist [98]. Für die vorliegende Arbeit wurde davon ausgegangen, dass sich die meisten Atome außerhalb der sichtbaren Plasmasäule im Grundzustand befinden und diese dann mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie im vakuumultravioletten Spektralbereich detektierbar sind. In den folgenden Abschnitten werden die experimentelle Vorgehensweise und die Ergebnisse der VUV-Absorptionsspektroskopie an Deuteriumatomen ausführlich diskutiert, wobei auf die theoretischen Grundlagen aus Abschnitt 2.3.3 zurückgegriffen wird.

### 5.4.1 Experimenteller Aufbau

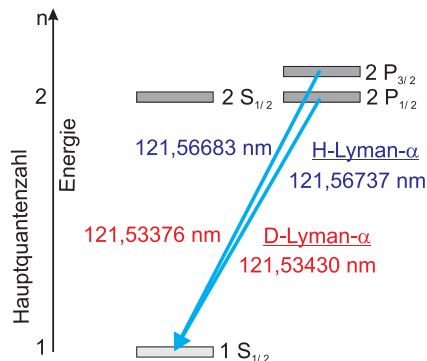


Abbildung 5.14: H- und D-Dipolübergänge mit Feinstrukturaufspaltung (2P-Niveau) [12].

Die Bestimmung der atomaren Wasserstoffdichte im VUV beruht auf dem Prinzip der Absorption der Lyman- $\alpha$ -Strahlung einer Lichtquelle. Die Abbildung 5.14 zeigt die Wasserstoff- und Deuterium-Dipolübergänge mit Feinstrukturaufspaltung für die Lyman- $\alpha$ -Übergänge.

Eine Trennung der Dipolübergänge ist aufgrund des Auflösungsvermögens der meisten Spektrometer nicht möglich. Aus diesem Grund werden in allen weiteren Rechnungen und Darstellungen die gewichteten mittleren Wellenlängen für die Übergänge verwendet.

Wasserstoff:  $\bar{\lambda}_{H^0} = 121,56701 \text{ nm}$

Deuterium:  $\bar{\lambda}_{D^0} = 121,53393 \text{ nm}$



Da der Isotopenabstand nur 33,08 pm beträgt, ist eine Trennung der Lyman- $\alpha$ -Linien der beiden Wasserstoffisotope (H und D) demnach ausschließlich mit einem sehr hochauflösenden Spektrometer möglich.

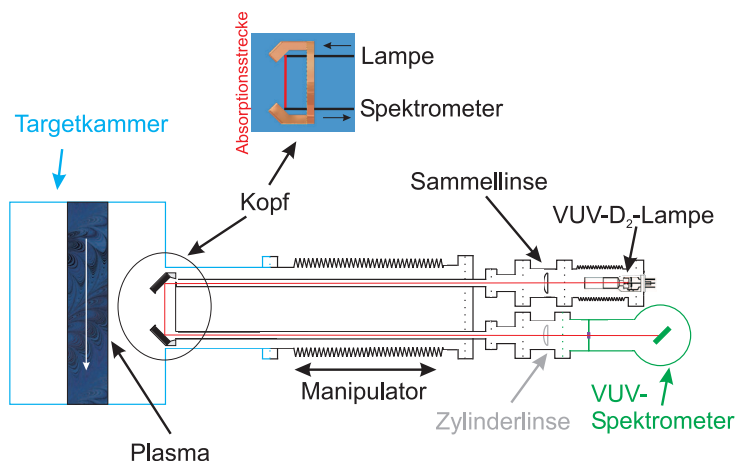


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die VUV-Spektroskopie.

Der schematische Aufbau des Experimentes zur Bestimmung der atomaren Wasserstoffdichte als Funktion des Abstandes zur optischen Achse (bzw. zur sichtbaren Plasmasäule) ist in der Abbildung 5.15 dargestellt. Das Licht einer VUV-D<sub>2</sub>-Lampe wird mit Hilfe einer MgF<sub>2</sub>-Sammellinse, die sich im Abstand ihrer Brennweite zur Lampe befindet, parallelisiert. Der parallele Strahl wird durch ein Edelstahlrohr auf einen Aluminium-Spiegel gelenkt, wo er dann auf einen zweiten Spiegel reflektiert und anschließend erneut in ein Edelstahlrohr (Durchmesser > Lichtfleckdurchmesser) eingekoppelt wird. Die Funktion der Rohre besteht hierbei in der Annahme, dass atomarer Wasserstoff bzw. atomares Deuterium nach einigen Wandstößen in die molekulare Form recombiniert, welches für die Absorption keine Rolle spielt. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass der Wasserstoff nur durch die kleinen Öffnungen das Volumen der Rohre erreichen kann. Diese Annahme ermöglicht eine relativ genaue Angabe der Absorptionsstrecke, die nach den Gleichung 2.45 und 2.60 umgekehrt proportional in die zu bestimmende Dichte mit eingeht, weshalb auf eine hohe Genauigkeit Wert gelegt werden sollte. Nachdem der Strahl in das zweite Rohr eingekoppelt ist, wird er von einer MgF<sub>2</sub>-Zylinderlinse auf den Eintrittspalt des VUV-Spektrometers nach Seya-Namioka (Funktionsweise siehe Abschnitt 2.3) fokussiert, um möglichst die komplette Strahlungsleistung detektieren zu können.

Da es sich bei der Lampe um einen Linienstrahler mit einem hohen Moleküluntergrund handelt und nur ein sehr kleiner Teil des Deuteriums dissoziiert

ist, ist die Lyman- $\alpha$ -Linien-Strahlungsausbeute relativ gering. Dieser Sachverhalt erfordert eine bestmögliche Justage und eine volle Ausnutzung aller Intensität.

Als Lichtquelle für die intensive Lyman- $\alpha$ -Strahlung von Deuterium wurde eine VUV-D<sub>2</sub>-Lampe der Firma LOT (Lot Oriel Gruppe) verwendet. Dieser spezielle Lampentyp wurde ausgewählt nicht nur weil er die gewünschte Strahlung (Lyman- $\alpha$ :  $\lambda = 121,53\text{nm}$ ) aussendet, sondern auch den großen Vorteil gegenüber anderen Strahlungsquellen aufweist, dass sie eine hohe UV-Intensität mit geringem sichtbaren (VIS) und infraroten (IR) Anteil emittiert. Die meisten kommerziellen Strahlungsquellen haben ein Emissionsspektrum wie ein schwarzer Strahler, was bedeutet, dass sie nur eine geringe Intensität im UV und eine hohe Intensität im VIS-Spektralbereich aussenden. Da die meisten Detektoren eine höhere Empfindlichkeit im Sichtbaren haben, hat dies zur Folge, dass ein durch Streulicht verursachtes Signal im VIS-Bereich das eigentliche UV-Signal überstrahlt.

Die verwendete D<sub>2</sub>-Lampe emittiert eine glatte, kontinuierliche Spektralverteilung im UV (180-370nm) und die geringen Intensitäten im Sichtbaren und IR gewährleisten ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis.

Der geometrische Aufbau und das emittierte Spektrum der verwendeten Deuteriumlampe sind in der Abbildung 5.16a bzw. Abbildung 5.16b dargestellt.

Das Funktionsprinzip beruht auf einer Bogenentladung, die in einer Box aus

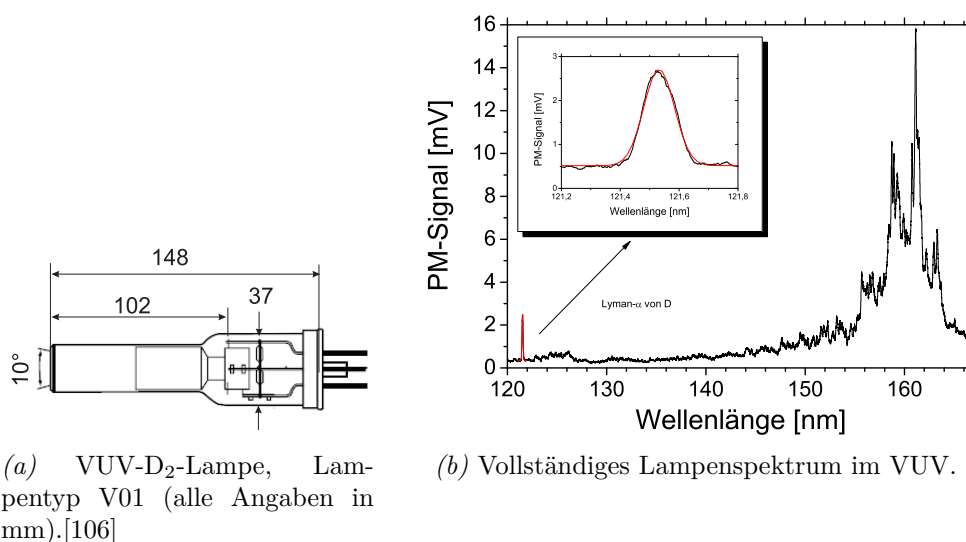


Abbildung 5.16: Abmaße und spektrales Verhalten der verwendeten VUV-D<sub>2</sub>-Lampe.

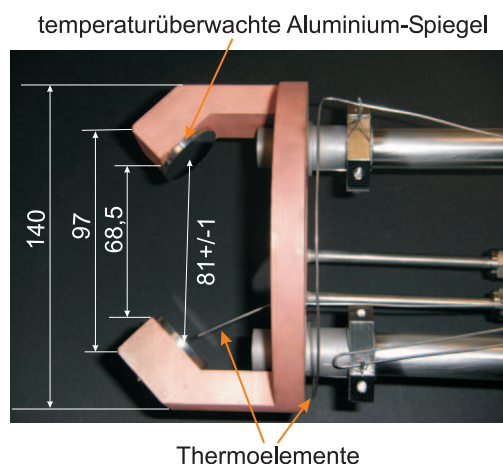
hoch reinem Nickel gezündet wird. Die Box dient nicht nur als Abschirmung,

sondern gewährleistet auch, dass die Entladung ausschließlich zwischen der in der Box befindlichen Anode und Kathode stattfindet. Die Kathode, die aus Wolfram besteht, ist mit einer dreifachen Oxidschicht (Barium, Strontium und Kalzium gemischte Oxide) beschichtet und befindet sich in einem von der Molybdän-Anode separaten Bereich der Box. Umgeben ist die angesprochene Box von einem Quarz-Gefäß, welches mit 99,7% reinem Deuterium-Gas gefüllt ist. Quarz hat die Eigenschaft jegliche Strahlung bis ca. 200nm (und drüber) zu transmittieren und Wellenlängen darunter zu absorbieren. Da die für die Untersuchungen notwendige Strahlung bei  $\sim 121\text{nm}$  liegt, war es erforderlich, dass das Fenstermaterial an der Austrittseite der Lampe aus Magnesiumfluorid ( $\text{MgF}_2$ ) bestand. Dies ist ein Kompromiss, denn auch  $\text{MgF}_2$  absorbiert einen kleinen Anteil ( $<40\%$  bei einer Probendicke von 8 mm [41]) der so genannten Vakuum-UV-Strahlung (VUV-Strahlung).

Durch den zusätzlichen Einbau von Leitblechen hat der Austrittsstrahl der verwendeten Lampe einen Öffnungswinkel von ca.  $10^\circ$  und durch den sehr kleinen Abstand (0,25mm bis einige wenige mm) zwischen Kathode und Anode können diese Art von Lampen für viele Anwendungen mit hinreichender Genauigkeit als Punktlichtquellen betrachtet werden.

Die Experimente wurden ausschließlich in Deuterium-Plasmen durchgeführt, da zum einen keine  $\text{H}_2$ -VUV-Lichtquelle kommerziell zu erwerben ist. Grund dafür ist (laut Hersteller „Heraeus Noblelight GmbH“), dass Wasserstoff gegenüber Deuterium eine wesentlich höhere Wärmeleitfähigkeit und eine höhere Diffusion durch Glas bzw. Quarz aufweist, was zur Folge hat, dass die Strahldichte gegenüber Deuterium um 20% niedriger liegt. Auf der anderen Seite hat das Neutragas in der Deuteriumlampe etwa eine Temperatur von 2000 K, woraus sich mit Hilfe von Gleichung 2.18 eine Verbreiterung der Deuterium- Lyman- $\alpha$ -Linie ( $D_{L_\alpha}$ ) durch den Dopplereffekt von  $\sim 3$  pm berechnen lässt. Da der Isotopenabstand  $\sim 33$  pm beträgt, ist es nicht möglich,  $H_{L_\alpha}$  durch die von der Lampe ausgesendete  $D_{L_\alpha}$ - Strahlung anzuregen.

Das Herzstück des Aufbaus ist in der Abbildung 5.17 anhand einer photographischen Aufnahme gezeigt. Zur Variation des Abstandes zwischen Plasmarand (Rand der sichtbaren Plasmasäule) und dem Beobachtungsort war es notwendig, einen sehr kompakten Aufbau zu konzipieren, der dann im Ganzen verfahren werden konnte. Aus diesem Grund wurde der in der Abbildung 5.17 gezeigte „Kopf“ des Aufbaus konstruiert, in den nicht nur das Rohrsystem, sondern auch die für eine Strahlumleitung notwendigen Spiegel eingebaut wurden. Der Grundkörper besteht aus Kupfer, welches durch ein Leitungssystem (im Kupfer eingefräst und durch einen aufgelöteten Deckel vom Vakuumsystem abgeschlossen) durch Einlass von Wasser bzw. Stickstoff von Außen auf eine gewünschte Temperatur gebracht werden konnte. Dies diente dazu, dass die in die „Ohren“ eingesetzten Aluminiumspiegel, die



*Abbildung 5.17:* Seitenansicht des Kopfes inklusive aller Elemente und der eingezeichneten Absorptionsstrecke von  $(81 \pm 1)$  mm.

mit Hilfe von POPYEX thermisch mit dem Kupfer kontaktiert waren, ihre optischen Eigenschaften durch Temperaturerhöhung des Kupfers bei Experimenten nah am Plasmarand (verursacht durch Strahlungsheizung und durch Stöße mit schnellen Teilchen) nicht veränderten. Die „Ohren“ wurden zusätzlich durch Molybdän-Kappen vor der direkten Plasmastrahlung abgeschirmt. Die markierten Thermoelemente dienen der Bestimmung der Neutralgastemperatur von molekularem Wasserstoff.

Über den Enden der Sichtstrahlrohre wurden spezielle Hülsen angebracht, die aus einem Hohlzylinder bestanden und bis zu den Unterkanten der Spiegel reichten, um eine wohldefinierte Absorptionsstrecke von  $x = (81 \pm 1)$  mm zu gewährleisten.

Die Detektion der spektralzerlegten Strahlung erfolgt mit einem Photomultiplier (PM) vom so genannten Typ „Solar Blind“. Prinzipiell basiert die Funktionsweise eines Photomultipliers auf der Grundlage des von Einstein gefundenen äußeren Photoeffektes. Die Photonen der ankommenden Strahlung schlagen aus einer Kathode Photoelektronen (aus dem Gitterverband) heraus, so dass sich die Kathode positiv auflädt. Durch eine „Elektronennachlieferung“ und einen „Elektronenabzug“ aufgrund des Anlegens einer äußeren Spannung zwischen der Kathode und einer Anode fließt ein lichtgetriebener Strom (Photostrom). Die Verstärkung des Photostromes (Begriffsbezeichnung „Photomultiplier“) wird realisiert durch die Anordnung einer Reihe so genannter Dynoden, die mit einem steigenden Potential zwischen Kathode und Anode betrieben werden. Das konstante Herausschlagen von Sekundär-, Tertiär- und weiteren Elektronen aus den einzelnen Dynoden ermöglicht eine Verstärkung des Photostromes auf das  $10^6 - 10^7$ -fache. Der detektierbare Spektralbereich ist hierbei abhängig von der Wahl des Kathoden- und

Fenstermaterials des PMs. Der in dieser Arbeit für die VUV-Spektroskopie verwendete Photomultiplier (der Firma Hamamatsu) besitzt eine Kathode aus Cäsiumtellurid (Cs-Te) mit einem  $\text{MgF}_2$ -Fenster und einer Verstärkung des Photostromes von  $5 \cdot 10^5$ . Die spezielle Wahl des Kathodenmaterials ermöglicht ausschließlich die Detektion der Strahlung im Wellenlängenbereich von  $\lambda = (115 - 320)$  nm. Das auf den VUV und UV-Bereich begrenzte  $\lambda$ -Intervall gibt dem PM seinen Namen „Solar Blind“, da das sichtbare Licht nicht detektiert werden kann.

### 5.4.2 Ergebnisse

Die Auswertung der mit Hilfe der VUV-Absorptionsspektroskopie erzielten Daten ist nicht trivial und bedarf einiger Vorbetrachtungen. Zum einen ist das Spektrum der Lichtquelle zu charakterisieren, denn diese bestimmt die Wellenlänge, bei der die Strahlung absorbiert werden kann. Auf der anderen Seite hat sich gezeigt, dass nur ein hochauflösendes Spektrometer in der Lage ist, die vollständige Absorption der Lampenstrahlung bei Lyman- $\alpha$  zu detektieren. Ob und in welcher Weise die Apparatebreite eine Rolle spielt und bei den Auswertungen mitbetrachtet werden muss, soll anhand des Lampenspektrums diskutiert werden. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Neutralgastemperatur und die damit verbundenen Entstehungsprozesse der Deuteriumatome. Dies wird mit Hilfe der reinen Lyman- $\alpha$ -Emission des Plasmas analysiert und entsprechende Annahmen für die weitere Auswertung formuliert.

Zur Charakterisierung der Lichtquelle wurde zunächst ein Lampenspektrum im VUV aufgezeichnet, welches in der Abbildung 5.16b dargestellt ist. Dieses Spektrum zeigt eine relativ starke Lyman- $\alpha$ -Intensität ( $\lambda_{\text{D}^0}$ ) und eine „Mehrfach-Peak-Struktur“ bei  $\lambda = 160$ nm, welche durch das zusätzliche Vorhandensein von  $\text{D}_2$ -Molekülen und  $\text{D}_2^+$ -Ionen in der Lampe verursacht wird. Dem Spektrum ist weiterhin zu entnehmen, dass sich der Deuterium-Lyman- $\alpha$ -Peak auf einem Moleküluntergrund befindet, der bei der Bestimmung der vollen Halbwertsbreite  $\Delta\lambda_{1/2}$  der Linie berücksichtigt werden muss. Da in der Lampe die Deuteriumatome etwa eine Temperatur von 2000 K besitzen und somit die Verbreiterung der Linie durch den Dopplereffekt vernachlässigbar klein ist ( $\approx 3$  pm), konnte mit Hilfe der Aufnahme des Lampenspektrums für verschiedene Spaltkombinationen des Spektrometers die Apparatebreite  $\Delta\lambda_A$  bestimmt werden. In der Tabelle 5.2 ist der Vergleich der experimentell bestimmten Halbwertsbreite der Lyman- $\alpha$ -Linie und der theoretischen Apparatebreite, welche mit Hilfe der Gleichung 2.28 ermittelt wurde, für die verschiedenen Spaltkombinationen zusammengefasst.

$s_E$ in $\mu\text{m}$	$s_A$ in $\mu\text{m}$	$\Delta\lambda_A$ in nm	$\Delta\lambda_{1/2}$ in nm
70	60	0,322	0,324
70	50	0,298	0,303
70	40	0,276	0,279
70	30	0,258	0,263

*Tabelle 5.2:* Vergleich der experimentell bestimmten Halbwertsbreiten  $\Delta\lambda_{1/2}$  der Lyman- $\alpha$ -Linie mit den theoretisch anhand Gleichung 2.28 ermittelten Apparatebreiten für verschiedene Kombinationen der Eintrittsspaltbreite  $s_E$  und Austrittsspaltbreite  $s_A$ .

Der Tabelle kann entnommen werden, dass die experimentell ermittelten Halbwertsbreiten der Lyman- $\alpha$ -Linie mit den theoretischen Apparatebreiten übereinstimmen (Fehler der Bestimmung liegt im Bereich einiger Pikometer). Demnach wird die Breite der Linie durch die vom Spektrometer vorgegebene Apparatebreite bestimmt und alle anderen Verbreiterungsmechanismen sind vernachlässigbar. Dieser Sachverhalt legt nahe, dass die in den theoretischen Grundlagen (Abschnitt 2.3.3) beschriebene Vorgehensweise der Auswertung der Spektren über die Gleichung 2.45 nicht die tatsächlichen Dichten wiedergibt, sondern eine untere Grenze darstellt. Zur Bestimmung der tatsächlichen Deuterium-Atomdichten muss deshalb Gleichung 2.60 und deren Begründungen herangezogen werden.

In beiden Fällen (gute oder schlechte Auflösung eines Spektrometers) wird für die Auswertung die Maximalintensität des Lampenspektrums, des reinen Plasmaspektrums und des Spektrums bei eingeschalteter Lampe unter Plasmabedingungen bei  $\bar{\lambda}_{D^0} = 121,53$  nm benötigt (siehe Abbildung 2.7). Diese theoretischen Überlegungen lassen sich anhand experimentell aufgezeichneter Spektren für ein exemplarisches Beispiel zeigen, welches in der Abbildung 5.18 dargestellt ist.

Durch Addition der Einzelspektren (nur Lampe und nur Plasma) ergibt sich die blaue Kurve in der Abbildung 5.18, welche über dem kombinierten Spektrum, das bei eingeschalteter Lampe und eingeschaltetem Plasma aufgezeichnet wurde, liegt. Bei guter Auflösung des Spektrometers würde sich die Deuteriumatomdichte direkt aus dem eingezeichneten Unterschied zwischen den beiden angesprochenen Spektren und der experimentell bestimmten Neutralgastemperatur ergeben. Im vorliegenden Beispiel ist die Summe der Maximalintensitäten der Einzelspektren  $I(\nu, 0) = I_{\text{nur Lampe}} + I_{\text{nur Plasma}} = 3,26$  mV und das kombinierte Spektrum besitzt eine Maximalintensität von  $I(\nu, z) = 3,06$  mV. Unter Berücksichtigung der gemessenen Neutralgastemperatur von  $T_{ng} \approx 600$  K und der Absorptionsstrecke von  $x = 81$  mm ergibt

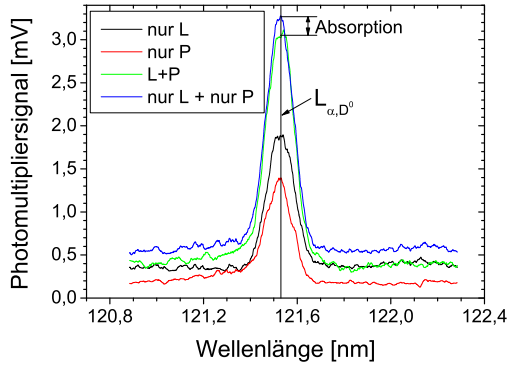


Abbildung 5.18: Experimentell ermittelte Spektren für den Fall eines Deuteriumplasmas mit  $\bar{n}_e = 3,0 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und  $\bar{T}_e = 3,3 \text{ eV}$ . Das reine Lampenspektrum (nur L, ohne Plasma), das reine Plasmaspektrum (nur P, ohne Lampe) und das kombinierte Spektrum (L+P, Lampenspektrum unter Plasmabedingungen) wurden in einem festen Abstand zwischen Aufbau und optischer Achse (und somit zum Plasmarand  $x \approx 4 \text{ cm}$ ) von  $x = 9 \text{ cm}$  aufgezeichnet. Die ermittelte Neutralgastemperatur betrug  $T_{ng} \approx 600 \text{ K}$  und die Spektrometerspalte hatten eine Öffnung von  $s_E = 70 \mu\text{m}$  und  $s_A = 30 \mu\text{m}$ .

sich aus der Gleichung 2.45 für die untersuchten Plasmabedingungen eine untere Deuteriumatomdichte von  $n_{D^0} = (1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ . Mit Hilfe der Gleichung 2.60 und der durch die Spaltbreiten ( $s_E = 70 \mu\text{m}$  und  $s_A = 30 \mu\text{m}$ ) festgelegten Apparatebreite kann eine  $D^0$ -Dichte von  $n_{D^0} = (2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  bestimmt werden. Bei einem Vergleich der beiden berechneten Dichten zeigt sich, dass die erste Methode Atomdichten liefert, die zwei Größenordnungen unter der tatsächlichen liegen. Der Effekt der schlechten spektralen Auflösung des Spektrometers ist demnach sehr gravierend und für weitere Auswertungen ist die Gleichung 2.60 zu verwenden.

Das vorgestellte Beispiel veranschaulicht die Vorgehensweise und zeigte welche Daten für eine Auswertung notwendig sind. Bevor jedoch die Ergebnisse der VUV-Spektroskopiemessungen genau diskutiert werden können, müssen einige Punkte (wie z.B. die experimentell bestimmte Neutralgastemperatur, die Profilform der reinen Plasmaspektren und die damit verbundenen Entstehungsprozesse der Deuteriumatome) genauer untersucht werden.

Im Abschnitt 5.3.2 wurde bereits angesprochen, dass Deuteriumatome durch verschiedene Prozesse gebildet werden können. Die wichtigsten Prozesse sind hierbei die Dissoziation von Deuteriummolekülen und Ladungsaustauschreaktionen zwischen  $D^0$  und  $D^+$ . Bei der durch Elektronenstoß ausgelösten Dissoziation können nicht nur neutrale, im Grundzustand befindliche Atome gebildet werden, sondern einige können in einem angeregten Zustand (z.B.  $n = 2$ ) verbleiben. Dieser Prozess müsste sich anhand der aufgenommenen

Spektren im VUV, bei denen die reine Plasmastrahlung detektiert wurde, zeigen lassen.

Neben den durch Dissoziation entstehenden angeregten Atome können diese auch bei den symmetrischen Ladungsaustauschreaktionen ( $D^+ + D^0 \rightarrow D^+ + D^*(n)$ ,  $n$ : Anregungszustand) erzeugt werden. Die Existenz beider Arten der Entstehung bei den Experimenten der vorliegenden Arbeit und die Auswirkung der unterschiedlichen Energien soll anhand eines exemplarischen Spektrums (reine Lyman- $\alpha$ -Emission eines Deuteriumplasmas mit  $\bar{n}_e = 3,4 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und  $\bar{T}_e = 3,9 \text{ eV}$  ( $T_{e,max} \approx 10 \text{ eV}$ )), welches in der Abbildung 5.19 dargestellt ist, diskutiert werden.

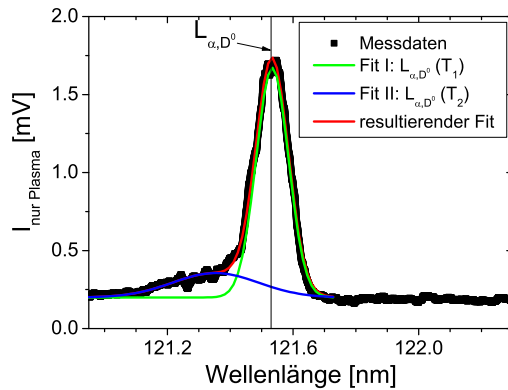


Abbildung 5.19: Profilform der reinen Lyman- $\alpha$ -Emission eines Deuteriumplasmas mit  $\bar{n}_e = 3,4 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und  $\bar{T}_e = 3,9 \text{ eV}$ . Die Messung erfolgte in einem festen Abstand des Aufbaus zum Plasmarand von  $x = 9 \text{ cm}$ . Die Profilform der Lyman- $\alpha$ -Emission lässt sich durch zwei Dopplerprofile (grün und blau) beschreiben.

Das gezeigte spektrale Profil der Lyman- $\alpha$ -Emission lässt sich gut durch zwei Komponenten unterschiedlicher Temperatur (unterschiedliche Breite der Linien) beschreiben. Der „kalte“ Anteil (grün in der Abbildung 5.19) mit einer kleinen Temperatur, welche aus der geringen Breite der Linie abgeleitet werden kann, entsteht durch die bei den oben beschriebenen Dissoziationsprozessen entstandenen und an den Wänden mehrfach reflektierten Deuteriumatomen. Im Gegensatz dazu ist die „heiße“ Komponente (blau in der Abbildung 5.19) auf Ladungsaustauschreaktionen zurückzuführen, da die bei der Reaktion entstehenden Neutrals den Impuls der ursprünglichen Ionen behalten [74]. Aus der Abbildung 5.19 ist weiterhin zu entnehmen, dass der „heiße“ Anteil im Bezug auf die „kalte“ Komponente in den blauen Spektralbereich verschoben ist. Dieser Sachverhalt ist auf die Ionenrotation zurückzuführen, welche bereits bei früheren Messungen [97] im Vorgänger der hier benutzten Anlage, die sich mit der Bestimmung der Deuterium-Atomdichte im Plasmabereich durch Auswertung der Linienprofile der Balmer-Emission ( $D_\beta$ ) des Deuteriums beschäftigt haben, nachgewiesen werden konnte.

Eine Bestimmung der Neutralgastemperatur ist aus den Linienbreiten schwierig, da die Apparatebreite des Spektrometers die Linienbreite dominiert. Für die „kalte“ Komponente liegt die experimentell bestimmte Halbwertsbreite



genau bei der Spektrometerapparatebreite. Im Falle des Anteils der durch Ladungsaustauschreaktionen gebildeten Atome zeigt sich aus der Halbwertsbreite der Linie, die sich aus der Faltung der Dopplerverbreiterung mit der Apparatebreite zusammensetzt, dass die Temperatur der Austauschneutrale bei  $T_{CX} \approx 30$  eV liegen müsste, um die Linienbreite zu erklären. Unter Berücksichtigung früherer Messungen in der Untersuchungsanlage [71, 39], die zeigten, dass die Iontemperatur bei 40% bis maximal 50% der Elektronentemperatur liegt, und der Tatsache, dass die maximale Elektronentemperatur für das untersuchte Plasma bei  $T_e = 10$  eV lag, ergibt sich eine maximale Iontemperatur von  $T_i = 5$  eV. Somit steht die aus der Linienbreite der „heißen“ Komponente berechnete Temperatur im Widerspruch mit der maximal möglichen Iontemperatur. Ein Grund für die große Breite der Linie kann darin liegen, dass die durch Ladungsaustausch in verschiedenen Plasmaregionen gebildeten Neutrale (unterschiedliche Temperaturen) aus allen Richtungen in das Beobachtungsvolumen gelangen bzw. strahlen können und somit die detektierte Emissionslinie eine Überlagerung mehrerer Komponenten darstellt, welche aufgrund der Apparatebreite des Spektrometers nicht auflösbar sind. Die Tatsache, dass sich die emittierenden Teilchen auf den Beobachter (experimenteller Aufbau) zubewegen, zeigt sich in der Blauverschiebung der Spektrallinie ( $\lambda_{\text{verschoben}} = \lambda_{D^0} - 0,17$  nm). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass durch die VUV-Absorptionsmessung nur der „kalte“ Anteil bestimmbar ist, da durch die Verschiebung der Spektrallinie der „heißen“-Komponente, diese durch die verwendete D<sub>2</sub>-Lampenemission bei  $\lambda_{D^0}$  nicht angeregt werden kann. Die Intensität dieser Komponente weist jedoch darauf hin, dass die Anzahl der durch Ladungsaustausch gebildeten, angeregten Atome im Außenbereich der sichtbaren Plasmasäule sehr gering ist.

Da die Bestimmung der Neutralgastemperatur aus den Linienbreiten aufgrund der Apparatebreite nicht möglich ist, muss bei weiteren Auswertungen, die einer Neutralgastemperatur bedürfen, auf eine Annahme bzw. Abschätzung zurückgegriffen werden. Der experimentelle Aufbau beinhaltet zwei Thermoelemente, wobei eins direkt am Ort der Spiegel (wird für die Auswertung verwendet) und das andere abgedeckt von der Plasmastrahlung eingebaut war. Im Abschnitt 2.3.3 wurde bereits beschrieben, wie die experimentell bestimmten Thermoelementtemperaturen zu korrigieren sind, damit die tatsächlichen Neutralgastemperaturen von D<sub>2</sub> berechnet werden können. Im untersuchten Volumen setzt sich der Neutralgasdruck aus zwei Anteilen zusammen, dem Moleküldruck  $p_{D_2}$  und dem atomaren Druck  $p_D$ , welche die Temperatur der Thermoelemente beeinflussen. Hierbei ist davon auszugehen, dass der Moleküldruck wesentlich höher ist als der atomare Druck und somit die ermittelte Neutralgastemperatur hauptsächlich die Tempera-

tur der Moleküle widerspiegelt. Aufgrund des geringen Neutralgasdruckes ist die Stoßfrequenz zwischen den Molekülen und Atomen sehr niedrig und somit ist ein vollständiges thermisches Gleichgewicht zwischen ihnen eher unwahrscheinlich. Hinzu kommt noch, dass elastische Stöße zwischen den Atomen sehr selten auftreten und deshalb können die beiden gezeigten Komponenten nicht thermalisieren.

Für die folgenden Auswertungen wird jedoch aufgrund einer fehlenden Möglichkeit der Bestimmung der Neutralgastemperatur der Deuteriumatome im Außenbereich der sichtbaren Plasmasäule, davon ausgegangen, dass diese maximal die Molekültemperatur besitzen, die mit Hilfe des vorderen Thermoelementes bestimmbar war. Ob diese Annahme die tatsächlichen Gegebenheiten gut wiedergibt oder die Deuteriumatomtemperaturen eher über- oder unterschätzt wird, kann anhand des Vergleichs mit früheren Messungen diskutiert werden. In den Experimenten der vorliegenden Arbeit wurden Neutralgastemperaturen von maximal  $T_{\text{ng}} = 2300 \text{ K} \cong 0,2 \text{ eV}$  im Außenbereich der sichtbaren Plasmasäule (jedoch in der Nähe des Plasmarandes) gemessen. In früheren Messungen mit hochauflösender Emissionsspektroskopie [97, 39], bei der durch Auswertung der spektralen Profile der unverschobenen  $D_\beta$ -Emission die Deuteriumatomtemperaturen im Plasmabereich bestimmbar waren, wurden je nach Plasmaparametern im Plasmabereich Neutralgastemperaturen von  $T_{\text{D}} = (0,16 - 0,6) \text{ eV}$  ermittelt. Es ist anzunehmen, dass außerhalb (geringere Elektronendichten und -temperaturen) der sichtbaren Plasmasäule die Neutralgastemperaturen eher geringer sind, und somit die Annahme  $T_{\text{H}_2} \approx T_{\text{D}}$  eine verwendbare Abschätzung darstellt.

Bei den Untersuchungen ohne Lichtquelle in einem festen Abstand ( $x = 9 \text{ cm}$ ) des Aufbaus zum Rand der sichtbaren Plasmasäule (Radius des Plasma  $\approx 4 \text{ cm}$ ) zeigte sich, dass das Eigenleuchten des Deuteriumplasmas bei Lyman- $\alpha$  ( $\lambda_{\text{D}^0}$  unverschoben), welches von angeregten Deuteriumatomen stammt, die durch Dissoziation aus Deuteriummolekülen entstanden sind, eine Funktion der Elektronendichte ist.

In der Abbildung 5.20 ist diese Abhängigkeit graphisch dargestellt. Es zeigt sich, dass mit steigender Elektronendichte auch die Intensität der Lyman- $\alpha$ -Emission zunimmt. Zur qualitativen Beschreibung des Anstieges werden zwei wesentliche Gleichungen herangezogen. Auf der einen Seite ist von einer Proportionalität zwischen der Intensität  $I$  der Linie und der Photonendichte  $\Gamma_{Ph}$  auszugehen ( $I \propto \Gamma_{Ph}$ ), die von der Elektronendichte, indirekt von der Elektronentemperatur über den Anregungskoeffizient ( $\langle \sigma v \rangle_{\text{Anregung}}$ ) und von der atomaren Deuteriumdichte in folgender Art und Weise abhängig ist:

$$\Gamma_{Ph} = n_{\text{D}^0} \cdot n_e \cdot \langle \sigma v \rangle_{\text{Anregung}}. \quad (5.6)$$

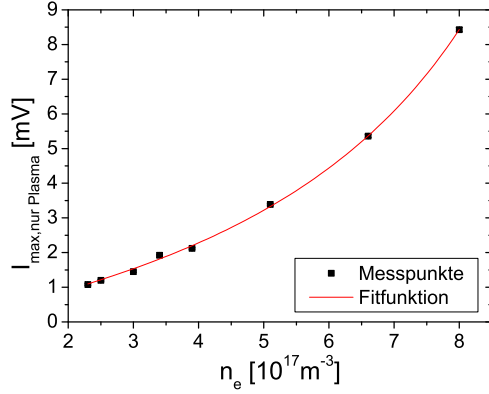


Abbildung 5.20: Abhängigkeit der Maximalintensität der Lyman- $\alpha$ -Emission von der Elektronendichte in unterschiedlichen Deuteriumplasmen. Die eingezeichneten Maximalintensitäten (bei  $\lambda_{D^0}$  unverschoben) stammen ausschließlich von angeregten Deuteriumatomen, die durch Dissoziation aus Deuteriummolekülen entstanden sind (z.B. grüne Kurve aus der Abbildung 5.19). Alle Untersuchungen erfolgten in einem festen Abstand des Aufbaus zum Plasmarand von  $x = 9$  cm.

Die rechte Seite der Gleichung 5.6 entspricht demnach der Flussdichte der Deuteriumatome, welche sich im angeregten Zustand ( $n = 2$ ) befinden. Zur Bestimmung der angeregten Deuterium-Atomdichte ist es auf der anderen Seite notwendig, die Ratengleichung mit allen Bildungs- und Vernichtungstermen heranzuziehen:

$$\frac{dn_{D^{0,*}}}{dt} = 2 \cdot n_e \cdot n_{D_2} \cdot \langle \sigma v \rangle_{\text{Dissoziation}} - n_e \cdot n_{D^{0,*}} \cdot \langle \sigma v \rangle_{\text{Ionisation}} - \frac{n_{D^{0,*}}}{\tau} = 0. \quad (5.7)$$

Im stationären Zustand kommt es durch Elektronenstoß zur Dissoziation von Deuteriummolekülen (erster Term auf der rechten Seite der Gleichung 5.7) und somit unter anderem zur Entstehung von angeregten Deuteriumatomen, die durch Elektronenstoß mit einem Ratenkoeffizienten von  $\langle \sigma v \rangle_{\text{Ionisation}}$  ionisiert werden können und somit zur  $D^{0,*}$ -Dichte keinen Betrag mehr leisten (Vernichtungsterm: 2. Term auf der rechten Seite der Gleichung 5.7). Durch die Pumpleistung des Vakuumsystems gibt es noch einen weiteren Verlustterm, da stetig Teilchen aus dem beobachteten Volumen transportiert werden. (Verlustterm: 3. Term auf der rechten Seite der Gleichung 5.7 mit der Aufenthaltszeit  $\tau$ ). Wird die Gleichung 5.7 nach  $n_{D^{0,*}}$  umgestellt, so ergibt sich unter Berücksichtigung der Gleichung 5.6 für die Intensität folgende funktionale Abhängigkeit von der Elektronendichte:

$$I \propto \Gamma_{Ph} = \frac{2 \cdot n_e^2 \cdot n_{D_2} \cdot \langle \sigma v \rangle_{\text{Dissoziation}} \cdot \langle \sigma v \rangle_{\text{Anregung}} \cdot \tau}{1 + n_e \cdot \tau \cdot \langle \sigma v \rangle_{\text{Ionisation}}}. \quad (5.8)$$

Die verschiedenen Ratenkoeffizienten in der Gleichung 5.8 sind temperaturabhängig. Da jedoch die mittlere Elektronentemperatur für alle Messung

bei  $\bar{T}_e = 3,3$  eV lag, können die Ratenkoeffizienten als konstant angesehen werden, so dass unter Berücksichtigung von  $n_{D_2} = \text{konst.}$  und  $\tau = \text{konst.}$  die Gleichung 5.8 folgende allgemeine Form besitzt:

$$I \propto \frac{a \cdot n_e^2}{1 + b \cdot n_e}. \quad (5.9)$$

Die Messpunkte in Abbildung 5.20 können mit Hilfe der Beziehung 5.9 nachvollzogen werden, da die Fitfunktion eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten liefert.

Die experimentellen Daten des Eigenleuchtens des Plasmas zeigen neben der Abhängigkeit von der Elektronendichte zusätzlich einen funktionalen Zusammenhang mit dem Abstand zwischen Beobachungsposition und optischer Achse (hier nicht dargestellt). Diese Abhängigkeit kann durch einen exponentiellen Abfall des Plasmaleuchtens mit steigendem Abstand beschrieben werden, was dem Verhalten der Elektronendichte und -temperatur im Außenbereich (wie im Abschnitt 5.3.2 bereits gezeigt) entspricht.

Die Untersuchungen zum reinen Plasmaleuchten haben gezeigt, dass die Dichte der Deuteriumatome von der Elektronendichte (von der Elektronentemperatur, welche die Ratenkoeffizienten beeinflusst) und vom Abstand zwischen Beobachtungsort und optischer Achse (bzw. Plasmarand) abhängig ist. Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde die Deuteriumatomdichte im Hinblick auf diese beiden Punkte experimentell mit Hilfe der VUV-Absorptionsspektroskopie analysiert. Die Ergebnisse sollen im Folgenden diskutiert werden. Zur Untersuchung der  $D^0$ -Dichte in Abhängigkeit von der Elektronendichte wurde der Versuchsaufbau in einem festen Abstand zum Plasmarand von  $x = 90$  mm und gleich bleibenden Spaltbreiten des Spektrometers ( $s_E = 70$   $\mu\text{m}$  und  $s_A = 30$   $\mu\text{m}$ ) betrieben. Durch Variation der Plasmadichte (Stromvariation im Entladungsbereich) konnte so der Einfluss auf die Atomdichte (durch Auswertung der experimentell aufgezeichneten Spektren anhand von Gleichung 2.60) ermittelt werden.

Die Abbildung 5.21a zeigt die Abhängigkeit der Deuteriumatomdichte von der Elektronendichte. Hierbei wurde im Fall der „Stromvariation“ durch Veränderung des Entladungsstromes (d.h. Leistungsänderung im Entladungsbereich) die Elektronendichte bei nahezu gleich bleibender Elektronentemperatur von  $\bar{T}_e = 3,4$  eV variiert. Mit Hilfe der VUV-Spektroskopie konnte nur der Anteil an Deuteriumatomen, der durch Dissoziation gebildet wird, bestimmt werden.

Unter der Annahme, dass die Deuteriumatome durch Elektronenstoß induzierte Dissoziation von Deuteriummolekülen gebildet werden, ist der Verlauf der Deuteriumatomdichte mit steigender Elektronendichte eher verwunder-

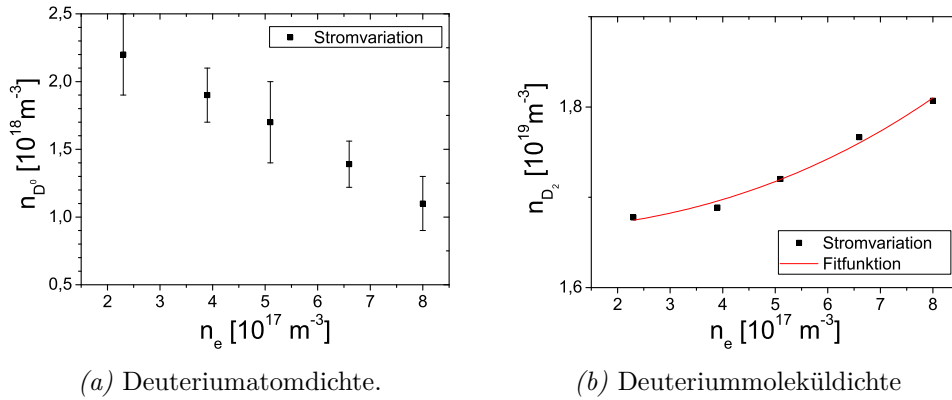


Abbildung 5.21: Experimentell ermittelte Dichten als Funktion der Elektronendichte. Durch Variation des Entladungsstromes (Stromvariation) wird die Elektronendichte bei nahezu konstanter Elektronentemperatur verändert. Die Messpunkte für die Deuteriumatomdichte konnten anhand der experimentell aufgezeichneten VUV-Spektren und die Deuteriummoleküldichte aus den QMS-Daten ermittelt werden.

lich. Eigentlich wäre zu erwarten gewesen, dass mit steigender Elektronendichte der Dissoziationsgrad und damit die Atomdichte steigt. Zur Klärung der Abhängigkeit der  $D^0$ -Dichte von der Elektronendichte sind in der Abbildung 5.21b die entsprechenden sich einstellenden Deuteriummoleküldichten, die mit Hilfe der Auswertung der Massenspektrometerdaten ermittelt werden konnten, graphisch über der Elektronendichte aufgetragen. Es zeigt sich mit steigender Elektronendichte ein Anstieg der Deuteriummoleküldichte. Dieser Sachverhalt kann qualitativ mit Hilfe der einzelnen Gewinn- und Verlustterme der für Deuteriummoleküle entsprechenden Ratengleichung erklärt werden. Das in den Kathoden-Anoden-Raum der Anlage injizierte Deuteriumgas ( $\Gamma_{D_2}$ ) kann durch Elektronenstoß dissoziieren ( $K_1 = \langle \sigma v \rangle_{\text{Dissoziation}}$ ), ionisieren ( $K_2 = \langle \sigma v \rangle_{\text{Ionisation}}$ ) und abgepumpt werden. Diesen Verlusttermen steht neben der Injektion ein weiterer Quellterm für die Bildung von Molekülen gegenüber. Die Gefäßwand stellt eine Quelle für Moleküle dar, da die aus dem Plasma kommenden Atome an der Wand adsorbieren und als  $D_2$ -Moleküle wieder freigegeben werden. Das heißt: Der Verlustterm, der sich durch Dissoziation der Moleküle und somit Bildung von Atomen ergibt, wird durch den angesprochenen Quellterm relativiert (Annahme: Quellterm ist abhängig von der Atomdichte und einem konstanten Faktor  $B$ ). Ist die Gefäßwand, wie im hier betrachteten Fall, durch andere Experimente (Beschichtungsexperimente) mit a-C:H-Filmen vorbeschichtet, so kann mit steigendem atomaren Deuteriumfluss auf die Wände, dieser Quellterm eine enorme Rolle spielen.

Unter Berücksichtigung aller genannten Faktoren konnte die Ratengleichung

$$\frac{dn_{D_2}}{dt} = \Gamma_{D_2} - n_e \cdot n_{D_2} \cdot \langle \sigma v \rangle_{\text{Dissoziation}} - n_e \cdot n_{D_2} \cdot \langle \sigma v \rangle_{\text{Ionisation}} - \frac{n_{D_2}}{\tau} + n_{D^0} \cdot B \quad (5.10)$$

für Deuteriummoleküldichte bei konstanter Elektronentemperatur aufgestellt werden. Die theoretische Abhängigkeit zwischen  $D_2$ - und der Elektronendichte zeigt eine gute Wiedergabe der experimentellen Daten, die anhand der in der Abbildung 5.21b eingezeichneten roten Linie nachvollzogen werden kann. Unter Berücksichtigung der steigenden Moleküldichte mit steigender Elektronendichte (Verlustprozess für  $n_{D_0}$ ) ist der Verlauf der Deuteriumatomdichte eher nachvollziehbar. Durch den Beschuss von gebildeten Deuteriumatomen mit Elektronen können diese durch verschiedene Prozesse umgewandelt werden. Z.B. ist der Ionisationsprozess von Atomen ebenfalls von der Elektronendichte abhängig, so dass mit steigender Elektronendichte eine erniedrigte Atomdichte zu erwarten wäre. Eine vollständige quantitative Beschreibung der Abhängigkeit der Deuteriumatomdichte mit der Elektronendichte ist im Zuge dieser Arbeit nicht möglich, da der Verlustterm aufgrund der Wandreaktionen nicht eindeutig spezifiziert werden kann. Hierzu sind weitere Untersuchungen, die sich speziell mit dieser Thematik beschäftigen, erforderlich. Die ermittelten Dissoziationsgrade liegen für die untersuchten Bedingungen am Beobachtungsort zwischen 6% und 11% (je nach Plasmaparametern).

Neben der Elektronendichteabhängigkeit der Deuteriumatomdichte wurde diese auch als Funktion vom Abstand zwischen optischer Achse (bzw. Plasmarand) und Beobachtungsort bestimmt. Hierzu wurde der gesamte Aufbau der VUV-Spektroskopie mit Hilfe des Manipulators bewegt, ohne dass für jede Messung neu justiert werden musste. In der Abbildung 5.22 sind die experimentellen Ergebnisse für zwei verschiedene Plasmaparameter zusammengestellt. Es kann leicht gesehen werden, dass sich die Atomdichten über

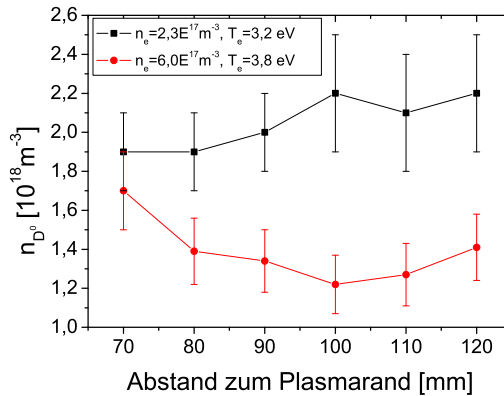


Abbildung 5.22: Experimentell ermittelte Deuteriumatomdichten als Funktion vom Abstand zwischen Plasmarand und Beobachtungsort für zwei verschiedene Plasmaparameter. Die sichtbare Plasmasäule hatte in beiden Fällen etwa einen Radius von  $r = 40 \text{ mm}$ .

dem gezeigten Abstand kaum ändern und demnach im Außenbereich der sichtbaren Plasmasäule jeweils als konstant anzusehen sind. Die Abhängigkeit von der Elektronendichte zeigt sich auch hier anhand der Verschiebung der Kurven zueinander, denn wie bereits oben gezeigt wurde, sinkt die Deuteriumatomdichte mit steigender Elektronendichte. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit früheren Untersuchungen im Plasmabereich [97], die bereits zeigten, dass die durch Dissoziation erzeugte Atomdichte über den Plasmabereich nahezu konstant ist.

Die großen Fehlerbalken, die in allen Graphiken zur Atomdichte eingezeichnet sind, beruhen auf zwei grundsätzlichen Tatsachen. Auf der einen Seite wurde eingangs die Annahme gemacht, dass die Absorptionsstrecke durch die Verwendung der im Aufbau befindlichen Rohre wohl definiert ist. Der Reflektionskoeffizient für Deuteriumatome ist nicht wie angenommen etwa Null, sondern eher nahe Eins bei niedrigen Energien der Atome. Aus diesem Grund verlängert sich die berücksichtigte Absorptionsstrecke. Dabei wurde für die Fehlerberechnung eine Verlängerung von 10 mm abgeschätzt.

Neben der Verlängerung der Absorptionsstrecke zeigte sich bei den Messungen ein wesentlich größeres technisches Problem, denn für die Untersuchungen wurde auf eine hohe Reflektivität der Spiegel Wert gelegt (hohe Intensität der untersuchten Strahlung). Infolge von Experimenten in der Anlage, die unter anderem im Zuge der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, und sich mit der Deposition von a-C:H-Filmen (siehe Abschnitt 5.1.3) und dem Zersetzungsverhalten von Kohlenwasserstoffen (siehe Abschnitt 4.1) beschäftigten, wurden die Gefäßwände mit a-C:H-Filmen stark beschichtet. Diese Schichten wurden durch die Experimente mit reinem Deuteriumplasma aufgrund der Erosion durch atomares Deuterium abgetragen und an anderen Orten redeponiert. Diese Redeposition zeigte sich als sehr problematisch für die VUV-Experimente, da jegliche Beschichtung der Spiegel eine Verringerung der Lyman- $\alpha$ -Intensität zur Folge hatte. In der Abbildung 5.23 ist anhand einer photographischen Aufnahme zu sehen, wie stark die Beschichtung nach einem Messtag auf den einzelnen Komponenten war.

Da die Erosionsprozesse ständig stattfanden, wurde im Laufe eines Experimentes die Reflektivität der Spiegel von Spektrum zu Spektrum langsam schlechter, was sich in der Maximalintensität der einzelnen Spektren widerspiegelte. Dieser Effekt ist besonders stark bei hohen Elektronendichten, der die oben aufgestellte Hypothese eines starken Verlustes der atomaren Deuteriumdichten durch Wandreaktionen und Umwandlungsprozesse in der Nähe der Gefäßwände bestätigt.

Zur Minimierung dieser Fehlerquelle erfolgte für gleiche Plasmaparameter und Abstände die Aufzeichnung der einzelnen Situationen (nur Lampe, nur

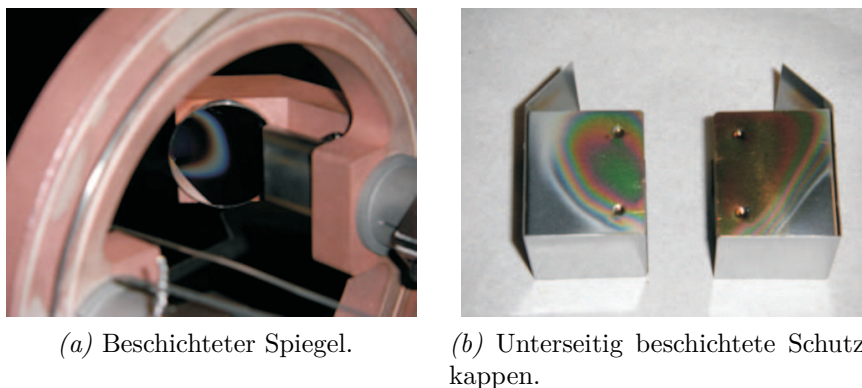


Abbildung 5.23: Nach dem Experiment photographierte Komponenten des Aufbaus.

Plasma, Lampe + Plasma) schnell hintereinander und wurde mehrfach wiederholt, um eine gute Statistik zu erhalten. Beide Fehlerquellen zusammen wurden mit Hilfe des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes miteinander für die verschiedenen Situationen kombiniert und die Ergebnisse dieser Berechnungen als Fehlerbalken in die entsprechenden Graphiken eingefügt.

## 5.5 Zusammenfassung und Diskussion

Die experimentellen Untersuchungen zur Erosion und Deposition von a-C:H-Schichten (Abschnitt 5.1.3) bestätigen die Annahmen, dass der chemische Erosionsprozess durch atomaren Wasserstoff von der Wafertemperatur abhängig ist, wohingegen der Depositionsprozess durch haftende Kohlenwasserstoffradikale keine Temperaturabhängigkeit zeigt. Die Untersuchungen des Wachstumsverhaltens als Funktion von der Elektronendichte veranschaulichen den starken Einfluss von Ladungsaustauschreaktionen mit den Protonen in einem Wasserstoffplasma. Dieser Einfluss konnte anhand des Vergleichs von Depositionsexperimenten in Wasserstoff-, Argon- und Heliumplasmen eindeutig belegt werden.

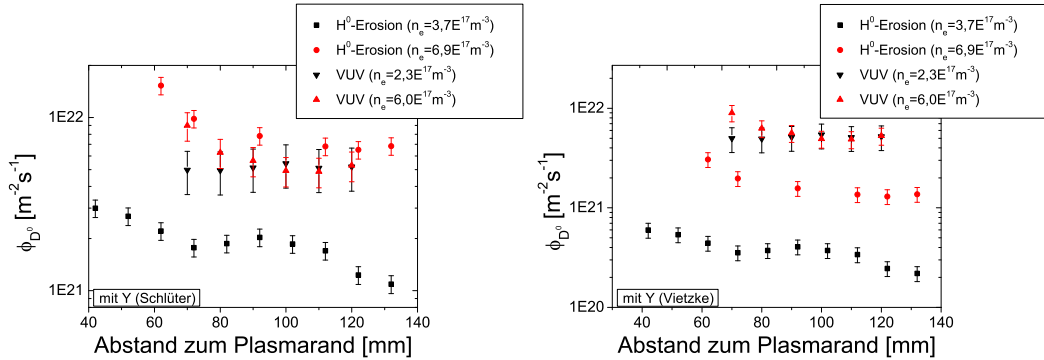
In Wasserstoffplasmen ist die Depositionsrate bereits bei niedrigen Elektronendichten sehr hoch im Vergleich zu Argon- und Heliumplasmen. Bei den CH-Band-Emissionsmessungen im vorherigen Kapitel zeigte sich zwar eine starke Umwandlung von  $\text{CH}_4$  zu CH-Molekülen in  $\text{H}_2/\text{D}_2$ -Plasmen, dessen Dichte jedoch nur geringfügig höher war als die CH-Dichten in den Argon- und Heliumplasmen unter vergleichbaren Bedingungen. Dieser Effekt steht nicht im Widerspruch zu den hier gefundenen hohen Depositionsraten bzw.



dem starken Zersetzungsprozess von Methan in Wasserstoffplasmen (siehe Abschnitt 4.1.3), da es neben der Bildung von CH-Molekülen zur Erzeugung gut haftender Moleküle kommt, die mit Hilfe der Spektroskopie nicht detektiert werden konnten. Die hohen Raten werden durch das Auftreten von Molekülen bedingt, die einen sehr hohen Haftkoeffizienten (z.B.  $C_2H$  hat einen Haftkoeffizienten von 0,8 [101]) besitzen. Der tatsächlich ablaufende Prozess in  $H_2/D_2$ -Plasmen ist demnach deutlich stärker, als durch die Untersuchung der CH-Band-Emission gezeigt werden konnte, da hier nur ein Teilzweig des Zersetzungsprozesses von Methan in Plasmen analysiert wurde.

Bereits anhand der Erosionsmessungen konnte gesehen werden, dass die Erosionsrate mit steigendem Abstand zum Plasma sinkt und dabei eine exponentielle Abhängigkeit erkennbar war. Diese Tatsache wurde mit Hilfe zweier Messmethoden untersucht, bei denen auf der einen Seite aufgrund der Wirkung des atomaren Wasserstoffes auf die Erosion von a-C:H-Schichten und auf der anderen Seite durch direkte Messung die atomare Wasserstoffflussdichte bzw. die atomare Wasserstoffdichte bestimmt werden konnte. Unter der Annahme der maximalen Temperatur (thermische Energie) der Wasserstoffatome auf eine Kohlenwasserstoffschicht von  $T_{ng}$ , die mit Hilfe der Thermoelemente im VUV-Aufbau bestimmt wurde, können die mit der VUV-Spektroskopie bestimmten atomaren Deuteriumdichten in atomare Flussdichten umgerechnet werden. Die sich daraus ergebenden Deuteriumflussdichten sind im Vergleich zu denen, die mit der  $H^0$ -Erosionsmethode bestimmt werden konnten, in der Abbildung 5.24a für die verwendeten Erosionsausbeuten von M. Schlüter und in der Abbildung 5.24b für die verwendeten Erosionsausbeuten von E. Vietzke dargestellt. Die atomaren Deuteriumflussdichten, die durch die VUV-Absorptionsspektroskopie bestimmt wurden, zeigen wie schon die atomaren Deuteriumdichten keine eindeutige Abhängigkeit vom Abstand zum Plasmarand, da sie nahezu konstant sind. Der Verlauf der Deuteriumflussdichten, der mit Hilfe der Erosionsmethode ermittelbar war, kann demnach nicht durch die VUV-Spektroskopie bestätigt werden. Dies kann damit erklärt werden, dass bei der Absorptionsspektroskopie nur die Atomdichte gemessen wurde, die durch die Dissoziation von Deuteriummolekülen gebildet werden. Die wesentlich energetischeren Deuteriumatome, die bei Ladungsaustauschreaktionen erzeugt werden, konnten nicht detektiert werden. Dieser Anteil ist also nicht in den mit Hilfe der VUV-Spektroskopie ermittelten Deuteriumflussdichten enthalten. Experimentelle Untersuchungen im Plasmabereich [97] zeigten jedoch, dass die Dichte, die durch Ladungsaustausch gebildeten Atome, zwar im Plasmabereich eine Abhängigkeit vom Plasmaradius besitzt, im Außenbereich aber eher einen konstanten, niedrigen Wert annimmt.

Eingangs wurde die Frage gestellt wie die Wirkung des atomaren Wasser-



(a) Vergleich der experimentellen Daten der VUV-Absorptionsspektroskopie mit denen, die mit Hilfe der  $H^0$ -Erosionsmethode und den Erosionsausbeuten von M. Schlüter ermittelt wurden.

(b) Vergleich der experimentellen Daten der VUV-Absorptionsspektroskopie mit denen, die mit Hilfe der  $H^0$ -Erosionsmethode und den Erosionsausbeuten von E. Vietzke ermittelt wurden.

*Abbildung 5.24:* Atomare Deuteriumflüsse in Abhängigkeit vom Abstand zum Plasmarand. Die atomaren Dichten  $n_{D^0}$  wurden mit Hilfe der gemessenen Teilchentemperaturen (Thermoelementmessung) anhand von Gleichung 5.1 in Flussdichten  $\phi_{D^0}$  berechnet.

stoffs auf das Wachstumsverhalten von a-C:H-Schichten (siehe Ergebnisse zur Erosionsmessung) in unterschiedlichen Abständen zum Plasmarand erklärt werden kann. Da die chemische Erosion durch kinetischen Energieübertrag von den stoßenden Teilchen an die Oberflächenatome verstärkt wird, könnte die Energie der Teilchen abhängig vom Plasmarand eine Rolle spielen. Dieser Effekt konnte jedoch anhand der Untersuchungen mit Hilfe der VUV-Spektroskopie und früherer Messungen [97] zur atomaren Deuteriumflussdichte für beide Entstehungsarten (Dissoziation und Ladungsaustausch) nicht bestätigt werden.

Aufgrund der Beobachtungen zum reinen Plasmaleuchten ist noch ein anderer Prozess denkbar, der nichts mit der atomaren Deuteriumdichte im Außenbereich zu tun hat. Die hochenergetische Strahlung des Plasmas (bei Lyman- $\alpha$ :  $E \approx 10$  eV) zeigt eine exponentielle Abhängigkeit vom Abstand zum Plasmarand. Die beim erwähnten Energietransfer durch stoßende Teilchen an die Oberflächenatome abgegebene Energie erzeugt freie Bindungen für die Wasserstoffanlagerung. Dieser Effekt ist auch aufgrund der hohen Energie der Plasmastrahlung denkbar, da die Dissoziationsenergie einer C-C-Bindung im Molekül (siehe Anhang A.1) nur  $E_{C-C} = 3,6$  eV bzw. im Gitterverbund (z.B. Graphit) nur  $E_{C-C_{\text{Gitter}}} = 7,4$  eV [122] beträgt. Je nach Abstand zum Plasma würden dann mehr oder weniger freie Bindungen für die Wasserstoffanlage-

rung bereitgestellt werden. Die gleiche Deuteriummenge könnte demnach eine höhere Freisetzung von Kohlenwasserstoffradikalen zur Folge haben und den qualitativen Verlauf der durch die Erosionsmethode bestimmten atomaren Deuteriumflussdichte als Funktion vom Abstand zum Plasmarand erklären. Abschließend ist noch zu überprüfen, welche verwendete Erosionsausbeute eher die ablaufenden Prozesse in der Untersuchungsanlage wiedergeben. Der Vergleich der experimentell bestimmten Deuteriumflüsse beider Diagnostiken für die benutzen Erosionsausbeuten liefert im betrachteten Abstand zum Plasmarand keine befriedigende Übereinstimmung (siehe Abbildung 5.24). Unter Berücksichtigung der Erosionsausbeuten von E. Vietzke liegen die durch die VUV-Spektroskopie ermittelten Flussdichten trotz vergleichbarer Elektronendichten immer über denen der Erosionsmethode. Hingegen bei Betrachtung der Ergebnisse, die mit den Erosionsausbeuten von M. Schlüter ermittelt wurden, zeigen die Daten bei hohen Elektronendichten eine relativ gute bei niedrigen Elektronendichten jedoch eine sehr schlechte Übereinstimmung mit den VUV-Daten. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die Messungen zur Erosionsmethode bei fast doppelt so hohen Elektronentemperaturen ( $T_e \approx 6$  eV) durchgeführt wurden als die der VUV-Spektroskopie ( $T_e \approx 3$  eV). Da die Ergebnisse der VUV-Spektroskopie zeigten, dass mit steigender Elektronentemperatur die Deuteriumdichte verringert wird, müssten die atomaren Deuteriumflussdichten für die Experimente der Erosion geringer sein als die der VUV-Absorptionsexperimente. Unter Berücksichtigung aller Effekte (z.B. Verstärkung der Erosion durch Photonendissoziation von Oberflächenbindungen) und Bedingungen (Elektronendichte und -temperatur) geben die Ergebnisse, die mit den Erosionsausbeuten von E. Vietzke ermittelt wurden, die tatsächlichen Gegebenheiten eher wieder.

Unter der Annahme, dass die Erosionsausbeuten von E. Vietzke für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente verwendet werden können, lässt sich mit Hilfe der ermittelten Flussdichte und der durch die VUV-Spektroskopie experimentell bestimmten atomaren Dichte eine Geschwindigkeit der Atome bzw. eine Temperatur abschätzen. Unter vergleichbaren Plasmadichten wurde eine atomare Flussdichte von  $\phi_{D^0} = 1,57 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  und eine atomare Deuteriumdichte von  $n_{D^0} = 1,1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  für ein Deuteriumplasma mit  $\bar{n}_e \approx 7 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und  $T_e \approx 5,2$  eV bestimmt. Mit Hilfe der Gleichung 5.1 kann hieraus eine Geschwindigkeit der Atome von  $v_{th} \approx 1430$  m/s bzw. eine Temperatur von  $T_{D^0} \approx 0,02$  eV berechnet werden. Anhand des vorderen Thermoelementes im VUV-Aufbau wurde eine Temperatur der  $D_2$ -Moleküle von  $T_{D_2} \approx 0,2$  eV für diese Bedingungen ermittelt. Es zeigt sich also, dass die Annahme  $T_{D_2} = T_{D^0}$  die Temperatur der Deuteriumatome stark überschätzt. Die geführten Diskussionen zeigen, wie wichtig die genaue Kenntnis bestimmter Daten (Erosionsausbeute) für die Anwendung der verschiedenen Metho-

den ist. Für eine exakte Angabe von atomaren Deuteriumflussdichten können nicht einfach experimentelle Daten anderer Arbeiten übernommen werden, denn wie sich gezeigt hat, ist bereits eine Variation der Erosionsausbeute um einen Faktor 5, der sich aufgrund unterschiedlicher Flussdichten ergeben hat, entscheidend für quantitative Angaben und ihre Vergleichbarkeit.

Die Diskussionen zu den durchgeführten VUV-Absorptionsexperimenten veranschaulichen, wie schwierig es ist, alle Informationen (unterschiedliche Entstehungsarten) mit Hilfe einer Lichtquelle und eines Spektrometers, welches nicht hochauflösend ist, zu erhalten. Die VUV-Spektroskopie stellt trotzdem ein wirksames Mittel dar, um atomare Dichten zu bestimmen. Für zukünftige Experimente und zur Verifikation der hier gemachten Aussagen, wäre es wünschenswert, eine durchstimmbare Lichtquelle im VUV und ein hochauflösendes Spektrometer zu verwenden. Ein hochauflösenderes Spektrometer ist jedoch größer und schwerer als das für die vorliegende Arbeit verwendete und der zu konstruierende experimentelle Aufbau wäre wesentlich komplizierter und aufwendiger. Die Problematik der Temperaturbestimmung der Deuteriumatome wäre jedoch wesentlich erleichtert, da aus den Profilen die Temperatur bestimmt werden könnte, wohingegen hier eine Abschätzung verwendet wurde.

## Kapitel 6

# Einfluss von Stickstoff auf das Wachstum von a-C:H-Schichten

Das derzeitige Materialkonzept des sich im Bau befindlichen Fusionsreaktors ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) sieht als Hauptbestandteile der ersten Wand und des Divertors Beryllium, Wolfram und Kohlenstoff vor [63]. Die mit der Verwendung von Kohlenstoffmaterialien verbundene Problematik der verstärkten Tritium-Kodeposition in redeponierten amorphen Kohlenwasserstoffschichten wurde bereits ausführlich im Abschnitt 1 erläutert.

Meist bilden sich derartige tritiumreiche Schichten in Fusionsanlagen vorzugsweise in Regionen, die keinen direkten Plasmakontakt (Spalte zwischen den Wandkacheln [147], unter dem Divertor [118], in den Abpumpleitungen, ...) besitzen und demnach durch Reinigungsmethoden nur schwer erreichbar sind. Neben dem besseren Verständnis des Depositionsprozesses tritiumreicher a-C:H-Schichten liegt die Entwicklung von in situ Techniken zur Entfernung bzw. Vermeidung dieser Schichten im Hauptinteresse der derzeitigen Forschungen, da bisher keine gleichwertige Alternative zur Verwendung von Kohlenstoffmaterialien (ohne inakzeptable Nachteile) gefunden wurde.

An dem Ziel der Verminderung, Vermeidung oder Entfernung wasserstoffisotopenreicher a-C:H-Schichten wird derzeit auf verschiedene Wege herangegangen. Neben der Entwicklung von Techniken zur Reduktion der Haft Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen [155] und der Fertigung neuer dotierter Graphitmaterialien [40], die eine niedrigere Zerstäubungsrate besitzen, werden Methoden zur Entfernung der Schichten intensiv untersucht. Unter Einbeziehung des heutigen Kenntnisstandes erscheint die Oxidation der redeponierten Wasserstoffisotope bei Temperaturen  $T > 250^\circ\text{C}$  die schnellste Methode zu sein [40], um zwischen den Fusionsentladungen die Entfernung der Schichten vorzunehmen. Diese Technik besitzt jedoch entscheidende Nachtei-

le, da sie zum einen aggressiv gegenüber allen Wandmaterialien ist und die Wiederherstellung von sauerstofffreien Bedingungen ein Problem darstellt [109]. Außerdem können diese Methode z.B. in den Abpumpleitungen nicht angewendet werden.

Im Jahre 2002 wurde erstmals die Ausnutzung des aus der Photochemie [105] bekannten so genannten „Scavenger-Effektes“ in Fusionsanlagen zur möglichen Verminderung bzw. Vermeidung der angesprochenen Schichten von F. L. Tabares vorgeschlagen und erste Untersuchungen dazu veröffentlicht [142]. Scavenger-Teilchen („Radikalfänger“) wird nachgesagt, dass sie aufgrund ihrer Eigenschaften reaktive Radikale und Ionen durch Bindung in inaktive transformieren können, was dann eine Reduktion der Wachstumsrate bzw. die vollständige Vermeidung der Schichtbildung zur Folge hat. Als Ionen- bzw. Radikalscavenger wurde von Tabares Stickstoff als möglicher Kandidat vorgeschlagen. Diese Idee entwickelte sich anhand der Experimente von Tsang, May, Leeds, Rego und . . . [145, 94, 114, 90] zum Wachstum des hypothetischen Materials  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [91], für welches durch theoretische Modelle eine ähnliche Härte wie für Diamant vorhergesagt wird und hilfreiche Halbleitereigenschaften besitzen soll, die besonders für die Mikroelektronik und die Feld-Emissions-Display-Anwendung wichtig sind [145]. Die Zugabe von Stickstoff und stickstofftragenden Molekülen (z.B. Ammoniak, Blausäure, Methylamine) zur Deposition plasmaunterstützter diamant-ähnlicher Kohlenstoffschichten in CVD-Anlagen (chemische Gasphasenabscheidung) zeigte, dass der Einbau großer Stickstoffmengen in die Schichten nicht möglich und mit steigendem N/C-Verhältnis nur ein sehr kleines bzw. kein Schichtwachstum beobachtbar war. Die Autoren konnten durch verschiedene Diagnostiken zeigen, dass die entstehenden Stickstoffbindungen mit sich selbst oder mit Kohlenwasserstoffen besonders stabil sind und daher diese Moleküle zum Schichtwachstum keinen Beitrag mehr leisten. Es wurden weiterhin einige Ideen formuliert, welche Reaktionskanäle für das gezeigte Verhalten verantwortlich sein könnten.

Die Untersuchung in CVD-Anlagen erfolgt selbstverständlich nicht unter Fusionsbedingungen (Teilchenflüsse, Dichten, Temperaturen), da sie andere Ziele verfolgten. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf komplexe Umgebungen wie Divertoren oder Niedertemperatur-Plasmen, wo energetische Ionen, Elektronen, Metastabile und Radikale existieren, ist schwierig und eine Interpretation von experimentellen Befunden auf der Grundlage eines einfachen Scavenger-Effektes eher unzureichend. Experimentell konnte zwar eine Erniedrigung der Wachstumsrate bzw. die vollständige Vermeidung von redeponierten a-C:H-Schichten in Fusionsanlagen und Niedertemperatur-Plasmaanlagen gezeigt werden, jedoch kann dies auch auf die starke chemische Zerstäubung durch Ionen und Atome (atomarer Wasserstoff) zurückzuführen

sein (z.B. [132, 140]). Eine genaue Untersuchung der physikalisch-chemischen Prozesse ist erforderlich, um eine eindeutige Aussage über die Existenz eines Scavenger -Effektes in derartigen Plasmen zu erhalten.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden Experimente zum möglichen Scavenger-Effekt in Niedertemperatur-Plasmen durchgeführt und deren Ergebnisse werden in den nächsten Abschnitten ausführlich diskutiert.

## 6.1 Allgemeines zum Stickstoffeinlass in Plasmen

Eine Untersuchung des Einflusses von Stickstoff oder stickstofftragenden Molekülen auf a-C:H-Schichten ist erst dann sinnvoll und erleichtert eine mögliche Interpretation der physikalisch-chemischen Prozesse, wenn zunächst die grundlegenden Eigenschaften (Zersetzungsverhalten, Einfluss auf Elektronendichte und -temperatur, ...) von Stickstoff bei Einlass in Plasmen näher betrachtet werden. Zur Untersuchung des Zersetzungsverhaltens von Stickstoff durch plasma-chemische Prozesse wurden 2 sccm N<sub>2</sub> in Helium- und Wasserstoffplasmen injiziert. Die resultierenden Stickstoffdichten sind in Abbildung 6.1 in Abhängigkeit von der Elektronendichte des entsprechenden Plasmas dargestellt.

Zur theoretischen Beschreibung der Stickstoff-Teilchenzahldichten in Abhän-

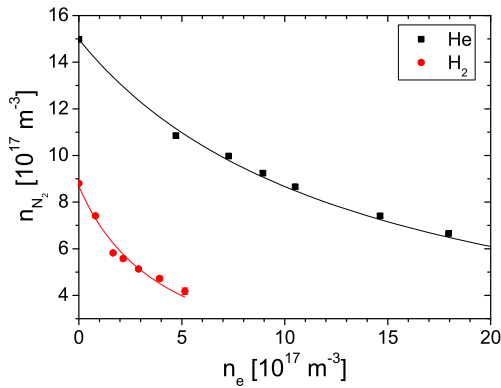


Abbildung 6.1: Stickstoff-Teilchenzahldichte in Abhängigkeit von der Elektronendichte des jeweiligen Plasmas. Die Rohdaten wurden mit Quadrupolmassenspektrometrie in der Targetkammer gemessen und mit Bayesscher Statistik ausgewertet. Die durchgezogenen Linien entsprechen einem Fit der Form:  $\frac{a}{1+b \cdot n_e}$ . (ähnlich zu [21])

gigkeit von der Elektronendichte wurde wie bereits bei der Untersuchung des Zersetzungsverhaltens von Methan in Abschnitt 4.1.3 davon ausgegangen, dass sich die Stickstoffdichte durch folgende Gleichung beschreiben lässt:

$$n_{N_2} = \frac{\Gamma_{in}(N_2) \cdot \tau_{N_2}/V}{1 + n_e \cdot K(N_2) \cdot \tau_{N_2} \cdot (V_{pla}/V)}. \quad (6.1)$$

Der Gleichung kann entnommen werden, dass auch hier die experimentell ermittelten Teilchenzahldichten durch einen Fit der Form  $\frac{a}{1+b \cdot n_e}$  beschrieben

werden können. Abbildung 6.1 zeigt, dass sowohl für Wasserstoff- als auch für Heliumplasmen die theoretischen Überlegungen die experimentellen Daten gut wiedergeben. Die für die theoretischen Kurven ermittelten Fitparameter (mit  $V = 0,15\text{m}^3$ ,  $V_{pla} = 0,006\text{m}^3$  und  $\Gamma_{in} = 8,96 \cdot 10^{17}\text{Teilchen/s}$ ) und die sich daraus ergebenden Ratenkoeffizienten und Aufenthaltszeiten sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

	He	H <sub>2</sub>
$a$ (in $\text{m}^{-3}$ )	$(8,7 \pm 0,2) \cdot 10^{17}$	$(1,5 \pm 0,03) \cdot 10^{18}$
$b$ (in $\text{m}^3$ )	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-18}$	$(7,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-19}$
$K$ (in $\text{m}^3/\text{s}$ )	$(7,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-17}$	$(4,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-16}$
$\tau$ (in ms)	$250 \pm 5$	$146 \pm 3$

*Tabelle 6.1:* Fitparameter und Ratenkoeffizienten für die Zersetzung von Stickstoff in He- bzw. H<sub>2</sub>-Plasma, sowie die Aufenthaltszeit von Stickstoff im betrachteten Volumen, welche durch die Leistung des Pumpsystems bestimmt wird.

Die ermittelten Ratenkoeffizienten enthalten wie bei der Methanzerersetzung alle Prozesse der Ionisation und Dissoziation, die eine Änderung der Stickstoffmoleküldichte durch Stöße mit Plasmateilchen verursachen können. Der Vergleich mit den in Tabelle 4.1 zusammengefassten Ratenkoeffizienten für Methan (He:  $K \approx 4,16 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ , H<sub>2</sub>:  $K = 1,9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$ ) zeigt, dass die Ratenkoeffizienten für Stickstoff fast zwei Größenordnungen kleiner sind. Dieser Sachverhalt kann dadurch erklärt werden, dass ein Stickstoffmolekül eine sehr hohe Bindungs- bzw. Ionisationsenergie ( $\text{N} \equiv \text{N}$ : 945,4 kJ/mol (siehe A.1), 1. Ionisierungsenergie: 1402 kJ/mol [56]) besitzt und diese bei der Dissoziation bzw. Ionisation vom Plasma aufgebracht werden muss. Weiterhin ist auffällig, dass wie bereits bei Methan der Ratenkoeffizient für die Zersetzung von Stickstoff in Heliumplasmen fast eine Größenordnung kleiner ist als in Wasserstoffplasmen. Dies kann ebenfalls nur durch Ladungsaustauschreaktionen erklärt werden, die in Wasserstoffplasmen einen wesentlich größeren Anteil an der Umwandlung von Stickstoffmolekülen in Stickstoffmolekülonen (gehen dem Signal der neutralen Stickstoffmoleküle im QMS verloren) besitzen.

Bei der Untersuchung der Massenspektren, die sich bei Einlass von Stickstoff in die entsprechenden Plasmen ergaben, zeigen sich neben deutlichen Signaländerungen auf den Massenzahlen 14 und 28 amu, die eindeutig molekularem Stickstoff zu zuordnen sind, Signaländerungen unter anderem auf den Massenzahlen 2, 16, 17, 26, 27, 30, 31, 52 und 53 amu. Im Falle von Heliumplasmen (ohne Stickstoffinjektion) ergab sich ein Anstieg des Signals für molekularen Wasserstoff (Massenzahl 2) mit steigender Elektronendich-



te, was darauf hinweist, dass durch Heliumplasmen Wasserstoff freigesetzt wird. Aufgrund früherer Experimente mit Wasserstoffplasmen und Kohlenwasserstoffinjektionen kam es zur Deposition von a-C:H-Schichten an und in allen Komponenten des Plasmagenerators (Wände der Targetkammer und Druckstufe, Kathode, Anode und der Neutralisatorplatte), in denen durch Kodeposition von Wasserstoff (gleiche Problematik wie in großen Fusionsanlagen) dieser dort eingelagert wurde. Aus der Literatur [117] ist bekannt, dass es durch Stöße von Heliumionen mit entsprechenden a-C:H-Schichten und zusätzlicher Erhöhung der Wandtemperatur (Energieübertrag der Teilchen an die Wände) zur Austreibung von Wasserstoff kommen kann, was mit zunehmender Plasmadichte noch verstärkt wird.

Bei Injektion von Stickstoff in Helium- und Wasserstoffplasmen verringert sich die vorliegende Wasserstoffdichte bei gleichzeitig steigendem Signal auf den Massenzahlen 16 und 17 amu, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich bei der Zersetzung von Stickstoff durch die Reaktion mit Wasserstoff Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) bildet. Diese Beobachtungen können durch folgende mögliche chemische Reaktionen veranschaulicht werden [149, 150]:



Ammoniak kann demnach durch Dissoziation von molekularem Stickstoff und sukzessiver Anlagerung von Wasserstoff gebildet werden.

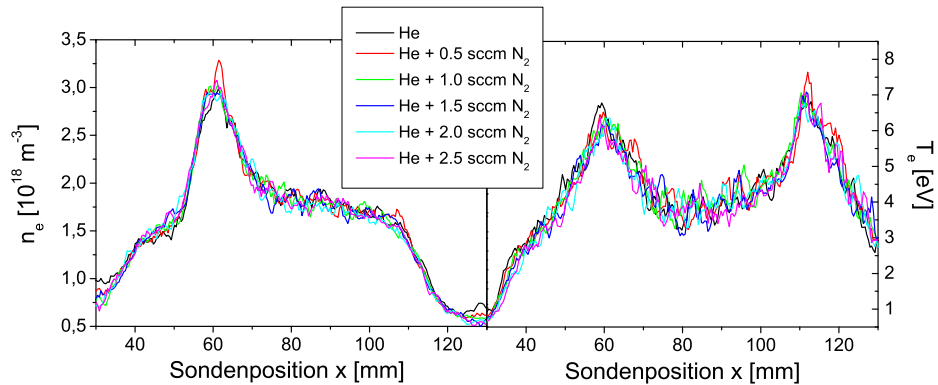
Die Reaktionen auf den Massenzahlen 26, 27, 30, 31, 52 und 53 amu weisen darauf hin, dass es neben der Bildung von Ammoniak auch zur Entstehung von Kohlenwasserstoff-Stickstoff-Verbindungen wie Blausäure ( $\text{HCN}$ ), welche die Reaktionen auf 26 und 27 amu hervorrufen, Methylamin ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ : Reaktionen besonders auf den Massenzahlen 30 und 31 amu) und Cyan ( $\text{C}_2\text{N}_2$ : Reaktionen auf den Massenzahlen 52 und 53 amu) kommt. Diese Verbindungen können jedoch nur gebildet werden, wenn die oben angesprochenen a-C:H-Schichten an den Wänden vorhanden sind, die aufgrund von Oberflächenreaktionen von Stickstoff bzw. Ammoniak erodiert werden, da keine Kohlenwasserstoffe zusätzlich injiziert wurden. Die Entstehung von detektierbaren Kohlenwasserstoff-Stickstoff-Verbindungen bei Injektion von Stickstoff in Helium- bzw. Wasserstoffplasmen ist ein erster Hinweis dafür, dass der einleitend beschriebene Scavenger-Effekt möglicherweise durch Oberflächenprozesse überdeckt bzw. gar nicht vorhanden sein kann. Die physikalisch-chemischen Prozesse, die zu einem Oberflächen- bzw. Volumeneffekt (Scaven-

ger-Effekt) führen, werden ausführlich in den nächsten beiden Abschnitten behandelt.

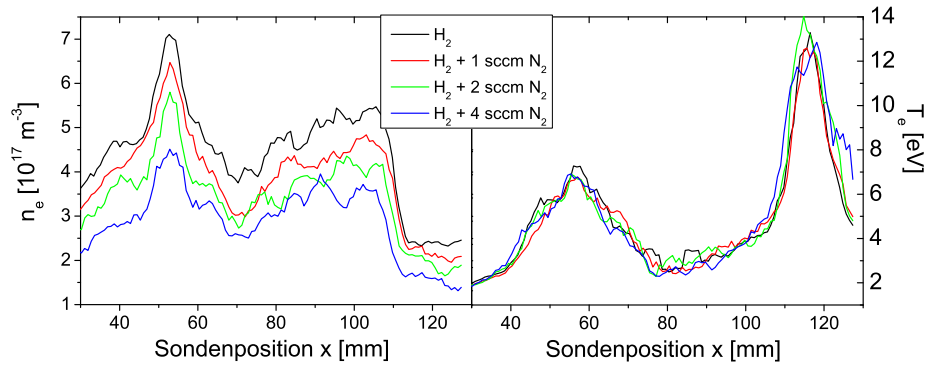
Neben dem Verhalten der molekularen Stickstoff-Teilchenzahldichte in Abhängigkeit von der Elektronendichte wurde bei festem Entladungsstrom durch Variation der Stickstoffmenge der Einfluss der Injektion auf die Elektronendichte und -temperatur für Wasserstoff- und Heliumplasmen mit Hilfe von Langmuirsondenmessungen untersucht. Diese Untersuchung ermöglicht die Detektion einer eventuellen Veränderung der Plasmaparameter (z.B. Abkühlung). Die Auswertung der Kennlinien der Sondenmessungen auf der Grundlage der in [26] dargestellten Sondentheorie, ist streng genommen nur für Plasmen einer Gasart möglich, da für die Bestimmung der Elektronendichte die Masse der Ionen eingeht. Bei der Bestimmung des Einflusses von Stickstoff auf die Plasmaparameter war die Verunreinigung der Plasmen durch die Stickstoffzugabe jedoch sehr gering, da im Verhältnis zum Heliumfluss (200 sccm) bzw. Wasserstofffluss (100 sccm) etwa 1% (in He) bzw. 2% (in H<sub>2</sub>) Stickstoff (maximal 2,5 sccm bzw. maximal 4 sccm) hinzugegeben wurde, wenn neben den Einlassmengen auch die Kompressionsverhältnisse der an den Plasmagenerator angeschlossenen Turbomolekularpumpen berücksichtigt werden. Demnach ist davon auszugehen, dass die experimentell ermittelten Plasmaparameter als tatsächlich vorliegende betrachtet werden können.

Abbildung 6.2 zeigt die vollständigen mit den Langmuirsonden ermittelten Plasmaparameterprofile (hierbei ist wie bereits angesprochen nur die erste Hälfte der Profile realistisch) für die untersuchten Wasserstoff- und Heliumplasmen. Im Falle der untersuchten Plasmaparameter des Heliumplasmas (siehe Abbildung 6.2a) zeigt sich, dass Stickstoff in geringen Mengen weder einen Einfluss auf die Elektronendichte noch auf die -temperatur des Plasmas ausübt. Für das untersuchte Wasserstoffplasmas ist jedoch ein anderes Resultat sichtbar (siehe Abbildung 6.2b), denn hierbei liegt zwar keine Änderung der Elektronentemperatur bei Variation der Stickstoffmenge vor, jedoch ist mit steigender Stickstoffmenge eine eindeutige Verringerung der Elektronendichte detektierbar.

Für beide Plasmen kann anhand der Ergebnisse für die Elektronentemperaturen davon ausgegangen werden, dass das Plasma durch Injektion kleiner Mengen Stickstoff nicht gekühlt wird. Der Unterschied zwischen Helium- und Wasserstoffplasma im Bezug auf die Veränderung der Elektronendichte kann anhand des Nachionisationsprozesses des Neutralgases, welcher bereits in Abschnitt 4.3.2 erläutert wurde, erklärt werden. Da Helium chemisch inert ist, geht es keine Verbindungen mit dem eingelassenen Stickstoff ein. Bei der Injektion von Stickstoff in Wasserstoffplasmen wird wie bereits angespro-



(a) Heliumplasma.



(b) Wasserstoffplasma.

Abbildung 6.2: Radiale Profile der Elektronendichte und -temperatur bei Einlass unterschiedlicher Mengen Stickstoff in ein Helium- und ein Wasserstoffplasma.

chen Ammoniak in hoher Konzentration gebildet. Das zur Folge hat, dass die Wasserstoffneutralgasdichte herabgesenkt wird. Durch das Herabsenken der Neutralgasdichte steht weniger Wasserstoff für den Nachionisationsprozess zur Verfügung, wodurch die Elektronendichte trotz geringer Mengen an injiziertem Stickstoff deutlich sinkt. Die Tatsache, dass sich dieser Effekt mit steigender Stickstoffmenge verstärkt, spricht ebenfalls für die eben vorgestellte Erklärung.

Die Kenntnis der allgemeinen Eigenschaften (im Bezug auf Elektronendichte und -temperatur des Plasmas) und die Bildung der bereits erwähnten Verbindungen, die bei einem Oberflächeneffekt von Stickstoff bzw. Ammoniak mit a-C:H-Schichten entstehen, ermöglichen im Folgenden ein besseres Verständnis der ablaufenden Prozesse. In den nächsten Abschnitten soll nun auf die Wechselwirkung von Stickstoff mit Kohlenwasserstoffschichten und Kohlenwasserstoffen in der Gasphase näher eingegangen werden, wobei der Einfluss

durch energetische Teilchen anhand zweier experimenteller Aufbauten studiert wurde.

## 6.2 Experimente mit direktem Plasmaeinfluss

Zur Untersuchung des Einflusses von Stickstoff ( $N_2$ ) und stickstofftragenden Molekülen ( $NH_3$ ) auf das Wachstum von amorphen Kohlenwasserstoffschichten unter Beteiligung energetischer Teilchen wurde der bereits in Abbildung 5.2 dargestellte experimentelle Aufbau verwendet. Um eine eindeutige Unterscheidung zwischen den Experimenten dieses Abschnittes und den Experimenten ohne Plasmaeinfluss, d.h. die Untersuchung des Einflusses von Stickstoff auf das Wachstum von a-C:H-Schichten weit entfernt vom Plasma, vorzunehmen, sollen die hier diskutierten Experimente als „Targetkammer-Experimente“ bezeichnet werden.

Der Manipulator mit den zu untersuchenden a-C:H-Schichten wurde in den meisten Experimenten so positioniert, dass der Abstand zwischen zu untersuchendem Wafer und optischer Achse etwa 17 cm betrug. Bei einem angenommenen Plasmaradius (sichtbare Plasmasäule) von etwa 3-4 cm hatte die a-C:H-Probe einen Abstand zum Plasmarand von ca. 13 cm. Der Einlass von  $CH_4$ ,  $N_2$  und  $NH_3$  erfolgte durch die eingezeichnete Düse die sich auf der gegenüberliegenden Seite der Experimentierkammer befand, damit die eingelassenen Moleküle bei Durchgang durch das Plasma zersetzt und transformiert werden konnten, um dann die Probe auf direktem Wege zu erreichen. Die Untersuchung des Schichtwachstums erfolgte mit Hilfe der bereits in früheren Abschnitten angesprochenen Weißlicht-Reflektometrie. Die Zusammensetzung der sich einstellenden Gasmischung aufgrund plasma-chemischer Prozesse wurde mittels des an die Targetkammer angeschlossenen Quadrupolmassenspektrometers untersucht, wobei darauf hinzuweisen ist, dass nur neutrale, stabile Moleküle und Atome zu Signaländerungen im QMS (aufgrund der Positionierung) beitragen konnten.

Der beschriebene Aufbau wurde für die Untersuchung des Verhaltens von a-C:H-Schichten bei Hinzugabe von  $N_2$  und  $NH_3$  in Argon-, Helium- und Wasserstoffplasmen verwendet, um einen Einfluss von energiereichen Neutralen genauer zu analysieren. Eine eindeutige Aussage über energiereiche Neutrale kann jedoch nur dann getroffen werden, wenn der Einfluss von chemischer Zerstäubung durch Ionen ausgeschlossen werden kann, da diese einen starken Effekt auf die Wachstumsraten von a-C:H-Schichten zeigen. Der Einfluss von Stickstoffmolekülonen auf die Erosionsausbeute von a-C:H-Schichten in

Abhängigkeit von der Ionenenergie wurde ausführlich in Teilchenstrahlexperimenten der Arbeitsgruppe von W. Jacob analysiert [127] und das Hauptergebnis ist in Abbildung 6.3 im Vergleich zur Erosionsausbeute durch Neonionen dargestellt.

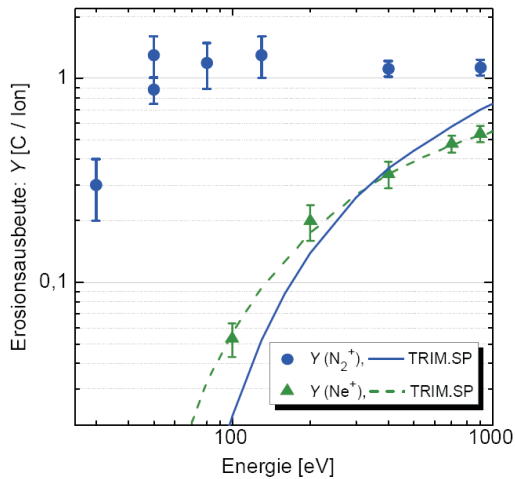


Abbildung 6.3: Erosionsausbeute  $Y$  von a-C:H-Schichten für ein Bombardement mit  $N_2^+$ - und  $Ne^+$ -Ionen in Abhängigkeit von der Ionenenergie. Die untersuchten Proben hatten etwa eine Temperatur von 340K. Die durchgezogenen Linien wurden mit Hilfe des TRIM.SP-Codes, der die physikalische Zerstäubung berücksichtigt, für eine Oberflächenbindungsenergie von  $E_{SB} = 2,8$  eV berechnet. [127]

Der Graphik ist leicht zu entnehmen, dass die theoretischen Berechnungen mit dem TRIM.SP-Code, der ausschließlich Zwei-Körper-Stöße und somit die physikalische Zerstäubung berücksichtigt, für Stickstoffmolekülonen die experimentellen Daten nicht wiedergeben können. Die gemessenen Erosionsausbeuten zeigen im Bereich von 50 bis 900 eV praktisch keine Energieabhängigkeit und der gesamte Verlauf ist durch physikalische Zerstäubung nicht zu erklären. Für Neonionen hingegen, die eine ähnliche Masse besitzen wie Stickstoff, zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Energie der Ionen, die gut durch den Code wiedergegeben werden kann.

### 6.2.1 $N_2$ -Injektion in Argonplasmen

Zur Überprüfung, ob der starke Einfluss durch Stickstoffmolekülonen (siehe Abbildung 6.3) auf das Wachstum von a-C:H-Schichten für die Experimente der vorliegenden Arbeit berücksichtigt werden muss, wurden Experimente in Argon mit einer mittleren Elektronendichte von  $\bar{n}_e = 1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  (Maximum:  $n_e \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  im Peak) und einer mittleren Elektronentemperatur von  $\bar{T}_e = 2$  eV (Maximum:  $T_e = 3$  eV im Peak) durchgeführt, da aufgrund der Inertheit von Argon davon ausgegangen werden kann, dass der reine Einfluss von Stickstoff und Stickstoffionen ohne weitere Reaktionen (z.B. mit Wasserstoff) untersucht wird.

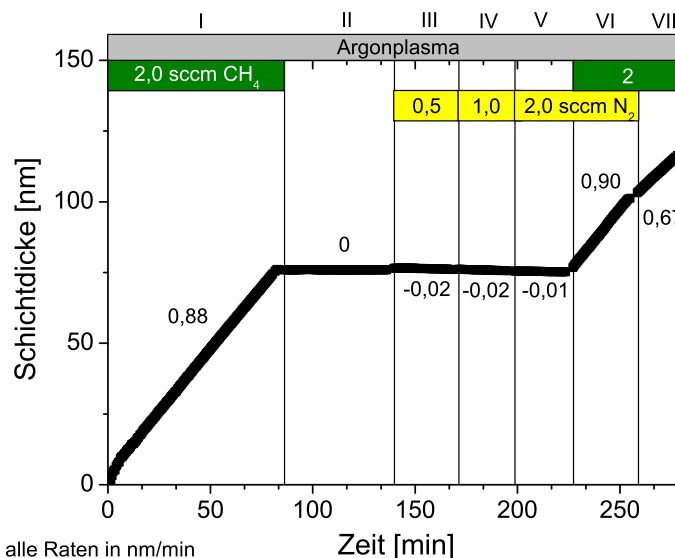


Abbildung 6.4: Schichtdickenverlauf als Funktion der Zeit für die Untersuchungen zum Einfluss von Stickstoff auf das Schichtwachstum von a-C:H-Filmen. Untersucht wurde die Schichtbildung durch den Einlass von 2 sccm CH<sub>4</sub>, den Einlass von unterschiedlichen Mengen Stickstoff und die Mischung von CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub> in einem 1:1 Verhältnis in einem Argonplasma.

Zunächst wurde eine frische a-C:H-Schicht durch reinen CH<sub>4</sub>-Einlass (I) erzeugt mit einer Depositionsrate von 0,88 nm/min. Anschließend wurde der Einfluss des Argonplasmas auf die frisch gewachsene Schicht untersucht. Der Graphik 6.4 ist zu entnehmen, dass bei reiner Plasmaphase (II) kein Schichtveränderung stattfindet, da sich eine Rate von 0 nm/min einstellt. Zur Überprüfung des Einflusses von Stickstoffmolekülen, -atomen oder -ionen wurden verschiedene Mengen Stickstoff durch die Düse injiziert und das Schichtverhalten beobachtet. Theoretisch wäre davon auszugehen, dass, wenn es einen Einfluss durch chemische Zerstäubung oder Erosion gibt, dann müsste dieser eine Abhängigkeit von der Einlassmenge zeigen. Diese Annahme konnte experimentell nicht bestätigt werden, da sich zwar eine minimale Erosion einstellte, die jedoch nicht abhängig von der Stickstoffmenge war. Unter Berücksichtigung des Messfehlers der Weißlicht-Reflektometrie, der für die Raten mit 0,01 nm/min abgeschätzt wird, ist diese nahezu konstant und unabhängig von der Stickstoffmenge. Der Fakt einer minimalen Erosion ist darauf zurückzuführen, dass es durch den Methaneinlass für die Beschichtung in Phase I durch den Zersetzungsprozess zur Bildung von Wasserstoffatomen und -molekülen kommt, die nur sehr langsam durch die Turbomolekularpumpen abgepumpt werden. Die Quadrupolmassenspektrometerdaten zeigen im Bereich der Stickstoffinjektion die Bildung einer kleinen Menge an Ammoniak,

der durch Oberflächenreaktionen (siehe QMS-Signaländerungen der Massenzahl 17 in Abbildung 6.5a) zur Erosion der frisch gewachsenen Schicht beiträgt. Da die Menge an Wasserstoff im Injektionsvolumen begrenzt ist, zeigt sich demnach auch keine Abhängigkeit von der eingelassenen Stickstoffmenge. Es kann an dieser Stelle gesagt werden, dass chemische Zerstäubung durch Stickstoffmolekülonen keinen bzw. nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Schichtwachstum ausübt und somit bei weiteren Interpretationen der Experimente zumindest in Argon nicht berücksichtigt werden muss.

Zur Untersuchung des Einflusses von Stickstoff auf das Wachstum von a-C:H-Schichten wurden gleichzeitig 2 sccm CH<sub>4</sub> und 2 sccm N<sub>2</sub> (VI) durch die Düse in das Argonplasma injiziert. Das Ergebnis dieses Experimentes ist ebenfalls der Abbildung 6.4 zu entnehmen. Für diese Konfiguration ist eine Wachstumsrate von 0,90 nm/min detektierbar, wobei sich die optischen Konstanten der gewachsenen Schicht bei gleichzeitigem Einlass im Vergleich zu reinem Methaneinlass nicht geändert haben. Weiterhin kann festgestellt werden, dass diese Rate nahezu mit der bei reinem Methaneinlass in Phase I übereinstimmt. Es scheint so, als würde Stickstoff keinen Einfluss auf das Wachstum der a-C:H-Schicht ausüben. Verwunderlich ist dann nur, warum in Phase VII, in der erneut ausschließlich Methan injiziert wurde, eine reduzierte Wachstumsrate von 0,67 nm/min bestimmbar ist.

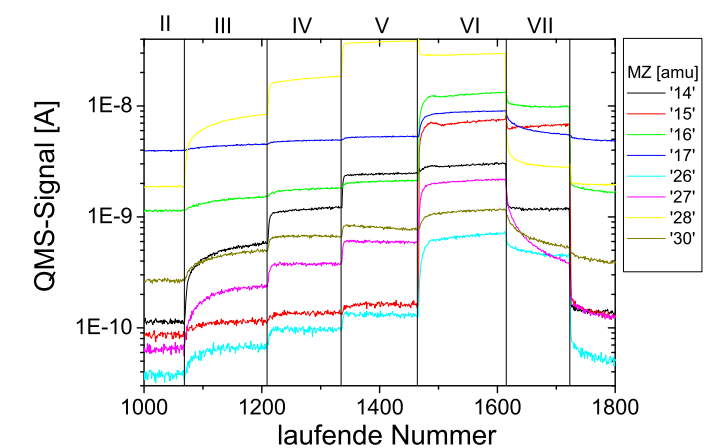
Zur Klärung dieser Frage sind die Weißlicht-Reflektometrie-Messungen alleine nicht aussagekräftig und daher muss die sich einstellende Gaszusammensetzung in den einzelnen Bereichen näher betrachtet werden, die mit Hilfe des angeschlossenen QMS detektiert wurde.

Zur Untersuchung der Gaszusammensetzung und der Aufstellung der wahrscheinlichsten Komponenten wurden zunächst die QMS-Daten genauer betrachtet. Zum besseren Verständnis der folgenden Ausführungen wurden die QMS-Rohdaten in Abbildung 6.5 für einige wichtige Massenzahlen zusammengestellt.

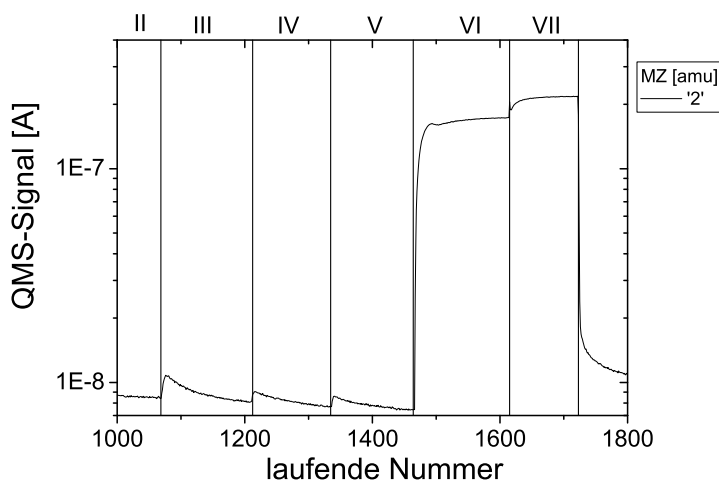
Wie bereits erwähnt (siehe Abbildung 6.5b), befindet sich in den Phasen III bis V aufgrund des vorherigen Einlasses von Methan noch Wasserstoff in der Anlage, wobei das entsprechende QMS-Signal der Massenzahl 2 amu bei Einlass unterschiedlicher Mengen Stickstoff zunächst infolge der Druckänderung ansteigt und dann unter das Niveau aus der Phase II fällt. Dies ist ein Hinweis dafür, dass Wasserstoff konsumiert wird. Gleichzeitig ist Abbildung 6.5a zu entnehmen, dass in den Phasen III bis V das QMS-Signal der Massenzahl 17 amu minimal ansteigt.

Neben den bereits angesprochenen Massenzahlen kann in diesen Phasen des Experimentes eine eindeutige Signaländerung auf den Massenzahlen 14, 26, 27, 28 und 30 amu detektiert werden. Da keine Kohlenwasserstoffe zu dieser Zeit injiziert wurden, können diese Signaländerungen ausschließlich durch

Stickstoff (MZ: 14 und 28 amu) und Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen hervorgerufen werden. Die gebundenen Kohlenwasserstoffe können hierbei nur aufgrund von Oberflächenreaktionen von Stickstoff bzw. Ammoniak mit a-C:H-Schichten (an den Wänden bzw. auf dem Wafer) erzeugt werden.



(a) Wichtige Massenzahlen.



(b) Massenzahl 2.

Abbildung 6.5: Darstellung der QMS-Signale für verschiedene Massenzahlen für die Phasen II bis VII (laufende Nummer steht hierbei für einen Messpunkt).

Der starke Anstieg der Massenzahl 16 amu (gegenüber der Massenzahl 17 amu) in Phase VI zeigt eindeutig das Vorhandensein von  $\text{CH}_4$ -Molekülen im Beobachtungsvolumen an. Der Anstieg der Massenzahl 17 amu und das geringere Signal der Massenzahl 2 amu in diesem Bereich, im Gegensatz zur Phase VII, weist auf einen erhöhten Konsum an Wasserstoff und die damit verbundene Erhöhung der Ammoniakmenge bei gleichzeitigem Einlass von



Methan und Stickstoff hin. Die anderen dargestellten Signale für verschiedene Massenzahlen zeigen ebenfalls Änderungen bei gleichzeitigem Einlass, jedoch kann erst der Blick auf die QMS-Differenzsignale weitere Hinweise auf das Vorhandensein bestimmter Moleküle geben und die Aufstellung möglicher Hypothesen für die Bayessche Analyse erleichtern. In Abbildung 6.6 sind die QMS-Differenzsignale für die Massenzahlen 12-17 und 24-31 amu dargestellt. Neben den gezeigten Massenzahlen gibt es noch weitere, auf denen eine Signaländerung detektierbar ist, die hier jedoch nicht gezeigt werden, da es ausschließlich um die Vorgehensweise bei der Aufstellung von hypothetischen Gasmischungen geht und nur einen Eindruck dafür vermitteln soll, anhand welcher Signaländerungen eine mögliche Existenz bestimmter Moleküle bereits ohne Bayessche Wahrscheinlichkeitstheorie bestimmbar ist.

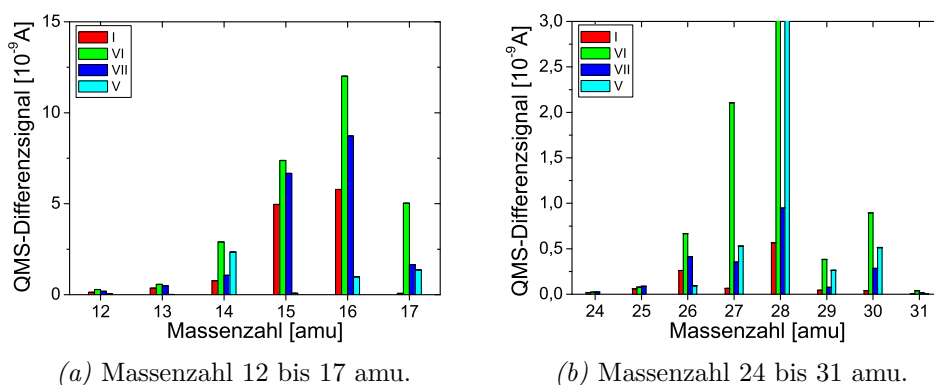


Abbildung 6.6: QMS-Differenzsignale für verschiedene Massenzahlen der Phasen I, V, VI und VII.

Besonders auffällig ist die Veränderung des Verhältnisses der Massenzahl 26 amu zur Massenzahl 27 amu. In der Phase V liegt bei Annahme der 100% auf der Massenzahl 27 amu ein prozentualer Wert von 18% für das Differenzsignal der Massenzahl 26 amu vor. Dieser Wert entspricht gut dem theoretischen Zerfallsmuster („cracking pattern“ (CP)) für Blausäure (HCN) (siehe A.3). In Phase I ist der Wert für Massenzahl 26 amu sehr viel höher als für Massenzahl 27 amu, was eindeutig auf das Vorhandensein von Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) hinweist. Bei einem angenommenem 100% Signal auf Massenzahl 26 amu ergibt sich für Massenzahl 27 amu ein Wert von 25%. Dieser entspricht jedoch nicht dem CP für Acetylen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich neben Acetylen auch noch weitere  $\text{C}_2$ - bzw.  $\text{C}_3$ -Kohlenwasserstoffe in der Gasmischung befinden. Im Falle des gleichzeitigen Einlasses (Phase VI) ist das Verhältnis der Werte wieder andersherum und es ergibt sich für

die Massenzahl 26 amu ein prozentualer Wert von 32%, wenn das Signal der Massenzahl 27 amu als 100% angenommen wird. Da davon auszugehen ist, dass sich HCN (aufgrund der Kenntnisse aus der Phase V) in der Mischung befindet, kann aufgrund des fast doppelt so großen (prozentualen) Signals auf der Massenzahl 26 darauf geschlossen werden, dass sich zusätzlich Acetylen in der Mischung befindet. Hinzu kommt, dass es keine chemischen Anhaltspunkte für einen derart starken Anstieg der Ethan- bzw. Ethenmenge (nur sehr kleine Anteile auf MZ: 26 und 27 amu) gibt, wenn die Verhältnisse aus der Phase I berücksichtigt werden.

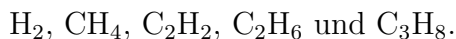
Aus der Literatur ist bekannt [145, 94], dass es bei Reaktionen von Ammoniak mit  $\alpha$ -C:H-Schichten zur Bildung von Methylamin ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) kommt, welches bei Vorhandensein besonders auf den Massenzahlen 30 und 31 amu starke Signaländerungen hervorruft. Diese Änderungen können auch im hier betrachteten Fall bei gleichzeitigem Einlass sehr gut beobachtet werden. Die relativ starke Änderung auf Massenzahl 31 amu gegenüber Massenzahl 30 amu kann aufgrund des Zerfallsmusters nicht durch Ethan (siehe A.3) erklärt werden, so dass diese Verhältnisse die Bildung von Methylamin nahe legen.

Bei gleichzeitigem Einlass können zusätzlich zu den gezeigten Signaländerungen auf der Massenzahl 52 und 53 amu merkliche Reaktionen detektiert werden, was bei Einlass von Methan und Stickstoff eindeutig auf das Vorhandensein von Cyan ( $\text{C}_2\text{N}_2$ ) hinweist, welches bei der Bayesschen Wahrscheinlichkeitsrechnung mit berücksichtigt werden muss. Die Verhältnisse der QMS-Differenzsignale der Massenzahlen 38 bis 41 amu geben Anlass dazu, Acetonitril ( $\text{H}_3\text{C-CN}$ ) als mögliches Molekül in der Gasmischung zunächst nicht auszuschließen, sondern als sehr wahrscheinlich anzusehen.

Die Ausführungen sollen zeigen, wie kompliziert die Interpretation schon aufgrund der QMS-Differenzsignale ist, wenn Stickstoff und Kohlenwasserstoffe gleichzeitig in ein Plasma injiziert werden. Diese Komplexität ist bereits anhand der ausgewählten Massenzahlen in Abbildung 6.5 sichtbar und kann nur mit Hilfe der Bayesschen Wahrscheinlichkeitsrechnung zu einer Aussage über die wahrscheinlichste Gaszusammensetzung gebracht werden.

Die Bayesschen Rechnungen für den vorliegenden Fall wurden auf der Grundlage von 15 (Phasen I und V) bzw. 17 (Phasen VI und VII) QMS-Differenzsignalen (d.h. Signale für 15 bzw. 17 Massenzahlen) durchgeführt und die Ergebnisse sind in Abbildung 6.7 zusammengestellt worden.

Bei reinem Einlass von Methan (Phase I) zeigt sich die Kombination folgender Gase als am wahrscheinlichsten, um die experimentellen Daten wiederzugeben:



Bei der Zersetzung von Methan wird, wie erwartet, eine große Menge Wasserstoff freigesetzt (siehe Abbildung 6.7b). Weiterhin wird Acetylen ( $C_2H_2$ ) und eine geringe Menge Ethan ( $C_2H_6$ ) gebildet. Erst zusätzlich durch die Hinzunahme von Propan zur Gasmischung ( $C_3H_8$ , nicht kalibriert, deshalb nur in relativen Einheiten) ist das QMS-Signalspektrum für die Zersetzung von Methan vollständig wiedergebbar.

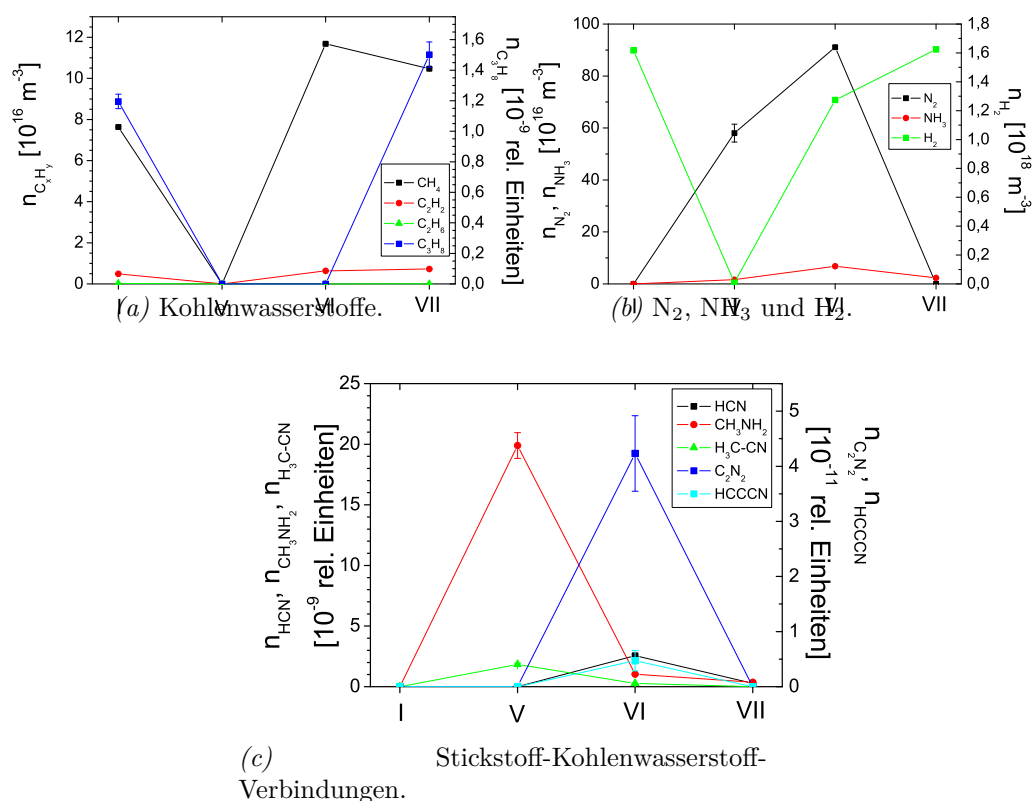


Abbildung 6.7: Dichten der Einzelgase aus denen das Gasgemisch der Phasen I, V, VI und VII aus Abbildung 6.4 zusammengesetzt war, die mit Hilfe der Bayesschen Analyse der QMS-Signale ermittelt wurden.

Anhand der Quadrupolmassenspektrometermessungen ist es nicht möglich eine eindeutige Aussage über den Bildungsort der höherkettigen Kohlenwasserstoffe zu treffen. Es wird sich jedoch in den folgenden Abschnitten zeigen, dass die experimentellen Ergebnisse auf Volumenreaktionen (siehe Abbildung 4.34) zwischen Zersetzungsprodukten von Methan hinweisen.

Die bereits angesprochene Bildung von Ammoniak und das Herabsinken des Wasserstoffsignals werden durch die Rechnungen gut gezeigt und können Abbildung 6.7b eindeutig entnommen werden. Neben Ammoniak werden auch

Blausäure (HCN) und Methylamin ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) in geringer Menge produziert. Erst die Hinzunahme von Acetonitril ( $\text{H}_3\text{C-CN}$ ) zur Gasmischung bei den Rechnungen für die Phase V sorgt für eine gute Wiedergabe der experimentellen Daten.

Auffällig an den Ergebnissen für den gleichzeitigen Einlass ist, dass weder Ethan noch Propan in der Mischung enthalten sind, da die Rechnungen gezeigt haben, dass diese die Übereinstimmung der theoretisch berechneten mit den experimentellen Daten erheblich verschlechtern. An ihrer Stelle tragen neben folgenden Molekülen:



wie bereits oben angesprochen wurde, Cyan ( $\text{C}_2\text{N}_2$ ) und zusätzlich Cyanoacetylen ( $\text{HCCCN}$ ) zu den QMS-Signalen der untersuchten Gasmischung bei und geben diese vollständig wieder.

In der Phase VII werden zusätzlich zu den Molekülen aus der Phase I noch Ammoniak, Blausäure und Methylamin detektiert. Ein Grund dafür ist das Saugvermögen der Turbomolekularpumpen für dissoziierten Stickstoff. Durch Reaktionen mit Wasserstoff kann es zur Bildung geringer Mengen Ammoniak kommen. Die Bildung von Methylamin und Blausäure ist dann durch Reaktionen zwischen Ammoniak und Kohlenwasserstofffragmenten in der Gasphase bzw. Oberflächenreaktionen mit den a-C:H-Schichten erklärbar.

Im Kapitel 3 wurde bereits ausführlich beschrieben, dass die Bayessche Datenanalyse nur dann verlässliche Resultate liefert, wenn die Vorinformationen (in diesem Fall alle an der Gaszusammensetzung beteiligten Moleküle und Atome) ausreichend sind. Da es sich um eine Wahrscheinlichkeitsrechnung handelt, können demnach auch nur Aussagen über die wahrscheinlichsten Gaszusammensetzungen gemacht werden.

Die angegebenen Gaszusammensetzungen führten zu einer guten Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten QMS-Differenzsignalen der einzelnen Bereiche und den mit Hilfe der Bayesschen Statistik bestimmten. Im Folgenden soll nun dem Bildungsmechanismus etwas genauer auf den Grund gegangen werden. Aus der Literatur (z.B. [145, 54]) ist als einziger Oberflächenprozess der in Abbildung 6.8 skizzierte Reaktionsweg bekannt. Hierbei werden durch folgende Reaktion Methyl-Radikale von der Oberfläche erodiert und im Molekül Methylamin an  $\text{NH}_2$ -Molekülradikale gebunden. [145, 94]



Das in Gleichung 6.8 gebildete Methylamin kann seinerseits redissoziieren oder einer sukzessiven  $H^0$ -Abstraktion unterliegen und somit Blausäure produzieren. Dieser Vorgang ist sowohl in Abbildung 6.8 dargestellt als auch in den folgenden chemischen Gleichungen zusammengefasst [145, 94]:

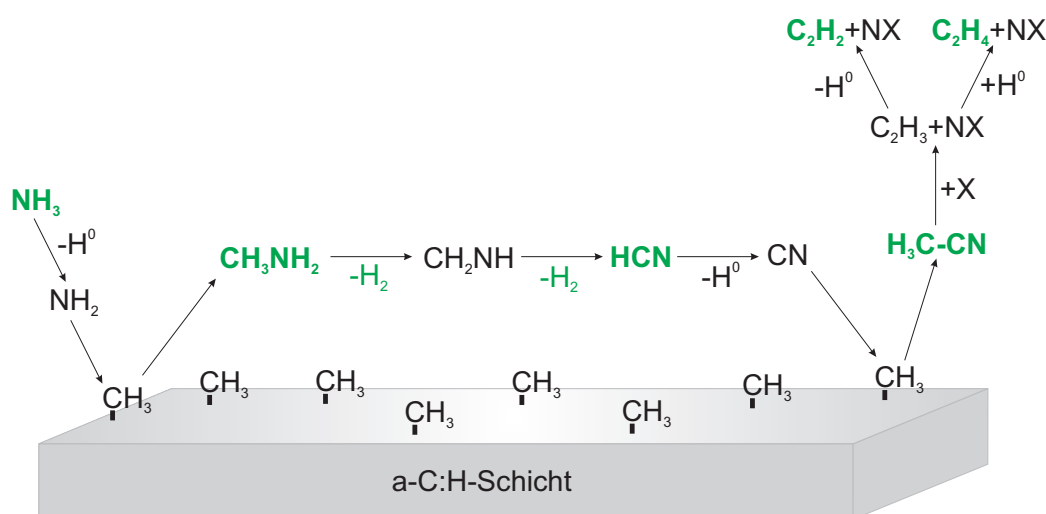
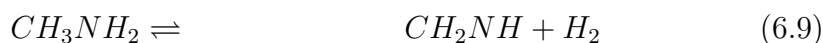
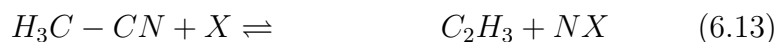
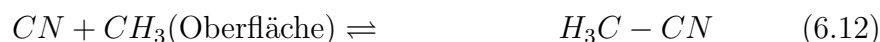


Abbildung 6.8: Mögliche Reaktionswege zur Erzeugung von Methylamin ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), Blausäure ( $\text{HCN}$ ) und Acetonitril ( $\text{H}_3\text{C-CN}$ ) durch Oberflächenreaktionen. (Weiterentwicklung von [54])

Die gebildete Blausäure kann durch Stoßprozesse mit Elektronen bzw. mit atomarem Wasserstoff einer  $H$ -Abstraktion unterliegen, so dass sich  $\text{CN}$ -Radikale bilden, die ihrerseits ebenfalls Methyl-Radikale von der Oberfläche erodieren können. Diese Verbindung führt zur Bildung von Acetonitril, welches wie in Abbildung 6.8 dargestellt ist, ebenfalls zersetzt werden kann. Die chemischen Reaktionen, die die beschriebenen Prozesse wiedergeben können, sind folgendermaßen zusammenfassbar (teilweise aus [108] und [139]):



Der beschriebene Oberflächenprozess durch  $\text{NH}_2$ -Radikale kann die experimentell ermittelte minimale Erosion der  $\alpha\text{-C:H}$ -Schicht erklären. Durch die Bildung von Methylamin und HCN kann der aufgestellte Reaktionsweg bis Gleichung 6.10 ebenfalls bestätigt werden. Das Vorhandensein von Acetonitril in der Phase 5 spricht für den gezeigten Reaktionsweg von Gleichung 6.11 bis Gleichung 6.12. Der weiterführende Weg kann in der Phase V jedoch noch nicht bestätigt werden, da weder Acetylen noch Ethen im QMS nachgewiesen werden konnten. Dies kann daran liegen, dass aufgrund sehr geringer Mengen freien Wasserstoffs nur geringe Mengen Methylamin und somit nur sehr geringe Mengen Blausäure produziert wurden und die Menge an Acetonitril demnach auch nur sehr klein war.

Besonders auffällig an den ermittelten Dichten ist, dass die Mengen an Methylamin und Acetonitril bei gleichzeitigem Einlass von Methan und Stickstoff stark verringert sind. Dies könnte an der wesentlich höheren Wassermenge liegen, die die Zersetzung dieser Moleküle scheinbar begünstigt, da die Menge an Ammoniak steigt. Die Gesamtmenge an HCN steigt ebenfalls, was die aufgestellte Vermutung bestätigt. Durch die steigende Menge an HCN werden auch mehr CN-Radikale gebildet, die durch Reaktion miteinander Cyan, welches durch die Bayesschen Rechnungen als wahrscheinlich angesehen wird, bilden können.

Wie bereits oben angesprochen wurde, sind weder Ethan noch Propan in der Gasmischung in Phase VI enthalten. Dieser Sachverhalt weist daraufhin, dass die Zersetzungskette bei der Zersetzung von Methan bereits nach einmaliger  $\text{H}^0$ -Abstraktion und somit der Bildung von Methylradikalen ( $\text{CH}_3$ ) abgebrochen wird. Die steigende Menge an HCN könnte ein Indiz dafür sein, dass das durch die Zersetzung von Methan produzierte  $\text{CH}_3$  an Volumenprozessen teilnimmt und demnach nicht weiterersetzt wird. Abbildung 6.9 veranschaulicht den eben angesprochenen modifizierten Zersetzungsprozess von Methan bei Anwesenheit von stickstofftragenden Molekülen wie Ammoniak.

Die Reaktion zweier CH-Moleküle miteinander zu Acetylen kann jedoch noch nicht ausgeschlossen werden, da durch die Rechnungen eine große Menge Acetylen in der Phase VI bestimmt wurde. Dieses Acetylen kann jedoch auch durch den in Gleichung 6.15 gezeigten Volumenprozess aus Acetonitril gebildet werden. Eine eindeutige Aussage über die Herkunft von  $\text{C}_2\text{H}_2$  kann jedoch an dieser Stelle noch nicht getroffen werden.

Durch die Existenz von Acetylen und Blausäure kann jedoch die Bildung von Cyanoacetylen ( $\text{HCCCN}$ ) erklärt werden, deren Reaktionsmechanismus folgendermaßen zusammenfassbar ist [108]:



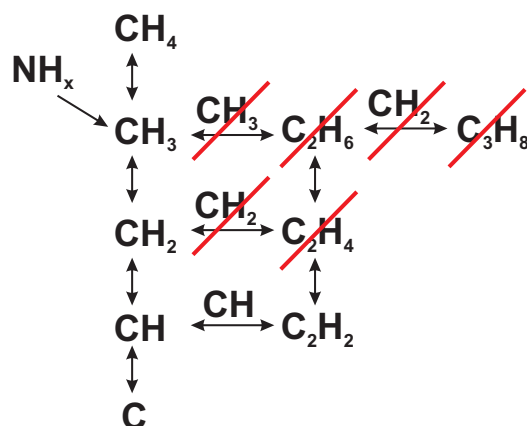


Abbildung 6.9: Verändertes Reaktionsschema bei der Zersetzung von Methan durch Plasmen bei zusätzlichem Einlass von Stickstoff bzw. Ammoniak.

Zunächst wird durch Stöße des gebildeten Acetylen mit Plasmateilchen ein  $C_2H$ -Radikal gebildet, welches dann durch Volumenreaktion mit CN-Radikalen, welches durch  $H^0$ -Abstraktion von HCN gebildet wird, zu Cyanoacetylen reagieren kann.

Die stabilen, neutralen Verbindungen wie Methylamin, Blausäure, Acetonitril und Cyanoacetylen würden nahe legen, dass bei gleichzeitigem Einlass von Methan und Stickstoff eine geringere Depositionsrates als bei reinem Methaneinlass detektiert werden würde. Die experimentellen Daten zeigen jedoch, dass dies nicht der Fall ist, sondern vergleichbare Raten unter den gegebenen Umständen bestimmbar sind. Eine Erklärung für die ermittelte Wachstumsrate trotz gebildeter Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen könnte folgendermaßen aussehen: Der Wachstumsprozess von a-C:H-Schichten ist immer ein Wechselspiel zwischen Deposition durch haftende Teilchen und der Erosion durch atomaren Wasserstoff. Da jedoch der durch die Zersetzung von Methan freiwerdende Wasserstoff durch den injizierten Stickstoff teilweise konsumiert wird, steht dieser für den Erosionsprozess nicht mehr zur Verfügung. Somit würde sich ohne Oberflächen- bzw. Volumenprozesse von stickstofftragenden Molekülen mit den Zersetzungsprodukten von Methan eine größere Depositionsrates (gegenüber dem reinen Einlass von Methan) einstellen. Da es die beschriebene Oberflächenreaktion von  $NH_2$  mit der sich bildenden a-C:H-Schicht gibt, wird diese hypothetische Rate wieder abgesenkt. Im vorliegenden Fall scheint die Energie der  $NH_2$ -Radikale und somit die dadurch hervorgerufene Erosion den verminderten Erosionsprozess durch atomaren Wasserstoff nicht ausgleichen bzw. verstärken zu können und somit ergibt sich eine nahezu unveränderte Wachstumsrate der Schicht. Aufgrund des gebildeten Cyanoacetylen ist davon auszugehen, dass es neben dem Oberflächeneffekt auch zu einem Volumeneffekt kommt. Die hierfür notwendigen  $C_2H$ -Radikale besitzen einen sehr großen Haftkoeffizien-

ten ( $s = 0,8$  [8]) und durch dessen Verringerung im Volumen durch Bindung an CN-Radikale müsste die Depositionsrates erheblich verringert werden. Dies ist experimentell an der Position der beobachteten Schichtbildung nicht der Fall. Es wäre jedoch denkbar, dass an anderen Stellen, die nicht direkt in Injektionsrichtung liegen, ein derartiges Verhalten beobachtbar ist. Diese Vermutung wird durch die Tatsache unterstützt, dass das angeschlossene QMS alle in der Targetkammer ablaufenden Reaktionen detektiert und nicht ausschließlich die im Beobachtungsvolumen der Weisslicht-Reflektometrie. Der Volumenprozess bedarf einer gewissen Zeit und somit einer entsprechenden Reaktionsstrecke, so dass zwar HCCCN im QMS detektiert wurde, aber diese Reaktion keinen Einfluss auf die beobachtete Schichtbildung auszuüben scheint.

Dass es einen Volumeneffekt geben muss, der einen starken Einfluss auf gut haftende Teilchen ausübt, zeigt sich an der verminderten Depositionsrates in der Phase VII, in der erneut ausschließlich Methan injiziert wurde. In diesem Teil des Experimentes wurden Ammoniak, Methylamin und Blausäure in geringen Mengen zusätzlich zu den Verbindungen bei reinem Methaneinlass in Phase I detektiert. Diese stickstofftragenden Moleküle scheinen durch Volumenreaktionen haftende Kohlenwasserstoffe durch Bindung unschädlich zu machen. Hinzu kommt, dass durch den fehlenden Einlass von Stickstoff, der freigesetzte Wasserstoff nicht (bzw. reduziert) konsumiert wird und somit fast vollständig am Erosionsprozess teilnehmen kann. Die Bindung einer geringen Menge von Kohlenwasserstoffen (Zersetzungsprodukte von Methan) an stickstofftragende Moleküle und die effektivere Erosion durch atomaren Wasserstoff bewirkt ein Absenken der Depositionsrates, welche im Experiment bestimmt werden konnte.

Diese ersten Untersuchungen haben gezeigt, dass ein Oberflächeneffekt durch stickstofftragende Moleküle für die Interpretation eines möglichen Scavenger-Effektes berücksichtigt werden muss. Die sich einstellenden physikalisch-chemischen Prozesse sind aufgrund ihrer Komplexität nicht einfach aufschlüsselbar und können nur mit Hilfe weiterer Experimente verifiziert und relativiert werden. Es hat sich jedoch bereits herauskristallisiert, dass Ammoniak einen entscheidenden Beitrag zu den Prozessen liefert und aus diesem Grund wurden die eben diskutierten Experimente in Argonplasmen wiederholt, wobei jedoch die Stickstoffinjektion durch den Einlass von Ammoniak ausgetauscht wurde. Diese Experimente sollten genauere Aussagen über Oberflächen- und Volumenreaktionen liefern, da hier bereits der Hauptakteur in wohldefinierten Mengen injiziert wurde und nicht erst gebildet (in geringen Mengen) werden musste.



## 6.2.2 NH<sub>3</sub>-Injektion in Argonplasmen

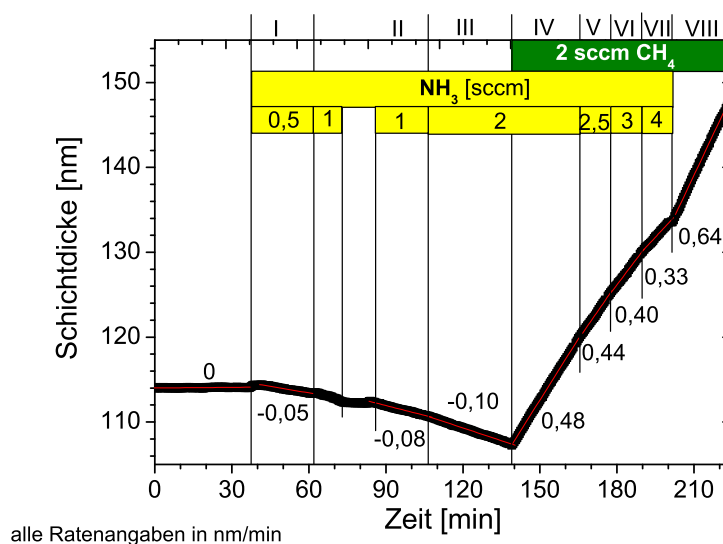


Abbildung 6.10: Schichtdickenverlauf als Funktion der Zeit für die Untersuchung des Einflusses der Injektion von NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> und NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> auf das Wachstumsverhalten einer a-C:H-Schicht in einem Argonplasma.

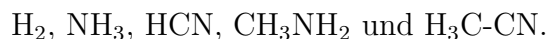
Abbildung 6.10 zeigt exemplarisch einen vollständigen Schichtdickenverlauf der Argon-Experimente mit Ammoniak (Plasmaparameter:  $\bar{n}_e = 1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ,  $\bar{T}_e = 2 \text{ eV}$ ), wobei der Einfluss auf das Schichtwachstum zunächst durch unterschiedliche Mengen Ammoniak alleine und anschließend durch Variation der Menge an NH<sub>3</sub> bei Einlass einer konstanten Menge CH<sub>4</sub> studiert wurde. Es ist leicht erkennbar, dass die Wachstumsrate eine Abhängigkeit vom injizierten Ammoniakfluss besitzt (Phasen I-III), da mit steigender Menge auch die Erosionsrate steigt. Bei Auftragung der Erosionsraten über dem Ammoniakfluss ergibt sich ein nahezu linearer Verlauf, der jedoch aufgrund der begrenzten Anzahl an Datenpunkten auch eine quadratische Abhängigkeit aufweisen könnte. Das Experiment hatte nicht den Anspruch einer vollständigen quantitativen Untersuchung der Abhängigkeiten der Raten vom Ammoniakfluss, sondern sollte einzig und allein zeigen, dass es eine Abhängigkeit gibt, die bei den Stickstoffexperimenten in Argon nicht detektierbar war.

Da es sich bei der untersuchten Probe um die gleiche Schicht handelt wie bei den in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen Stickstoffexperimenten und die Plasmaparameter des Argonplasmas ebenfalls identisch waren, ist davon auszugehen, dass die Depositionsrate durch reinen CH<sub>4</sub>-Einlass (2 sccm) auch hier bei 0,88 nm/min liegen würde. Bereits bei gleichzeitigem Einlass von Ammoniak und Methan in einem Verhältnis 1:1 wird diese Rate nahezu halbiert

und durch Erhöhung des Ammoniakflusses bei gleich bleibendem Methanfluss verringert sich diese noch weiter. Es zeigt sich hierbei eine lineare Abhängigkeit der Depositionsrates von der Ammoniakmenge. Bei anschließendem alleinigen Einlass von Methan kann eine etwas größere Depositionsrates als bei gleichzeitigem Einlass detektiert werden, jedoch ist diese (wie bei den Stickstoffexperimenten Phase VII) kleiner (0,64 nm/min), als zu erwarten war.

Den unterschiedlichen Mechanismen, die für die experimentell bestimmten Wachstumsraten verantwortlich sind, kann mit Hilfe der Gaszusammensetzungen in den einzelnen Phasen des Experimentes auf den Grund gegangen werden. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abbildung 6.11 zusammengefasst.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse für die Phasen I-III fällt auf, dass folgende Verbindungen durch die Bayessche Datenanalyse als am wahrscheinlichsten identifiziert wurden, da sie die experimentellen Daten am besten wiedergeben:



Bis auf HCN steigen alle Dichten deutlich an mit steigendem Ammoniakfluss. Das Entstehen von Wasserstoff ist durch den Zersetzungsprozess von  $\text{NH}_3$  erklärbar und Methylamin wird durch die Wechselwirkung von  $\text{NH}_2$  mit den an den Wänden befindlichen  $\alpha\text{-C:H}$ -Schichten durch den in Abbildung 6.8 skizzierten Oberflächenprozess gebildet. Das durch die Rechnungen ermittelte Acetonitril bestätigt zusätzlich den bereits diskutierten Oberflächenprozess  $\text{CN} + \text{CH}_3(\text{Oberfläche}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C} - \text{CN}$ , wobei es hier so scheint, dass die Menge an notwendigem HCN nahezu konstant bleibt, da sie nur minimal ansteigt.

Dieser Sachverhalt ist nur verständlich, wenn davon ausgegangen wird, dass durch die Präsenz einer großen Menge atomaren Wasserstoffs die gebildete Blausäure schnell in CN-Radikale und Wasserstoff zerfällt. Die gebildeten CN-Radikale stehen dann dem angesprochenen Oberflächenprozess zur Verfügung. Eine andere Möglichkeit ist, dass das HCN mit ionisiertem atomarem Wasserstoff durch Ladungsaustauschreaktionen  $\text{HCN}^+$  bildet



Für diese Reaktion ist der Ratenkoeffizient sehr hoch ( $k = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$  [143]) und die gebildete Blausäure kann aufgrund des Ionisationsprozesses mit dem verwendeten QMS nicht mehr detektiert werden.

Das vollständige Reaktionsschema der Oberflächenprozesse, welches in Abbildung 6.8 dargestellt ist, kann in den Phasen I und II nicht bestätigt werden, da weder Acetylen noch Ethen von der Bayesschen Datenanalyse als

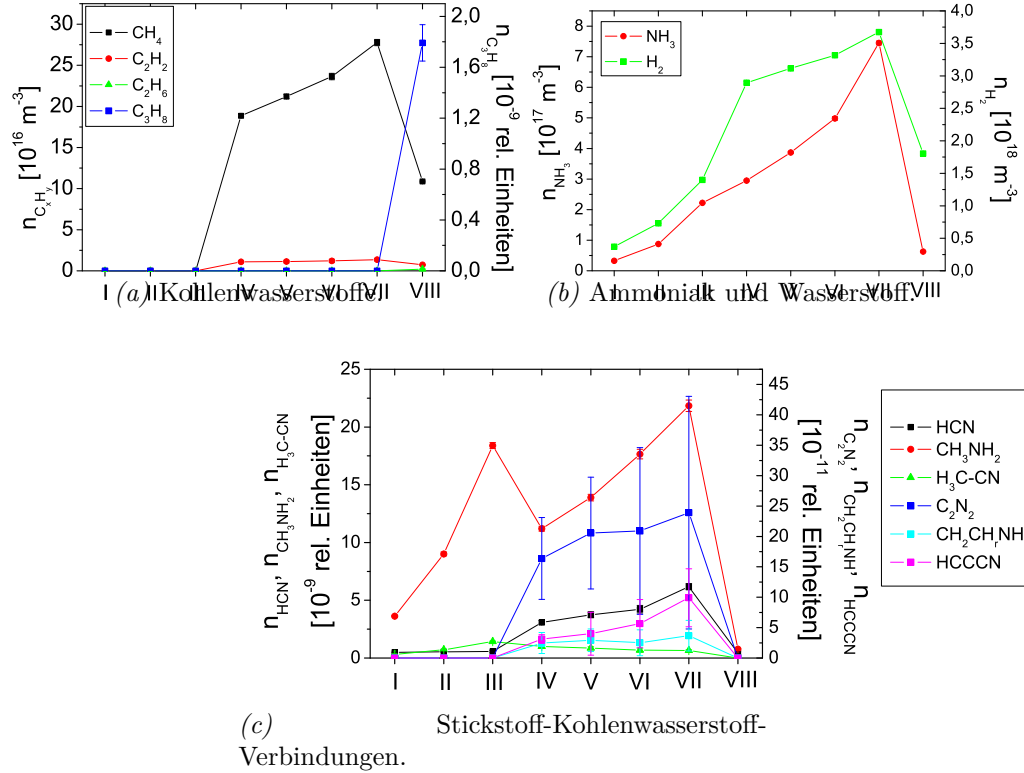
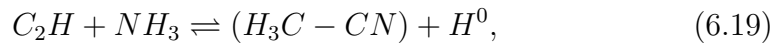


Abbildung 6.11: Mit Hilfe der Bayesschen Analyse der QMS-Signale ermittelte Dichten der Einzelgase aus denen das Gasgemisch der Phasen I bis VIII aus Abbildung 6.10 zusammengesetzt war.

wahrscheinlich angesehen wurde. Es ist jedoch möglich, dass es zur Bildung geringer Mengen an Acetylen kommt, welches jedoch sofort wieder zersetzt wird und somit in den QMS-Daten nicht stark hervortritt. Aus der Literatur ist bekannt, dass der folgende Prozess bei einer großen Menge Ammoniak in hohem Maße auftritt [16]:



da der druckunabhängige Ratenkoeffizient sehr hoch ist und eine negative Temperaturabhängigkeit zeigt:

$$k(T) = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} \cdot \exp[(370 \pm 40)K/T] \text{ cm}^3\text{s}^{-1} \text{ [16]}.$$

Dieser Prozess würde auch erklären, warum mit steigendem Ammoniak die Menge an Acetonitril derart ansteigt (im Vergleich zu den Stickstoffexperimenten), wenn neben der bereits erwähnten Oberflächenreaktion die gerade

erläuterte Volumenreaktion an der Bildung beteiligt ist.

Mit Hilfe der Ergebnisse der Bayesschen Rechnungen für die Phasen I-III kann durch das nahezu lineare Ansteigen der Dichten von Methylamin und Acetonitril die Erhöhung der Erosionsrate mit steigendem Ammoniakfluss gut erklärt werden.

Nicht nur die ermittelte Absenkung der Depositionsrate, sondern auch die Gaszusammensetzung bei gleichzeitigem Einlass von Methan und Ammoniak (Phasen IV-VII) zeigen deutlich andere Ergebnisse als die bereits diskutierten Stickstoffexperimente. Besonders auffällig scheint auch hier die Abwesenheit von Ethan und Propan zu sein, infolgedessen der bereits angesprochene Abbruch der Methanzerersetzung nach  $\text{CH}_3$  immer wahrscheinlicher wird. Weiterhin ist den Graphiken 6.11 entnehmbar, dass es bei gleichzeitigem Einlass von Methan und Ammoniak im Verhältnis 1:1 zu einer leichten Erhöhung der Ammoniakdichte (im Vergleich zwischen den Phasen III und IV) und einer sehr viel höheren Methandichte (im Vergleich zwischen den Phasen IV und VIII), als es eigentlich zu erwarten war, kommt.

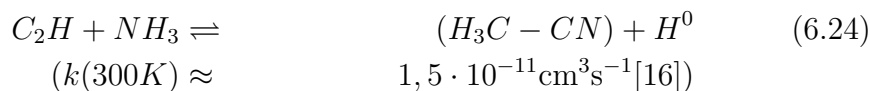
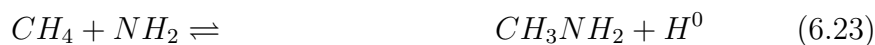
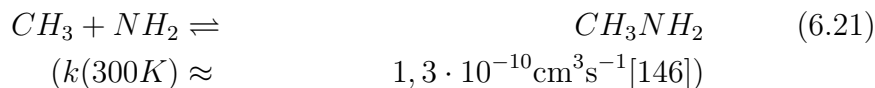
Der Sachverhalt der erhöhten Methandichte kann z.B. durch folgende Prozesse erklärt werden. Durch den gleichzeitigen Einlass von Ammoniak und Methan durch die gleiche Düse wird durch die Wechselwirkung mit dem Plasma sowohl von  $\text{CH}_4$  als auch von  $\text{NH}_3$  Wasserstoff abgespalten. Dieser Effekt ist gut an den ermittelten, stark erhöhten Wasserstoffdichten in Abbildung 6.11b nachvollziehbar. Durch die Anwesenheit von Ammoniak wird, wie bereits oben angesprochen, die Zersetzungskette des Methans (Abbildung 6.9) nach der Bildung des  $\text{CH}_3$ -Radikals abgebrochen, so dass sich weder Ethan noch Propan im QMS nachweisen lässt. Durch die hohe Wasserstoffdichte scheint nun die Rückreaktion



begünstigt zu werden, da die vollständigen Verlustreaktionen (Bildung von Ethan, Ethen, Propan) nicht stattfinden. Mit steigender Ammoniakdichte wird auch mehr Wasserstoff freigesetzt, der die Verlagerung des Gleichgewichtes zwischen  $\text{CH}_4$  und  $\text{CH}_3$  in Richtung Methan weiter unterstützt. Es wird selbstverständlich auch  $\text{CH}_3$  gebildet, welches dann mit den stickstofftragenden Molekülen reagieren kann. Dies zeigt sich an folgenden Tatsachen: In den Phasen IV bis VII kommt es zur verstärkten Bildung von Blausäure und Acetonitril, welche nach den oben gezeigten Reaktionswegen nur durch die Bildung von Methylamin und die anschließende Zersetzung produziert werden können. Bevor jedoch genauer auf deren Abhängigkeit vom Ammoniakfluss eingegangen werden kann, ist zunächst zu klären, warum zum einen die Ammoniakdichte von der Phase III zur Phase IV trotz gleich bleibendem Fluss leicht ansteigt und die Methylaminmenge stark absinkt, sobald Methan

und Ammoniak gleichzeitig injiziert werden.

Zur möglichen Deutung dieses Phänomens sollten an dieser Stelle die sich einstellenden Wachstumsraten mitberücksichtigt werden. Wenn davon ausgegangen wird, dass es sich bei der beobachteten Situation ausschließlich um Oberflächenreaktionen handelt, dann müsste sich die Raten bei gleichzeitigem Einlass durch die Einzelraten bei alleiniger Injektion der Einzelgase erklären lassen. In der Phase III wurde eine Erosionsrate für den Oberflächenprozess von  $-0,1$  nm/min bestimmt, und aus den Stickstoffexperimenten ist bekannt, dass durch alleinigen Einlass von 2 sccm Methan sich eine Depositionsrate von  $0,88$  nm/min einstellt. Unter der Annahme, dass es zwischen Methan- und Ammoniakzersetzungsprodukten keine Reaktion gibt, dann müsste für den gleichzeitigen Einlass von jeweils 2 sccm eine Depositionsrate von  $0,78$  nm/min detektierbar sein. Diese Depositionsrate ist experimentell nicht bestimmt worden, sondern es wurde eine um einen Faktor 1,6 verkleinerte Depositionsrate ermittelt. Dies legt nahe, dass es bei gleichzeitigem Einlass zu weiteren Prozessen kommt, da dieses Ergebnis alleine durch den bereits beschriebenen Oberflächeneffekt nicht erklärbar ist. Als eher wahrscheinlich wird neben der unbestreitbaren Existenz eines Oberflächeneffektes ein zusätzlicher Volumeneffekt angenommen, der dadurch beschrieben werden kann, dass es zu einer Reaktion von Zersetzungsprodukten im Volumen kommt, die eine Erhöhung der Dichten aller Gaskomponenten zur Folge hat. Aus der Literatur ist bekannt, dass es durch Volumenreaktionen zwischen Ammoniak- und Methanzersetzungsprodukten zur Bildung von Methylamin, Acetonitril und Cyan kommt, die durch folgende Reaktionsgleichungen veranschaulicht werden können [94, 16]:



wobei die Reaktionen 6.21 und 6.24 aufgrund ihrer hohen Ratenkoeffizienten die wichtigsten Reaktionen sind. Aufgrund der bereits angesprochenen hohen Wasserstoffdichte kann es zur verstärkten Redissoziation von Methylamin

kommen, die die Bildung von Methan und Ammoniak zur Folge hat. Dieser Sachverhalt würde den geringen Anstieg der Ammoniakdichte erklären. Durch den gleichzeitigen Einlass durch die gleiche Düse, wo es bereits innerhalb der Leitung zu einer Mischung der Ausgangsstoffe kommt, können diese bereits bei Durchgang durch das Plasma zersetzt werden und miteinander reagieren, so dass der Oberflächeneffekt etwas verringert wird, da die Moleküle bereits auf dem Weg zur Oberfläche durch Reaktionen miteinander an Energie verlieren und es vermutlich (wie die Stickstoffexperimente gezeigt haben) eine Schwellenergie gibt, die den Oberflächenprozess erst ermöglicht. Neben der Redissoziation von Methylamin begünstigt die erhöhte Wasserdichte zusätzlich die Zersetzung von  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  zu  $\text{HCN}$ . Dies würde das erhöhte  $\text{HCN}$ -Signal und den starken Einbruch der Methylaminmenge in der Phase IV erklären. Durch die Reaktion 6.24 im Volumen und die Abhängigkeit der Ausgangsstoffe  $\text{C}_2\text{H}$  und  $\text{NH}_3$  von der eingelassenen Ammoniakmenge, wobei  $\text{C}_2\text{H}$  durch Zersetzung aus Acetylen vermutlich einen ähnlichen Verlauf wie die  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Dichte zeigen wird, ist der Anstieg in der Phase IV des Acetonitrilsignals nachvollziehbar.

Die Erklärung für die Bildung des Cyanoacetyls erfolgt analog zu den Stickstoffexperimenten, da auch hier die Ausgangsstoffe ( $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{HCN}$ ) in hoher Zahl vorhanden sind. Ein weiteres Indiz für die Richtigkeit des beschriebenen Volumenprozesses zeigt sich darin, dass für alle drei Komponenten (Ausgangsstoffe und Produkt) das gleiche Verhalten der Dichten in Abhängigkeit von der Ammoniakmenge detektierbar ist. Die Bildung des benötigten Acetyls kann durch den in Abbildung 6.8 angedeuteten Volumeneffekt erfolgen und/oder auf den Zersetzungsmechanismus von Methan zurückzuführen sein.

Neben den bereits angesprochenen Molekülen ist bei gleichzeitiger Injektion von Ammoniak und Methan die Bildung eines weiteren Moleküls durch die Bayessche Statistik als wahrscheinlich ermittelt worden. Das sich bildende Molekül wird Ethylenimin ( $\text{CH}_2\text{CH}_r\text{NH}$ ,  $r$  steht für Imin-Enamin-Tautomerie) genannt: Dessen Herkunft ist folgendermaßen erklärbar: Bei der Zersetzung des sich bildenden Acetonitrils wird durch eine Reaktion mit einem noch unbekanntem Molekül bzw. Atom  $\text{C}_2\text{H}_3$  gebildet, welches seinerseits mit Wasserstoff reagieren oder durch  $\text{H}^0$ -Abstraktion zu Acetylen zerfallen kann. Denkbar wäre jedoch auch der folgende Prozess: Durch die Reaktion von  $\text{C}_2\text{H}_3$  mit einem  $\text{NH}_2$ -Radikal könnte sich ein weiteres Molekül bilden. Bei Recherchen zum Begriff der Tautomerie und der entsprechenden „Dyadische Tautomerie“ von  $\text{HCN}$  und  $\text{HNC}$  wird auch die so genannte Imine-Enamin-Tautomerie erwähnt, die folgendermaßen aussieht [57]:



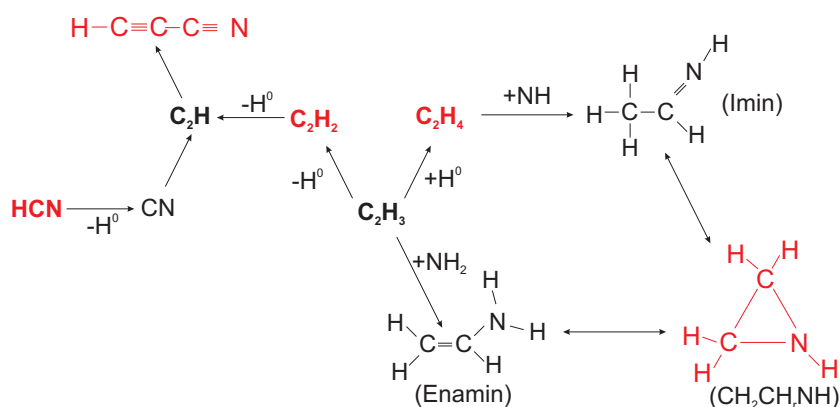


Abbildung 6.12: Mögliche Reaktionswege zur Erzeugung von Ethylenimin ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ) und Cyanoacetylen ( $\text{HCCCN}$ ) bei gleichzeitigem Einlass von Ammoniak/Stickstoff und Methan. Rot sind die im Quadrupolmassenspektrometer detektierbaren Moleküle dargestellt.

Hinter dem Begriff der Tautomerie verbirgt sich folgender Sachverhalt: Besitzen zwei Moleküle die gleiche Summenformel, aber die einzelnen Atome sind unterschiedlich miteinander verknüpft, dann wird von so genannten Isomeren gesprochen. Unter dem Begriff der Tautomerie werden nun Isomere verstanden, die durch die Wanderung einzelner Atome oder Atomgruppen schnell ineinander übergehen, d.h. die entsprechenden Isomere stehen in einem schnellen chemischen Gleichgewicht miteinander und sind oft nicht isolierbar.

Der beschriebene Effekt liegt auch bei Ethylenimin vor und es hat sich gezeigt, dass nur durch die Hinzunahme dieses Moleküls zu den Gasmischungen der Phasen IV-VII die Bayesschen Rechnungen die experimentellen Daten am besten wiedergeben. Ein möglicher Entstehungsprozess für Cyanoacetylen und Ethylenimin ist in Abbildung 6.12 skizziert.

Alle beschriebenen Mechanismen (Oberflächen- und Volumenreaktionen) können das gezeigte Absinken der Depositionsrate mit steigendem Ammoniakfluss qualitativ erklären. Eine quantitative Analyse ist nicht möglich, denn die ermittelten Dichten der Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen konnten nur in relativen Einheiten angegeben werden. Für die Angabe absoluter Dichten wäre eine vorherige Kalibrierung der Signale im QMS für jedes einzelne Molekül notwendig gewesen, was im Falle einiger Moleküle schwierig ist (z.B. ist HCN hochgradig giftig) bzw. die Beteiligung einiger Moleküle erst bei der Auswertung der Daten ermittelt wurden.

Die Ergebnisse aus der Phase VIII (alleiniger Einlass von Methan) können auf die gleiche Art und Weise erklärt werden wie die der Phase VII der Stickstoffexperimente, da die gleichen Moleküle im QMS nachweisbar sind.

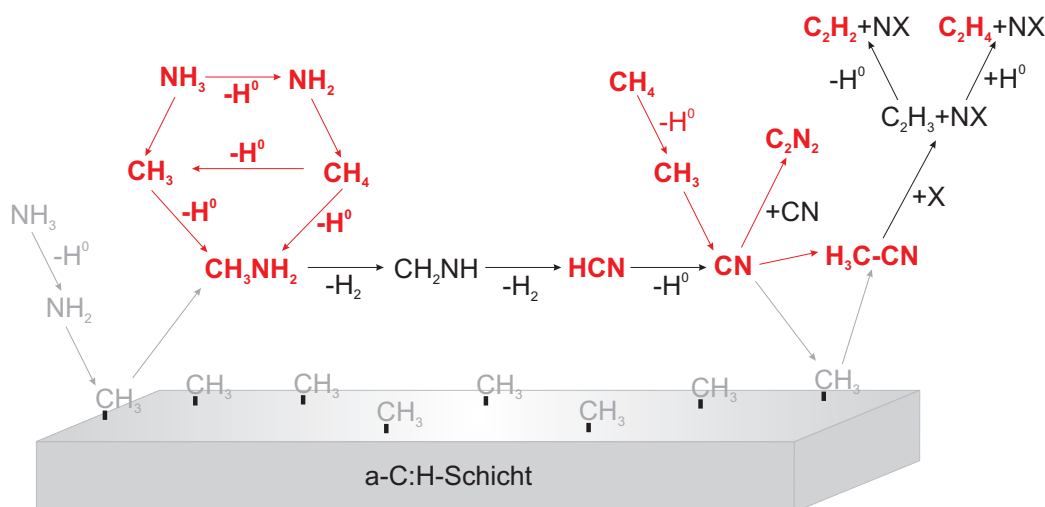


Abbildung 6.13: Mögliche Reaktionswege zur Erzeugung von Methylamin ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), Blausäure ( $\text{HCN}$ ), Acetonitril ( $\text{H}_3\text{C-CN}$ ) und Cyan ( $\text{C}_2\text{N}_2$ ) bei gleichzeitigem Einlass von Ammoniak und Methan. Gezeigt sind sowohl die Oberflächenprozesse (grau) aus Abbildung 6.8 als auch Volumenreaktionen (rot).

Bei der genaueren Betrachtung der sich einstellenden Wachstumsraten und der dazugehörigen Gaszusammensetzungen hat sich zusammenfassend gezeigt, dass der in Abbildung 6.8 dargestellte Oberflächeneffekt und die sich anschließenden Volumenreaktionen durch weitere bis dahin nicht berücksichtigte Volumenreaktionen erweitert werden müssen, um die Ergebnisse im Hinblick auf die Wachstumsraten und die Gaszusammensetzungen annähernd auf physikalisch-chemischem Wege beschreiben zu können. Zur Veranschaulichung aller möglichen Reaktionen wurde Abbildung 6.8 durch die beschriebenen Volumenreaktionen ergänzt und in Abbildung 6.13 und Abbildung 6.12 zusammenfassend dargestellt.

Für die Fusionsforschung sind die Argonexperimente alleine noch nicht aussagekräftig, und dienen an dieser Stelle ausschließlich dem Zweck, den Einfluss von Stickstoff auf Kohlenwasserstoffschichten unter Plasmabedingungen eingehend zu studieren und mögliche Reaktionskanäle (ohne den Einfluss von Ladungsaustauschreaktionen wie in  $\text{H}_2$ -Plasmen) zu ermitteln. Ob die beschriebenen Oberflächenprozesse und Volumenreaktionen bei fusionsrelevanten Plasmen (Wasserstoff) und Plasmabedingungen ebenfalls beobachtbar sind oder durch andere Reaktionen ergänzt bzw. ausgetauscht werden müssen, soll anhand durchgeführter Experimente in Wasserstoffplasmen diskutiert werden.



### 6.2.3 N<sub>2</sub>-Injektion in Wasserstoffplasmen

Die Untersuchung des Einflusses von Stickstoff auf das Wachstum von a-C:H-Schichten erfolgte unter unterschiedlichen Bedingungen (Variation der Proben temperatur und der Einlassmengen), wobei in Abbildung 6.14 exemplarisch der Schichtdickenverlauf für eine Proben temperatur von 330K in ein Wasserstoffplasma mit den mittleren Plasmaparametern von  $\bar{n}_e = 3,9 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und  $T_e = 4,3 \text{ eV}$  dargestellt ist.

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass sich bei Einlass von 1 sccm Methan erwartungsgemäß eine Netto-Deposition mit einer Rate von 2,34 nm/min einstellt, die sich wie bereits erklärt wurde, aus einer Deposition durch haftenden Moleküle und Molekülradikale und der Erosion aufgrund des Vorhandenseins von atomarem Wasserstoff zusammensetzt.

Die Phase II zeigt, dass die Erosionsrate unter den betrachteten Umständen,

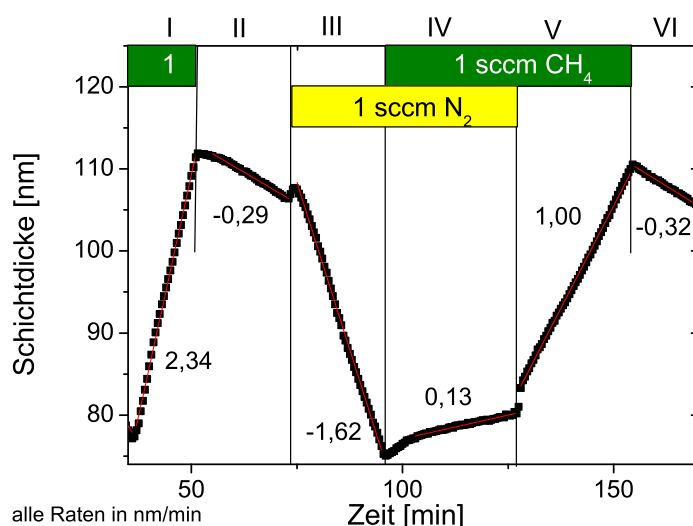


Abbildung 6.14: Schichtdickenverlauf als Funktion der Zeit für die Untersuchungen zum Einfluss von Stickstoff auf das Schichtwachstum von a-C:H-Filmen. Untersucht wurde die Schichtbildung durch den Einlass von 1 sccm CH<sub>4</sub>, den Einlass von 1 sccm Stickstoff und die Mischung von CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub> in einem 1:1 Verhältnis in einem Wasserstoffplasma (ähnlich zu [21]).

die durch H<sup>0</sup> hervorgerufen wird, -0,29 nm/min beträgt. Wird nun 1 sccm Stickstoff (Phase III) anstelle von Methan in das Wasserstoffplasma injiziert, dann ist eine sehr viel höhere Erosionsrate als für reine H<sup>0</sup>-Erosion von -1,62 nm/min detektierbar. Dieser Sachverhalt deutet bereits daraufhin, dass es durch reinen Einlass von Stickstoff zu Oberflächenreaktionen kommt, die den Prozess der Erosion aufgrund von atomarem Wasserstoff noch verstärken. Da

Wasserstoffplasmen sehr viel größere Elektronentemperaturen im Vergleich zu Argonplasmen (im Mittel etwa doppelt so hoch) erreichen können, werden durch den Einfluss des Wasserstoffplasmas auch energiereichere neutrale Teilchen gebildet, die dann die Probe erreichen können. Diese sind z.B. durch Ladungsaustausch erzeugbar und sind aufgrund ihrer Neutralität nicht an Magnetfeldlinien gebunden. Eine genaue Aussage ergibt sich erst bei Betrachtung der sich einstellenden Gaszusammensetzung in dieser Phase. Wird nun wie bereits bei Argon davon ausgegangen, dass sich die Wachstumsrate bei gleichzeitigem Einlass von Methan und Stickstoff ( $D(IV)$ ) durch die Kombination der Einzelraten ( $D(I)$  und  $D(III)$ ) erklären lässt, dann müsste in dieser Phase (IV) eine Wachstumsrate von

$$D(I) + D(III) = 0,72\text{nm/min} \neq 0,13\text{nm/min} = D(IV)$$

detektierbar sein. Dies ist jedoch experimentell nicht ermittelt worden. Aus der Abbildung 6.14 ist bei gleichzeitigem Einlass nur eine Wachstumsrate von 0,13 nm/min zu entnehmen. Die Hinzunahme der Erosionsrate durch atomaren Wasserstoff ist an dieser Stelle unnötig, da diese bereits in den beiden anderen Raten enthalten ist, denn jede ermittelte Rate setzt sich aus den Einzelprozessen (z.B. Erosion durch Oberflächenprozesse aufgrund von energetischen stickstofftragenden Molekülen und atomarem Wasserstoff) zusammen. Die experimentell ermittelte Rate in der Phase IV weist daraufhin, dass auch in Wasserstoffplasmen die Wachstumsraten durch Oberflächenreaktionen allein nicht erklärbar sind.

In der Phase V wurde nun der zusätzliche Stickstoffeinlass gestoppt und die reine Deposition durch die Kohlenwasserstoffinjektion erneut betrachtet. Auch hier zeigt sich wie bei den Argonexperimenten zwar eine deutliche Netto-Deposition, jedoch ist deren Rate im Vergleich zu Phase I stark reduziert. Hierfür könnte es zwei mögliche Erklärungen geben:

Zum einen ist es denkbar, dass es durch gleichzeitigen Einlass von Methan und Stickstoff in der vorangegangenen Phase zum Einbau von Stickstoff in die Oberfläche kam, was veränderte Schichteigenschaften zur Folge hätte. Dieser Effekt konnte nicht bestätigt werden, da sich die optischen Eigenschaften der betrachteten a-C:H-Schicht zwischen der Phase IV und V nicht geändert haben. Diese Beobachtung kann durch andere Experimente aus der Literatur bestätigt werden, die ebenfalls eine erniedrigte Depositionsrate bei gleichzeitigem Einlass bestätigen, wobei sich die Schichten mit gleichen Eigenschaften wie bei reiner Methaninjektion gebildet haben. Erst unter extremen Bedingungen ( $N_2/CH_4=6$ ) zeigte sich ein etwas kleiner Wasserstoffinhalt von nur 10% (anstelle von 16%) bei diesen Untersuchungen [141]. Demnach ist aufgrund der hier untersuchten Bedingungen und den unveränderten optischen Konstanten der Schicht von einer Modifikation der Oberfläche durch

Stickstoffeinbau nicht auszugehen. Dies kann zusätzlich an der sich einstellenden Erosionsrate durch atomaren Wasserstoff in der Phase VI bestätigt werden, da diese nahezu der in Phase II entspricht.

Die zweite Möglichkeit, die die verringerte Wachstumsrate in der Phase VI erklären könnte, wurde bereits bei den Argonexperimenten vorgestellt und kann erst anhand der ausgewerteten Gaszusammensetzungen in den einzelnen Phasen verifiziert werden.

Wie eingangs angesprochen wurde, sind die Experimente für unterschiedliche Wafertemperaturen durchgeführt worden und der Vergleich der Wachstumsraten für 330 K und 350 K ist in Abbildung 6.15 graphisch zusammengefasst.

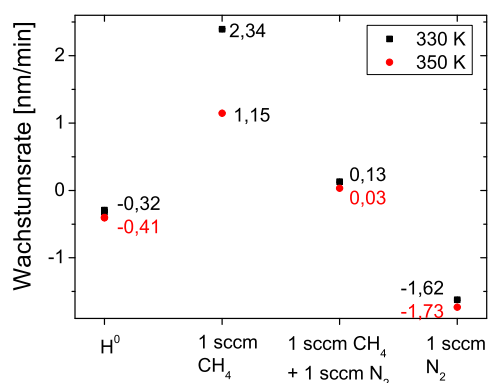


Abbildung 6.15: Vergleich der Wachstumsraten für die Wafertemperaturen 330 K und 350 K bei Einlass unterschiedlicher Gase in ein Wasserstoffplasma. Gezeigt werden Daten für reine Erosion durch H<sup>0</sup>, reine Deposition durch den Einlass von 1 sccm Methan, den gleichzeitigen Einlass von Methan und Stickstoff im Verhältnis 1:1 und den Einfluss von 1 sccm N<sub>2</sub> auf die untersuchte a-C:H-Schicht.

Die qualitativen Beobachtungen bei einer Substrattemperatur von 330 K sind ebenfalls für 350 K detektierbar, wie Abbildung 6.15 entnommen werden kann. Der grundlegende quantitative Unterschied besteht lediglich in der Erosion durch atomaren Wasserstoff. Bereits eine Änderung der Wafertemperatur von 20 K zeigt die Temperaturabhängigkeit dieses Erosionsmechanismus, da sich die Erosion mit steigender Temperatur verstärkt und die Beobachtungen und Erklärungen aus [154] bestätigen. Die damit zusammenhängende verringerte Netto-Deposition bei reinem Einlass von Methan kann ebenfalls der Abbildung entnommen werden. Bei konstantem Fluss an haftenden Molekülen und Radikalen wäre davon auszugehen, dass sich durch Subtraktion der Erosions- von der Depositionsrate für beide Temperaturen ein konstanter Wert ergibt, der die tatsächliche Deposition durch haftende Teilchen repräsentiert.

$$\begin{aligned}
 330K : 2,34 - (-0,32) &= 2,66 \\
 350K : 1,15 - (-0,41) &= 1,56
 \end{aligned}$$

Die bestimmten Werte zeigen nicht die erwünschte Übereinstimmung und bedürfen einer weiteren Analyse. An dieser Stelle könnte ohne Betrachtung der Gaszusammensetzung davon ausgegangen werden, dass nicht nur der Erosionsmechanismus durch atomaren Wasserstoff, sondern auch die Deposition aufgrund haftender Moleküle temperaturabhängig ist. Dies würde jedoch gegen alle Untersuchungen, die in [61] veröffentlicht wurden, sprechen, da sich hier eine Temperaturunabhängigkeit des Depositionsmechanismus bis zu einer Wafertemperatur von 600 K zeigte.

Bei genauer Betrachtung der Gaszusammensetzung für die betrachtete Wafertemperatur von 350 K (hier nicht gezeigt), deren Untersuchungen sich direkt an die Phase VI in Abbildung 6.14 angeschlossen haben, zeigt sich das Vorhandensein von einer erheblichen Menge stickstofftragender Verbindungen wie z.B.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und  $\text{H}_3\text{C-CN}$ . Die Existenz dieser Verbindungen weist daraufhin, dass die in Phase V in Abbildung 6.14 gebildeten Moleküle aufgrund der Pumpleistung der angeschlossenen Turbomolekularpumpen bei den Untersuchungen für reinen Methaneinlass bei 350 K Substrattemperatur noch nicht vollständig abgepumpt wurden und somit einer möglichen Reaktion mit dem injizierten Methan zur Verfügung stehen. Aus diesem Grund und unter Berücksichtigung der für Argonplasmen aufgestellten möglichen Reaktionen zwischen Kohlenwasserstoffen und stickstofftragenden Molekülen ist die Diskrepanz der eben aufgestellten Rechnungen erklärbar.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Erosion durch atomaren Wasserstoff temperaturabhängig ist, zeigen die in Abbildung 6.15 gezeigten Raten für gleichzeitigen Einlass von Methan und Stickstoff und der alleinige Einlass von Stickstoff keine überraschenden Ergebnisse, da bei Erhöhung der Temperatur der verstärkte Erosionsprozess in die Raten für 350 K mit eingeht.

Die Betrachtung der Massenspektren und deren Analyse mit Hilfe der Bayesschen Wahrscheinlichkeitsrechnung für den gezeigten Schichtdickenverlauf (Abbildung 6.14) bei einer Wafertemperatur von 330 K führt auf die in Abbildung 6.16 zusammengefassten Ergebnisse.

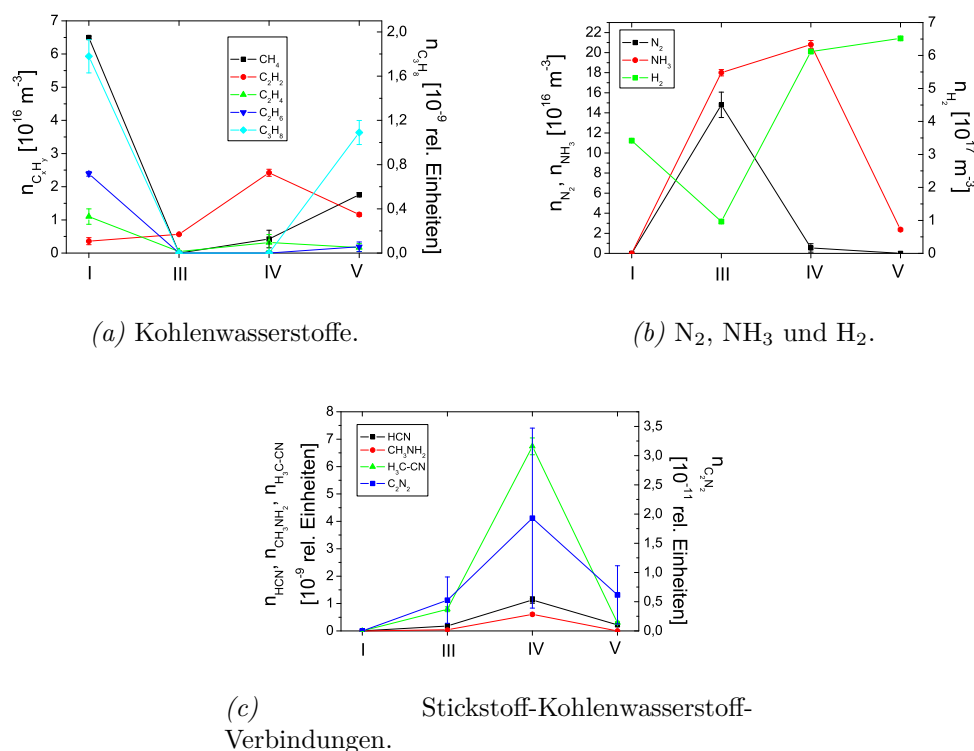


Abbildung 6.16: Dichten der Einzelgase aus denen das Gasgemisch der Phasen II, IV, V und VI aus Abbildung 6.14 zusammengesetzt war, die mit Hilfe der Bayesschen Analyse der QMS-Signale ermittelt wurden.

Es ist leicht ersichtlich, dass es auch bei Wasserstoffplasmen zur Reaktion zwischen Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenwasserstoffen kommt, die in der Bildung von Stickstoff-Wasserstoff- und Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen resultieren, da neben Ammoniak auch Methylamin, Acetonitril und Cyan im Massenspektrum nachgewiesen wurden. Bevor jedoch die Auswirkungen der Gaszusammensetzungen auf die beobachteten Depositions- und Erosionsraten genauer erläutert werden sollen, ist es wichtig, die Zusammensetzung des Gases für die einzelnen Experimentierphasen und die damit zusammenhängenden, ablaufenden Prozesse etwas genauer zu untersuchen.

Die Ergebnisse der Phase I bei reinem Methaneinlass ist weitgehend verständlich, wenn davon ausgegangen wird, dass die in Abbildung 6.9 dargestellten Prozesse und Reaktionen uneingeschränkt stattfinden können. Die dominierende Ethandichte gegenüber der Ethen- und Ethindichte ist verständlich, da für die Bildung der anderen  $C_2H_y$ -Moleküle Methan stärker zersetzt wer-

den muss und unter den gegebenen Umständen (niedrige Elektronendichten und -temperaturen) die Bildung der Moleküle der Ethanfamilie hauptsächlich durch  $H^0$ -Abstraktion aus Ethan resultieren. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit veröffentlichten Untersuchungen zur Zersetzung von geringen Mengen Methan in Wasserstoffplasmen, die besagen, dass die Konzentration von Ethen und Ethin abhängig ist von der Menge an gebildeten  $CH_3$ -Radikalen, die durch Reaktion miteinander zu Ethan und anschließender  $H^0$ -Abstraktion die angesprochenen Verbindungen bilden [145]. Der gezeigte Reaktionsablauf aus Abbildung 6.9 (ohne Streichungen) kann demnach für die hier betrachteten Prozesse als realistisch angesehen werden.

Bei reinem Einlass von Stickstoff (Phase III) zeigt sich durch Bildung großer Mengen Ammoniak und den gleichzeitigen starken Einbruch der Wasserstoffdichte die Reaktion von Stickstoff und Wasserstoff, wobei an dieser Stelle darauf hinzuweisen ist, dass die ermittelte Wasserstoffdichte die Differenz zwischen der Wasserstoffdichte des erzeugten Plasmas und der durch Zersetzung von Methan gebildeten  $H_2$ -Menge (wird schlecht abgepumpt) darstellt. Demnach liegen die Reaktionen, die bereits im vorigen Abschnitt (siehe Reaktionsgleichungen 6.2 - 6.6) für die Bildung von Ammoniak aufgestellt wurden, auch im hier betrachteten Fall vor. Da jedoch im QMS nur stabile Verbindungen und Atome nachweisbar sind, kann der genaue Reaktionsweg nicht bestimmt werden und deshalb wurde auf Erfahrungen aus der Literatur zurückgegriffen, denn nur die Ausgangsstoffe und das Endprodukt Ammoniak zeigten sich.

Neben der Bildung von Ammoniak in der Phase III sind auch Methylamin und Blausäure in der Gasmischung nachweisbar, denn nur zusammen mit Ethin, Acetonitril und Cyan konnte eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretisch mit Bayesscher Wahrscheinlichkeitsrechnung bestimmten QMS-Signalen und den experimentellen Daten erzielt werden. Die Bildung von Methylamin kann durch den bereits für Argon angesprochenen Oberflächenprozess zwischen  $NH_2$ -Radikalen und  $CH_3$  der  $\alpha$ -C:H-Schicht erfolgen. Durch Zersetzung dieses Moleküls kann es nach dem oben angesprochenen Reaktionsweg qualitativ zur Bildung von HCN und  $2H_2$  kommen. Ein weiteres Indiz für diesen Prozess zeigt sich bei genauer Betrachtung des QMS-Signales der Massenzahl 2 amu, da sich bei Start der Injektion von Stickstoff zunächst ein drastischer Einbruch des Signals ergibt, der im Laufe der Zeit fast auf den Ausgangswert wieder ansteigt. Die Produktion von Acetonitril und Cyan ist verständlich, wenn auch hier der oben angesprochene Reaktionsweg in Betracht gezogen wird. Durch die Existenz von HCN, welches durch  $H^0$ -Abstraktion CN-Radikale bildet, wird zum einen ein Ausgangsstoff für den Oberflächeneffekt mit  $CH_3$ -Molekülen der  $\alpha$ -C:H-Schicht zur Verfügung gestellt. Dieser Prozess führt zur Bildung von Acetonitril und erklärt

die Existenz dieses Moleküls in der Gaszusammensetzung. Auf der anderen Seite kann es durch die Volumenreaktion zweier CN-Radikale zur Bildung von Cyan kommen. Im Gegensatz zu den Stickstoffexperimenten in Argon kann bereits in der Phase des alleinigen Einlasses von Stickstoff in Wasserstoff eine erhöhte Ethindichte detektiert werden. Da es in dieser Phase zu keinem zusätzlichen Einlass von Kohlenwasserstoffen kam, kann das gebildete Ethin ausschließlich durch Erosionsmechanismen an der a-C:H-Schicht bzw. an den Wänden und anschließenden Volumenreaktionen erzeugt werden. Eine mögliche Erklärung liefert auch hier das in Abbildung 6.8 dargestellte Reaktionsschema, welches besagt, dass durch Bildung von Acetonitril und einer Reaktion dieses mit einem noch unbekanntem Atom oder Molekül  $C_2H_3$  produziert, welches dann durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms in Ethin zerfällt.

Alle in dieser Experimentierphase detektierten Moleküle, bis auf Cyan, bestätigen die in Abbildung 6.8 aufgestellten Oberflächenreaktionen. Die Bildung von Cyan kann auf eine hohe CN-Dichte zurückzuführen sein, da es durch den starken Oberflächeneffekt von  $NH_2$  zu einer hohen Menge Methylamin und somit auch zu einer großen Menge an HCN kommt. Diese Annahme wird durch die starke Erosionsrate in dieser Phase bestärkt und ist aufgrund der fast doppelt so hohen mittleren Elektronentemperatur in Wasserstoffplasmen im Vergleich zu Argonplasmen, die in einer Erhöhung der kinetischen Energie der stickstofftragenden Neutrals resultiert, nachvollziehbar.

Zur Untersuchung eines möglichen Scavenger-Effektes, also eines Volumeneffektes, ist die Phase IV interessant, da hier Stickstoff und Methan gleichzeitig injiziert wurden. Bereits die ermittelte Depositionsrates ist ein Indiz dafür, dass sich in dieser Phase nicht nur Oberflächenreaktionen abspielen. Die Abbildung 6.16 zeigt eindeutig eine starke Erhöhung der Ethindichte gegenüber Phase I, die Erhöhung der Mengen aller Stickstoff- Kohlenwasserstoff-Verbindungen gegenüber Phase III und keine Produktion von Ethan oder Propan. Die beobachteten Veränderungen der Dichten und das Fehlen von Ethan und Propan in der Gasmischung können durch die Unterbindung der weiteren Zersetzung von  $CH_3$  (da dieses in Volumenreaktionen konsumiert wird), die bereits in Abbildung 6.9 dargestellt wurde, und anhand der Volumenreaktionen aus Abbildung 6.13 erklärt werden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Stickstoffinjektion in Argonplasmen kann durch die Bildung von Ethen in der hier betrachteten Phase der vollständig aufgestellte Reaktionsmechanismus bestätigt werden und bedarf an dieser Stelle keiner weiteren genauen Ausführung, da dies bereits ausführlich anhand der Argonexperimente erfolgte. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass durch die Existenz der dargestellten Volumenreaktionen, die zu einem „Abfangen“ haftender Moleküle und Radikale führen, und durch die starken Oberflächeneffekte die

niedrige Wachstumsrate erklärbar ist.

In der Phase V zeigt sich wie schon bei den Argonexperimenten (z.B. Phase VII in Abbildung 6.4) das Vorhandensein von Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die durch Volumenreaktionen stabile nicht haftende Moleküle bilden und dadurch eine verminderte Depositionsrates detektiert werden konnte.

### 6.2.4 Vergleich zwischen unterschiedlichen Plasmen

Die experimentellen Untersuchungen in Wasserstoffplasmen bestätigen nicht nur die in Abbildung 6.8 gezeigten Oberflächeneffekte, die aufgrund energetischer Neutrale erfolgen, sondern auch die Erweiterung dieser Prozesse durch Volumenreaktionen, wie sie in Abbildung 6.13 und Reaktionsgleichung 6.24 zusammengefasst wurden. Durch die gezeigten Volumenreaktionen zwischen stickstofftragenden Molekülen und Kohlenwasserstoff-Radikalen und die damit verbundene Verminderung der Wachstumsraten konnte der vorgeschlagene Scavenger-Effekt in Niedertemperaturplasmen experimentell gezeigt werden. Ob dieser für die Fusionsforschung und für die Verringerung bzw. Vermeidung des Tritium-Kodepositionsproblems tatsächlich eine greifbare Lösung darstellt oder andere Alternativen zu suchen sind, kann an dieser Stelle noch nicht eindeutig gesagt werden, da es noch weiterer Untersuchungen bedarf, die sich z.B. mit Experimenten ohne direkten Plasmaeinfluss und der damit verbundenen Bildung energetischer Neutrale beschäftigen. Bevor dies im nächsten Abschnitt erfolgt, soll an dieser Stelle zunächst der Einfluss unterschiedlicher Mengen Stickstoff auf das Wachstum von a-C:H-Schichten genauer analysiert werden, da bei den eben angesprochenen Wasserstoffexperimenten z.B. die Bildung von Ethylenimin ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ) und Cyanoacetylen ( $\text{HCCCN}$ ), die bei den Argonexperimenten detektierbar waren, nicht nachgewiesen wurde. Ein Grund könnte daran liegen, dass bei den Argonexperimenten die injizierte Stickstoff- bzw. Ammoniakmenge meist doppelt so hoch war, wie bei den eben betrachteten Experimenten in Wasserstoff und eventuell eine bestimmte Mindestmenge der Ausgangsstoffe vorhanden sein muss, um die Reaktionsprozesse der Abbildung 6.12 einzuleiten.

Die experimentell ermittelten Wachstumsraten für die Injektion unterschiedlicher Mengen Stickstoff bei konstantem Methanfluss (2 sccm) in ein Argon- ( $\bar{n}_e = 8,8 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ,  $\bar{T}_e = 1,7 \text{ eV}$ ), ein Helium- ( $\bar{n}_e = 4,4 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ,  $\bar{T}_e = 2,8 \text{ eV}$ ) und ein Wasserstoffplasma ( $\bar{n}_e = 2,7 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ,  $\bar{T}_e = 4,1 \text{ eV}$ ) werden vergleichend in Abbildung 6.17 links zusammengefasst, wobei die sich einstellenden Wachstumsraten über dem Verhältnis aus Stickstoff- und Methanfluss ( $\text{N}_2/\text{CH}_4$ ) aufgetragen wurden.

Zur genaueren Analyse der vorliegenden Reaktionen in den verschiedenen



Plasmen ist es erforderlich, zunächst den Effekt durch Oberflächenreaktionen genauer abzuschätzen. Aus diesem Grund sind zum Vergleich zu den Raten der Stickstoffvariation bei konstantem Methanfluss in Abbildung 6.17 rechts zusätzlich die Wachstumsraten bei reiner Variation der Stickstoffmenge in  $H_2$  und He ohne zusätzlichen Einlass von Methan graphisch dargestellt (Plasmaparameter entsprechen den eben gezeigten).

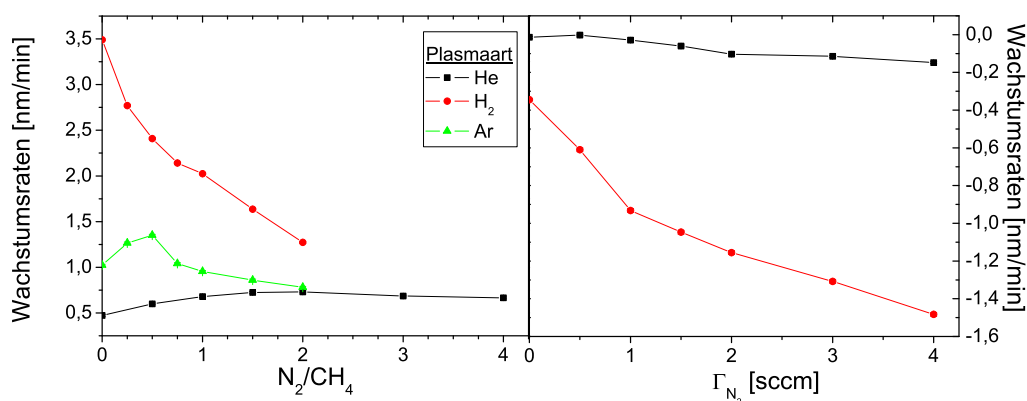


Abbildung 6.17: Wachstumsraten von a-C:H-Schichten bei gleichzeitigem Einlass von Methan und Stickstoff in Argon-, Helium- und Wasserstoffplasmen, wobei die Menge an Stickstoff variiert wurde (links). Zum besseren Vergleich sind die Raten über dem Verhältnis des Stickstoff- zum Methanfluss aufgetragen. Im Vergleich dazu sind (rechts) sich einstellende Wachstumsraten von a-C:H-Schichten bei Variation des Stickstoffflusses in Helium- und Wasserstoffplasmen in einer Graphik zusammengefasst.

Diese Raten sind ausschließlich auf Oberflächenreaktionen zurückzuführen, da hier keine zusätzliche Kohlenwasserstoffinjektion erfolgte. Dem Vergleich der Raten in Abhängigkeit vom Stickstofffluss in Abbildung 6.17 ist eine Erhöhung der Erosionsrate mit steigendem  $N_2$ -Fluss für beide Plasmen zu entnehmen. Auffällig ist die drastische Erhöhung der Erosionsrate mit steigendem Stickstofffluss im untersuchten Wasserstoffplasma, die im Gegensatz zum Heliumplasma nicht bereits bei einem Stickstofffluss von 2 sccm eine Sättigung zeigt. Der Sachverhalt der wesentlich höheren Erosionsrate in  $H_2$  ist durch zwei Tatsachen verständlich: Zum einen ist die Zersetzung gleicher Mengen Stickstoff im Vergleich zu He-Plasmen (siehe voriger Abschnitt) durch  $H_2$ -Plasmen effektiver (siehe Abschnitt 6.1) und Stickstoffwasserstoffverbindungen werden vermehrt produziert. Auf der anderen Seite ist die Elektronentemperatur und somit die auf die Neutralen übertragene Energie in Wasserstoffplasmen bereits im Mittel nahezu doppelt so hoch wie in Heliumplasmen. Diese Tatsache weist daraufhin, dass die Energie der an den

Oberflächeneffekten beteiligen Neutrale eine entscheidende Rolle spielt (Ionen können die untersuchten Schichten aufgrund des experimentellen Aufbaus nicht erreichen).

Der eintretende Sättigungseffekt der Erosionsrate in Heliumplasmen ist darauf zurückzuführen, dass vom erzeugten Plasma nur eine begrenzte Menge Wasserstoff durch Erosion an den Wänden freigesetzt wird, der dann für Reaktionen mit dem dissoziierten Stickstoff zur Verfügung steht. Ob sich auch in Wasserstoffplasmen ein derartiger Sättigungseffekt der Raten ausbildet, kann nicht eindeutig anhand der Ergebnisse gesagt werden. Es zeigte sich in Abschnitt 6.1, dass die Elektronendichte und somit die Menge an atomarem Wasserstoff mit Erhöhung des Stickstoffflusses herabgesenkt wird, das eine Verringerung der Stärke des Erosionsprozesses durch  $H^0$  zur Folge hat. Ein Anhaltspunkt neben den experimentell ermittelten Elektronendichteprofile zeigt sich hierfür durch den Verlauf der Erosionsrate mit steigendem  $N_2$ -Fluss. Theoretisch könnte von einem linearen Verlauf ausgegangen werden, da eine ausreichende Menge an Wasserstoff-Reaktionspartnern durch das Plasma zur Verfügung gestellt werden. Diese theoretische Überlegung konnte experimentell nicht bestätigt werden, denn der Erosionsraten-Verlauf zeigt eher eine exponentielle Abhängigkeit von der Stickstoffmenge. Es wäre denkbar, dass durch den vollständigen Konsum des zur Erosion notwendigen freien atomaren Wasserstoffs und bei sehr großen Mengen Stickstoff eine Erniedrigung der Elektronentemperatur erfolgt und somit die Erosionsrate bei weiter steigender  $N_2$ -Menge eine Sättigung und somit eine Maximalrate zeigt.

Der Vergleich der Wachstumsraten bei Variation des Stickstoffflusses bei konstantem Methanfluss zeigt einen klaren Unterschied zwischen Argon-, Helium- und Wasserstoffplasmen. Bei den beiden ersten kommt es durch Konsum des bei der Zersetzung des Methans freiwerdenden atomaren Wasserstoff für geringe Mengen Stickstoff zu einer leichten Erhöhung der Depositionsrates. Mit steigender Stickstoffmenge zeigt sich für Argon eine Herabsenkung der Rate, die bei einem Verhältnis  $N_2/CH_4=2$  mit den in Helium ermittelten zusammenfällt. Bei weiterer Erhöhung der Stickstoffmenge ist denkbar, dass sie wie bei Helium eine Sättigung zeigt, da die für die Volumeneffekte notwendigen Kohlenwasserstoff-Radikale durch den Einlass begrenzt sind. Dieser Sachverhalt zeigt sich auch in den Gaszusammensetzungen der betrachteten Plasmen, da sich mit steigendem Stickstofffluss eine Sättigung z.B. des gebildeten Methylamins nachweisen lässt.

Weiterhin kann gesehen werden, dass sich mit steigender Stickstoffmenge (von 0,5 zu 4 sccm) die Depositionsrate von 2,77 nm/min auf 1,27 nm/min im betrachteten Wasserstoffplasma verringert. Dies könnte zwei Ursachen haben, denn zum einen könnten durch die höhere Menge gebildeter stick-

stofftragender Moleküle mehr haftende Kohlenwasserstoffe durch Reaktion „abgefangen“ und zu stabilen, nicht haftenden umwandelt werden. Auf der anderen Seite könnte durch die vermehrte Bildung an  $\text{NH}_2$ -Radikalen (mehr Stickstoff  $\Rightarrow$  mehr Ammoniak) der oben angesprochene Oberflächeneffekt eine stärkere Erosion zur Folge haben. Denkbar wäre natürlich auch, dass beide Prozesse zusammen die gezeigte Verringerung der Wachstumsraten der untersuchten a-C:H-Schicht verursachen. Für das betrachtete Wasserstoffplasma zeigt sich bei kleinen  $\text{N}_2$ -Mengen im Vergleich zu Argon und Helium nicht die Erhöhung der Depositionsrate, da bereits durch das Plasma eine genügend hohe Menge an freiem Wasserstoff für Reaktionen mit Stickstoff zur Verfügung gestellt wird. Aus den Experimenten bei reinem Stickstoffeinlass und der Tatsache, dass für die Volumenreaktionen nur eine begrenzte Anzahl Ausgangsstoffe (durch Einlassmenge begrenzt) zur Verfügung steht, ist wie bei Helium und Argon von einer Sättigung der Wachstumsrate unter den gegebenen Bedingungen auszugehen.

Im Folgenden wird auf das Verhalten bestimmter im Massenspektrum sichtbarer Moleküle eingegangen, die die eben aufgestellten Annahmen, Abhängigkeiten und großen Unterschiede verdeutlichen bzw. zusätzlich bekräftigen sollen. Im Gegensatz zu Argon- und Heliumplasmen kann bei der Untersuchung der Massenspektren in Wasserstoffplasmen eindeutig Ethen nachgewiesen werden, dessen Dichte mit steigendem Stickstofffluss ebenfalls ansteigt. Diese Tatsache weist daraufhin, dass der oben gezeigte Bildungsweg von Ethen aus Acetonitril und dem damit zusammenhängenden  $\text{C}_2\text{H}_3$  einer gewissen Menge freien Wasserstoffs bedarf, die in den anderen beiden Plasmen nicht gegeben ist. Weiterhin zeigt sich, dass erst ab einem Stickstoff/Methan-Verhältnis von 0,75 die Bildung von Ethylenimin und Cyanoacetylen stattfindet. Es stellt sich die Frage, warum sind diese Moleküle nicht bereits bei den Untersuchungen, die in Abbildung 6.14 dargestellt sind, aufgetreten. Eine Ursache kann darin liegen, dass für die an dieser Stelle betrachteten Prozesse ein konstanter Methanfluss von 2 sccm (im Vergleich dazu vorher nur 1 sccm) eingestellt wurde, der eine erhöhte Produktion an  $\text{CH}_3$ -Radikalen und somit eine verstärkte Produktion an für die Bildungsprozesse notwendigen Ausgangsstoffe im Volumen zur Folge hat.

Die hohe Dichte an gebildetem Ammoniak, Blausäure und Acetonitril in Wasserstoffplasmen bestätigt die oben aufgestellten Vermutungen, dass mehr haftende Kohlenwasserstoffe durch Reaktionen mit stickstofftragenden Radikalen „abgefangen“ und zu stabilen, nicht haftenden umgewandelt werden als in reinen Ar- und He-Plasmen. Im Gegensatz zu Argon- und Heliumplasmen, bei denen alle hier dargestellten Moleküle (auch die nicht gezeigten) eine Sättigung mit steigendem Stickstofffluss zeigen, ist ein derartiger Effekt im betrachteten Verhältnisbereich in Wasserstoff nicht klar ersichtlich, was

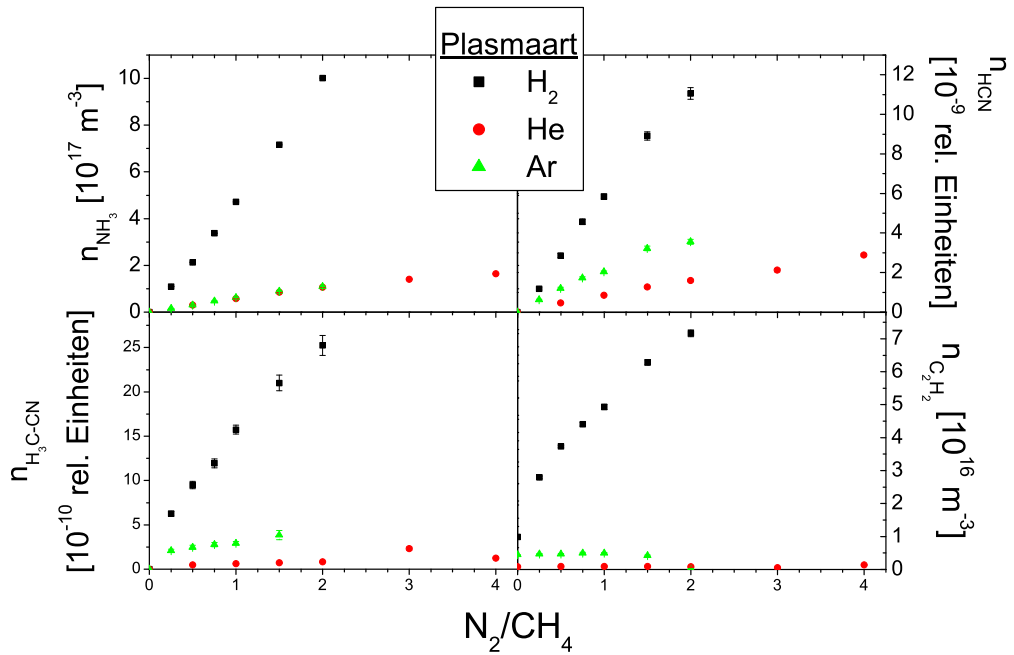


Abbildung 6.18: Die durch Bayessche Datenanalyse ermittelten Dichten sind für  $NH_3$ ,  $HCN$ ,  $H_3C-CN$  und  $C_2H_2$  in Abhängigkeit vom Verhältnis  $N_2/CH_4$  dargestellt, wobei der Methanfluss konstant (2 sccm) gehalten wurde.

mit den Beobachtungen hinsichtlich der Abhängigkeit der Wachstumsraten vom injizierten Stickstofffluss gut übereinstimmt. Der Sättigungseffekt der Wachstumsraten in He und Ar und die damit verbundene Erklärung, die aufgrund der begrenzten Menge an Reaktionspartnern gegeben wurde, steht im Einklang mit den im QMS ermittelten Moleküldichten.

Die bisher vorgestellten Experimente zur Untersuchung des Einflusses von Stickstoff und stickstofftragenden Molekülen wie z.B. Ammoniak auf das Wachstumsverhalten von amorphen Kohlenwasserstoffschichten erfolgten immer unter Beteiligung energetischer Neutrale. Es hat sich gezeigt, dass die Ergebnisse durch Volumen- und Oberflächenreaktionen erklärbar sind, wobei letztere durch die energetischen stickstofftragenden Neutrale verursacht werden. Zur Vermeidung dieser Oberflächenreaktionen, die teilweise die Volumeneffekte überdecken können, wurden zusätzliche Experimente mit einem speziellen Aufbau durchgeführt, die nun im folgenden Abschnitt beschrieben und deren Ergebnisse diskutiert werden sollen.

## 6.3 Experimente ohne direkten Plasmaeinfluss

### 6.3.1 Experimenteller Aufbau

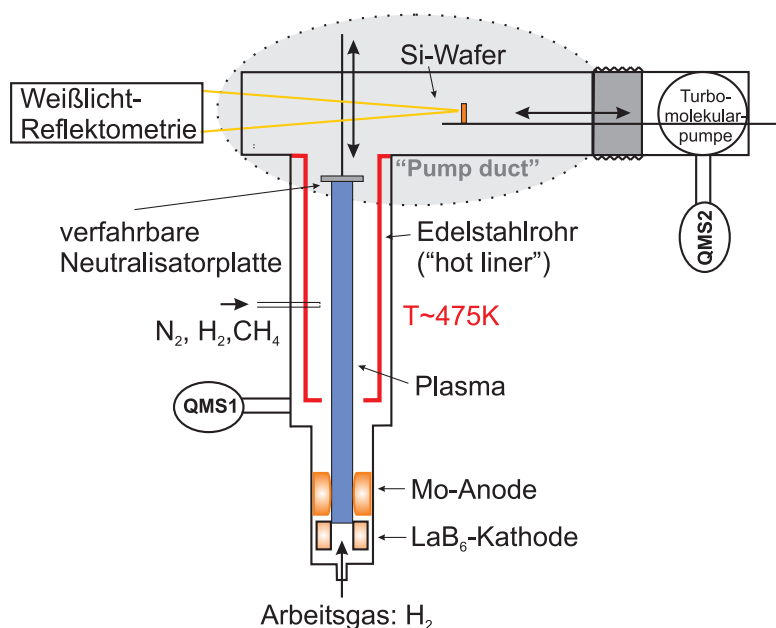


Abbildung 6.19: Experimenteller Aufbau der „pump duct“- Experimente (ähnlich zu [22]).

Der experimentelle Aufbau, der den großen Nachteil des Targetkammer-Aufbaus vollständig ausschließt, ist in Abbildung 6.19 dargestellt. Dieser Aufbau ermöglicht es durch das Aufbaukonzept, die im letzten Abschnitt diskutierten Oberflächenreaktionen zu unterbinden und somit die Grundlage dafür zu schaffen, die reine Wechselwirkung zwischen Stickstoff und Kohlenwasserstoffen im Volumen und deren Auswirkung auf das Wachstum redeponierter a-C:H-Schichten genaustens zu untersuchen. Abbildung 6.19 stellt eine Draufsicht auf den gesamten Plasmagenerator dar, an dessen Ende quer zur Generatorachse eine „pump duct“-Region (mit einer Turbomolekularpumpe am Ende) angebracht wurde, in der alle Schichtwachstumsuntersuchungen stattfanden.

Das zu untersuchende Plasma strömt zunächst in ein Edelstahlrohr („hot liner“, stromlos) und trifft an dessen Ende auf eine verfahrbare Neutralisatorplatte. Dies ermöglichte die Neutralisation des Plasmas bereits vor der „pump duct“-Region. Zur Gewährleistung kontrollierter Bedingungen wur-

den die eingestellten Entladungsbedingungen so gewählt, dass das Edelstahlrohr durch Teilchenstöße und die vom Plasma ausgesendete hochenergetische Strahlung auf ca. 475 K aufgeheizt wurde. Im letzten Abschnitt ist die Temperaturabhängigkeit der Erosion durch atomaren Wasserstoff bereits angesprochen worden, die nun für diesen Aufbau ausgenutzt wurde. Durch den Einlass von Methan durch die Düse, die sich im Edelstahlrohr befand, bildeten sich aufgrund der Wechselwirkung des injizierten Gases mit den Plasmateilchen haftende Moleküle und Radikale, die auf der Rohrinne-Seite a-C:H-Schichten bildeten. Die hohe Wandtemperatur sorgte nun dafür, dass der Prozess der Erosion sich verstärkte und die frisch deponierten Schichten sofort wieder erodierten. Die sich einstellende Netto-Erosion sorgte für kontrollierte Bedingungen, da selbst nach langen Beschichtungsexperimenten das Edelstahlrohr sauber blieb.

Aufgrund von Strömungseffekten, auf die hier nicht weiter eingegangen wird, findet die Deposition in der Praxis nicht nur im Edelstahlrohr und im sich anschließenden „pump duct“ statt, sondern auch in der Targetkammer, da ein erheblicher jedoch konstanter Teil (20-50%) der eingelassenen Gase das Rohr in Richtung Kathode verlässt. Nur der verbleibende Teil gelangt in die „pump duct“-Region, wo deren Wachstumsverhalten untersucht wurde.

Der gezeigte Aufbau ist vergleichbar mit den Abpumpleitungen und Regionen unter dem Divertor der großen Fusionsanlagen [118, 93], die aufgrund der Erosion von Kohlenwasserstoffschichten in der Divertorregion und durch ihre Positionierung in der Anlage, prädestiniert für die Ablagerung von redeponierten Schichten und somit für eine verstärkte Kodeposition von Tritium in diesen Schichten sind. Der in Abbildung 6.19 dargestellte Aufbau kann als Simulation der Gegebenheiten in den angesprochenen Regionen der Fusionsanlagen angesehen werden und somit ist es möglich, den Einfluss von Stickstoff auf das Wachstum von dort reerodierten Kohlenwasserstoffen direkt zu studieren.

Zur Untersuchung des Einflusses von Stickstoff auf das Wachstum von a-C:H-Schichten wurde in der „pump duct“-Region eine Trägerstange eingebaut, auf die ein beheizbarer Kupferhalter montiert wurde. Auf diesen Kupferhalter wurde für die Experimente, wie schon bei den Targetkammerexperimenten, ein sauberer und ein mit einem a-C:H-Film vorbeschichteter Siliziumwafer mit Hilfe von Leitsilber thermisch kontaktiert. Die Heizung des Kupferhalters ermöglichte außerdem Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der ablaufenden Prozesse.

In situ wurde das Wachstumsverhalten mit Weißlicht-Reflektometrie verfolgt, wobei der Träger so an die verlängerte Plasmasäule herangefahren wurde, dass der Abstand zwischen optischer Achse und untersuchter Probe 18 cm betrug. Mit Hilfe der beiden angeschlossenen Quadrupolmassenspektrometer

(QMS1 und QMS2) konnte nicht nur die Gaszusammensetzung der in der Targetkammer ablaufenden Prozesse untersucht werden, sondern auch die am Schichtbildungsprozess beteiligten Gase im „pump duct“ registriert werden. Auch hier ist es aufgrund der Positionierung der Massenspektrometer nur möglich, stabile Neutrale zu detektieren.

Die durchgeführten Experimente und die ermittelten Ergebnisse erfolgten ausschließlich in Wasserstoffplasmen, da die Ausnutzung des temperaturabhängigen Erosionsprozesses und somit kontrollierter Bedingungen z.B. in Heliumplasmen nicht gegeben ist. Zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Neutralgasdrücke auf das Depositions- und Erosionsverhalten von a-C:H-Schichten erfolgten alle Experimente für zwei verschiedene Drücke (1 Pa und 0,1 Pa). Der höhere Druck von 1 Pa wurde hierbei durch den zusätzlichen Einlass von 100 sccm Wasserstoff in das Edelstahlrohr durch die Düse erzeugt und diente dazu, näher an die Bedingungen in der Divertorregion von Fusionsanlagen heranzukommen.

### 6.3.2 Ergebnisse

Experimentelle Untersuchungen in einem Tokamak (ASDEX Upgrade) haben gezeigt, dass unter den Divertorplatten ein parasitäres Plasma mit  $n_e \leq 1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  und  $T_e \leq 10 \text{ eV}$  existiert, welches nicht mit dem Kernplasma über magnetische Feldlinien verbunden ist [93]. Es zeigte sich dort weiterhin die Bildung von Kohlenwasserstoffschichten mit einer durchschnittlichen Kohlenstoffdepositionsrate von  $\approx 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  pro Sekunde einer Plasmaentladung, welche durch Moleküle gebildet werden, die einen hohen Haftkoeffizienten besitzen [118]. Da der hier vorgestellte Aufbau eine Simulation der Gegebenheiten unter den Divertorplatten der Fusionsanlagen darstellen soll, muss zunächst die Frage geklärt werden, ob gut haftende Radikale den Bereich der „pump duct“-Region überhaupt erreichen können. Die Bestimmung der Oberflächenverlust-Eigenschaften der Radikale, welche am Redepositionsprozess teilnehmen, wurde mit Hilfe des in Abbildung 6.20 dargestellten Aufbaus untersucht.

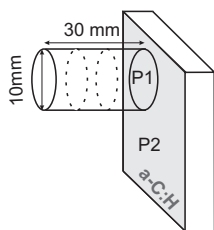


Abbildung 6.20: Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der Oberflächenverlust-Eigenschaften der Radikale [9].

Das eine Ende eines dünnen 3 cm langen Hohlzylinder (mit einem Durchmesser von 1 cm) wurde mit einer Siliziumplatte verschlossen, welche mit einer a-C:H-Schicht vorbeschichtet war. Das andere Ende des Zylinders blieb offen. Der gesamte Aufbau wurde auf die Trägerstange in der „pump duct“-Region montiert und nach einem Beschichtungstag bei einer Temperatur von  $T_{Si} \approx 300$  K (Injektion von 2 sccm  $\text{CH}_4$  in ein Wasserstoffplasma) konnten die Schichtdicken der Stellen P1 und P2 (nach Ausbau) bestimmt werden. Die Bestimmung der Schichtdicken ergab ein Schichtwachstum am Boden des Zylinders um 1 nm, wohingegen z.B. an P2 ein Schichtwachstum von insgesamt 20 nm detektiert werden konnte. Diese Tatsache demonstriert eindeutig, da die meisten Teilchen bereits an der inneren Wand des Zylinders haften bleiben und nur 5% am Boden gefunden wurden, dass die Kohlenstoff-Redeposition in der „pump duct“-Region von sehr reaktiven Radikalen dominiert wird, die einen hohen Haftkoeffizienten besitzen.

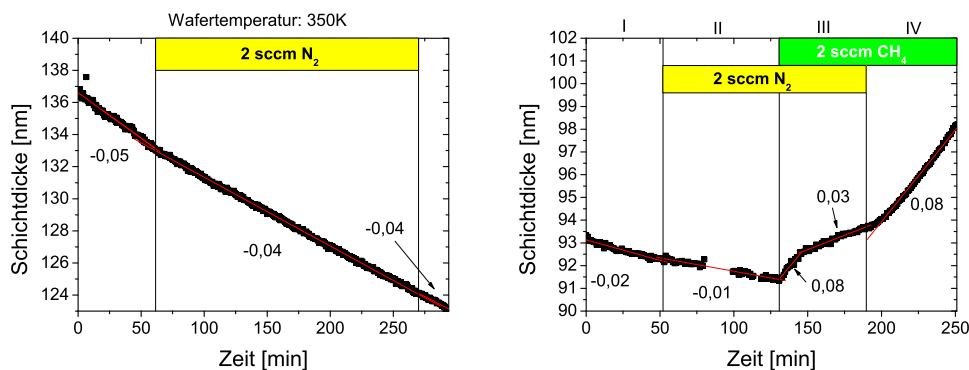
Die Targetkammer-Experimente zeigten, dass es bei Wechselwirkung von energetischen Stickstoff-Wasserstoffverbindungen mit a-C:H-Schichten zu Oberflächeneffekten kommt, die zur Erosion dieser Schichten beitragen. Ob derartige Effekte durch den zweiten experimentellen Aufbau unterbunden werden, wurde anhand des sich einstellenden Schichtwachstumsverhalten bei reiner Injektion von Stickstoff näher untersucht. Diese und alle folgenden experimentellen Untersuchungen erfolgten zunächst bei einem Neutralgasdruck von  $p = 0,1$  Pa. Die Abbildung 6.21a zeigt den Schichtdickenverlauf dieser Experimente, wobei hier 2 sccm  $\text{N}_2$  in ein Wasserstoffplasma mit einer mittleren Elektronendichte von  $\bar{n}_e = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und einer mittleren Elektronentemperatur von  $\bar{T}_e = 6,4$  eV im Edelstahlrohr ( $\bar{n}_e = 1 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-3}$  im „pump duct“) bei einer Probertemperatur von 350 K injiziert wurde.

Es ist leicht zu sehen, dass die Erosionsrate, die sich durch atomaren Wasserstoff ergibt, und die sich einstellende Rate mit Stickstoffinjektion unter Berücksichtigung der Messfehler der Weißlicht-Reflektometrie bei derart kleinen Schichtdickenänderung (wird auf 0,01 nm/min abgeschätzt) nicht unterscheiden. Diese Gleichheit stellt einen entscheidenden Unterschied zu den Experimenten in der Targetkammer dar und somit können Oberflächenreaktionen im „pump duct“ ausgeschlossen werden. Es zeigt sich, Stickstoff alleine bzw. Stickstoff-Wasserstoffverbindungen besitzen in der „pump duct“-Region nicht genügend Energie, um die zu untersuchende Schicht zu erodieren. Die gezeigte Erosionsrate ist demnach ausschließlich auf die Erosion durch atomaren Wasserstoff zurückzuführen.

Da das Aufbaukonzept, zur Vermeidung hochenergetischer Moleküle, sich als sinnvoll erwiesen hat, konnte in weiteren Experimente der Einfluss des gleichzeitigen Einlasses von Stickstoff und Kohlenwasserstoffen näher untersucht



werden.



(a) Einlass von 2 sccm N<sub>2</sub> bei einer Wafertemperatur von 350K.

(b) Einlass von 2sccm N<sub>2</sub> und/oder 2 sccm CH<sub>4</sub> bei einer Wafertemperatur von 310K.

*Abbildung 6.21:* Schichtdickenverläufe verschiedener Experimente zur Untersuchung des Einflusses von Stickstoff auf das Wachstum von a-C:H-Schichten. Untersucht wurde das Schichtwachstum bei alleinigem Einlass von Stickstoff und bei gleichzeitigem Einlass von Methan und Stickstoff.

Ein typischer Schichtdickenverlauf für diese Situation ist in Abbildung 6.21b für ein Wasserstoffplasma mit  $\bar{n}_e = 1 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  und  $\bar{T}_e = 6,8 \text{ eV}$  und einer Wafertemperatur von 310 K dargestellt. Dem Verlauf ist auch hier der fehlende Einfluss von Stickstoff bei reiner Injektion direkt zu entnehmen, da sich die Erosionsrate im Vergleich zum Abschnitt ohne Einlass zusätzlicher Gase nicht geändert hat. Bei gleichzeitigem Einlass beider Gase zeigt sich zunächst eine starke Depositionsrate (0,08 nm/min), die jedoch nach ca. 15 min in eine kleinere konstante (0,03 nm/min) übergeht. Dieser Sachverhalt kann durch die Zeitkonstanten der ablaufenden Prozesse erklärt werden. Bei Einlass von Methan kommt es aufgrund der Wechselwirkung mit dem Plasma zur Bildung haftender Moleküle und Radikale, die sich zunächst an der Innenseite des Edelstahlrohres ablagern. Durch Oberflächenreaktionen energetischer Stickstoff-Wasserstoffverbindungen und durch atomaren Wasserstoff kommt es aufgrund der hohen Wandtemperatur zur Erosion der frisch deponierten a-C:H-Schichten, wobei die Erosionsprodukte nun mit den im Edelstahlrohr befindlichen Stickstoff-Wasserstoffverbindungen und Stickstoff-Kohlenwasserstoffverbindungen reagieren können. Erst nach Reaktion mit diesen Verbindungen werden die haftenden Kohlenwasserstoffe der Gasphase und die erodierten Kohlenwasserstoffe so modifiziert, dass sie nicht mehr haften. Der beschriebene Prozess bedarf einer gewissen Reaktionszeit, bevor sich ein chemisches Gleichgewicht einstellt, was sich sehr gut anhand der QMS-Signale nachvollziehen lässt, da diese erst nach etwa 15

bis 20 min einen konstanten Wert annehmen. Aus diesem Grund stellt sich zunächst eine höhere Depositionsrates ein, die dann nach Erreichen des chemischen Gleichgewichtes in eine kleinere Rate übergeht. Bei Abschaltung des  $N_2$ -Einlasses, wobei die  $CH_4$ -Injektion weiterhin erfolgte, stellte sich bereits nach kurzer Zeit eine Depositionsrates von 0,08 nm/min ein. Da nur durch Stickstoff es zu keiner Erosion (verursacht durch Oberflächeneffekte) kommt, muss die sich einstellende verringerte Wachstumsrate bei gleichzeitigem Einlass von Methan und Stickstoff auf Volumenreaktionen im Edelstahlrohr und im „pump duct“ zurückzuführen sein. Die folgende Rechnung zeigt, dass die sich einstellende Depositionsrates durch die Einzelabschnitte nicht erklärbar ist.

$$D(IV) + D(II) = 0,08 - 0,01 = 0,07 \neq 0,03 = D(III)$$

Bevor auf die ablaufenden Volumenreaktionen näher eingegangen wird, soll

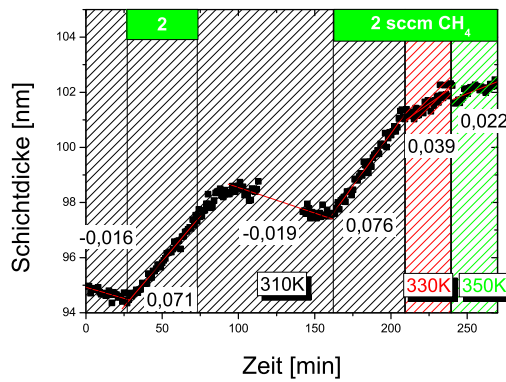


Abbildung 6.22: Schichtdickenverlauf bei Einlass von 2 sccm  $CH_4$  in ein Wasserstoffplasma ( $\bar{n}_e = 2,7 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  und  $\bar{T}_e \approx 14,5 \text{ eV}$ ) in Abhängigkeit von der Wafertemperatur. Die Raten sind in nm/min angegeben.

dieser Untersuchungen. Es ist leicht zu sehen, dass mit Erhöhung der Proben­temperatur von jeweils nur 20 K bereits ein merklicher Effekt im Schicht­dickenverlauf bei Einlass von 2 sccm  $CH_4$  in ein Wasserstoffplasma mit  $\bar{n}_e = 2,7 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  und  $\bar{T}_e \approx 14,5 \text{ eV}$  detektierbar ist. Mit steigender Temperatur sinkt die Wachstumsrate erheblich, denn schon eine Veränderung der Temperatur von 40 K ruft eine Erniedrigung der Rate um mehr als einen Faktor 3 hervor. Es kann gezeigt werden, dass diese Erniedrigung ausschließlich durch die verstärkte Erosion durch atomaren Wasserstoff bei Erhöhung der Proben­temperatur verursacht wird, da sich bei der Bestimmung der eigent-

an dieser Stelle zunächst die Temperaturabhängigkeit der ablaufenden Prozesse etwas genauer untersucht werden. Hierzu wurde als erster Schritt das Wachstumsverhalten von a-C:H-Schichten bei reinem Einlass von Methan in Abhängigkeit von der Proben­temperatur experimentell betrachtet, um die im vorigen Abschnitt angesprochene Temperaturabhängigkeit der Erosion durch atomaren Wasserstoff zu verifizieren und die Interpretation der durchgeführten Stickstoffexperimente zu erleichtern. Die Abbildung 6.22 zeigt exemplarisch einige Ergebnisse

lichen durch haftende Moleküle und Radikale verursachten Wachstumsrate (Depositionsrates minus Erosionsrate) im Bereich kleiner Fehler immer ein Wert von 0,1 nm/min berechnen lässt (z.B. Daten aus Abbildung 6.22 für 310 K und Daten aus Abbildung 6.23b für 330 K).

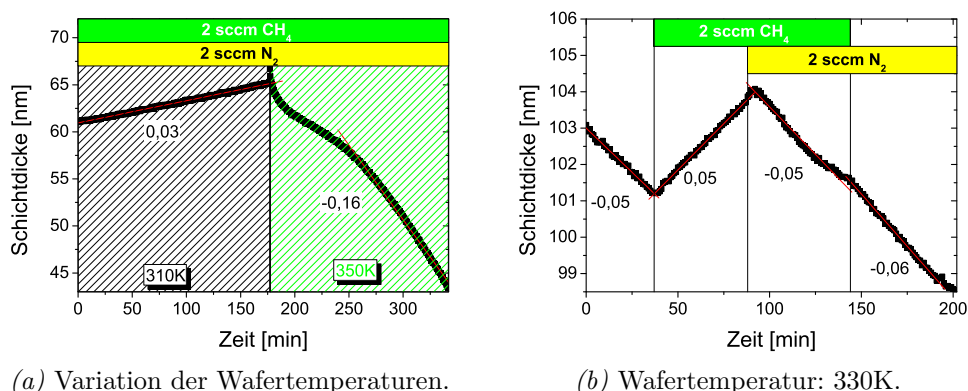


Abbildung 6.23: Schichtdickenverlauf bei gleichzeitigem Einlass von 2 sccm CH<sub>4</sub> und 2 sccm N<sub>2</sub>, wobei die Proben temperatur variiert wurde. Zusätzlich ist ein vollständiger Verlauf gezeigt, der sowohl den jeweiligen Einzel- als auch den gemischten Einlass in ein Wasserstoffplasma bei fester Wafertemperatur beinhaltet.

Der zweite Schritt zur Untersuchung des Wachstumsverhaltens von a-C:H-Schichten in Abhängigkeit von der Proben temperatur erfolgte bei gleichzeitigem Einlass von Stickstoff und Methan. Hierzu zeigt Abbildung 6.23 zum einen links den Schichtdickenverlauf bei gleichzeitigem Einlass von 2 sccm CH<sub>4</sub> und 2 sccm N<sub>2</sub> für zwei verschiedene Wafertemperaturen im Vergleich und zum anderen rechts einen vollständigen Verlauf der Schichtdicke, der sich bei Einzel- und gemischtem Einlass bei einer Wafertemperatur von 330 K ergab. Die Untersuchungen links erfolgten in einem Wasserstoffplasma mit  $\bar{n}_e = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und  $\bar{T}_e = 6,4 \text{ eV}$  und die rechts bei einer mittleren Elektronendichte von  $\bar{n}_e = 1 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  und mittleren Elektronentemperatur von  $\bar{T}_e = 6,8 \text{ eV}$ .

Der Abbildung 6.23a ist eindeutig ein sehr starker Einfluss der Wafertemperatur auf das Wachstumsverhalten zu entnehmen, da sich bei Erhöhung der Proben temperatur um 40 K bereits ein vollständig anderes Wachstum nachweisen lässt. Bei 310 K ist eine klare Netto-Deposition detektierbar, wo hingegen sich bei 350 K eine starke Erosion einstellt. Im Vergleich dazu zeigt auch der gleichzeitige Einlass in Abbildung 6.23b, der bei 330 K erfolgte, eine eindeutige Erosion mit einer geringeren Rate als die, die für 350 K in Abbildung 6.23a detektierbar war.

Bei genauer Betrachtung der sich einstellenden Raten in Abbildung 6.23b

bei reinem Stickstoffeinlass ist kein Effekt durch Oberflächenreaktionen zu finden, da sich die Raten wie bereits in Abbildung 6.21a mit und ohne Stickstoffeinlass nicht unterscheiden. Dieser Sachverhalt weist daraufhin, dass die für gleichzeitigen Einlass gezeigte Temperaturabhängigkeit, durch die aufgrund der bloßen Erhöhung der Temperatur eine Netto-Deposition in eine Netto-Erosion unter sonst gleichen Bedingungen überführt werden kann, auf zwei Prozesse zurückzuführen ist. Zum einen kommt es durch Volumenreaktionen zwischen stickstofftragenden Molekülen, erodierten Kohlenwasserstoffen und Zersetzungsprodukten von Methan zur Bildung von nicht haftenden Molekülen, die dem Depositionsprozess im „pump duct“ verloren gehen und somit ist eine verringerte Depositionsrate detektierbar. Dieser Prozess ist selbstverständlich unabhängig von der Proben temperatur und bei gleichen Bedingungen immer konstant. Auf der anderen Seite kann nun der temperaturabhängige Erosionsprozess durch atomaren Wasserstoff mehr oder weniger ungehindert die a-C:H-Schicht durch chemische Erosion abtragen. Nur beide Prozesse zusammen, die Verringerung der Depositionsrate durch Bildung nicht haftender Moleküle und die verstärkte Erosion durch atomaren Wasserstoff, können die Beobachtungen bei der Temperaturerhöhung erklären. Bis zu dieser Stelle wurde nur allgemein von ablaufenden Volumenreaktionen im Edelstahlrohr gesprochen, die nun im Folgenden anhand der ausgewerteten QMS-Spektren für den Fall gemeinsamen Einlasses von Stickstoff und Methan genauer analysiert werden. Abbildung 6.24 fasst exemplarisch die Ergebnisse der Bayesschen Rechnungen zur Gaszusammensetzung des in Abbildung 6.23a gezeigten gleichzeitigen Einlasses von Methan und Stickstoff für das jeweils an die Targetkammer und den „pump duct“ angeschlossene Quadrupolmassenspektrometer zusammen.

Als erstes ist an den Ergebnissen besonders auffällig, dass in der Abbildung 6.24 keine Wasserstoffdichte für die pump duct-Region eingezeichnet ist. Dies liegt daran, dass die ermittelte Wasserstoffdichte im Bezug auf die Hintergrunddichte, die vom Plasma gebildet wird, abnimmt und somit einen negativen Wert annimmt (Konsum von freiem Wasserstoff). In der Targetkammer zeigt sich jedoch ein Anstieg der Wasserstoffdichte, der einen positiven Wert (Produktion) zur Folge hat. Die genaue Betrachtung dieses Unterschiedes zwischen den Ergebnissen des QMS1 (Targetkammer) und QMS2 („pump duct“) hinsichtlich des Wasserstoffsignals erfolgt später.

Der Abbildung 6.24 ist weiterhin zu entnehmen, dass bei gleichzeitigem Einlass von Methan und Stickstoff die gleichen Moleküle, die bereits im vorigen Abschnitt an den ablaufenden Volumenreaktionen eine Beteiligung zeigten bzw. durch sie gebildet wurden, auch hier sowohl in der Targetkammer als auch im „pump duct“ detektierbar waren. Die Abwesenheit von Ethan und Propan zeigte sich auch in den Experimenten mit dem „pump duct“-

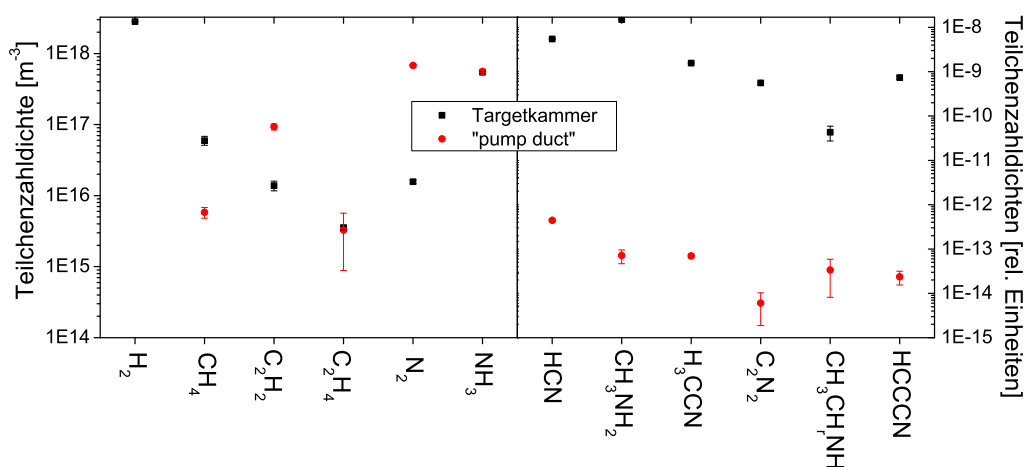


Abbildung 6.24: Teilchenzahldichten der durch die Bayessche Wahrscheinlichkeitsrechnung aufgrund der vorliegenden QMS-Differenzsignale ermittelten Moleküle bei gleichzeitigem Einlass von Methan und Stickstoff. Dargestellt sind die Dichten der Moleküle, die sowohl in der Gaszusammensetzung der Targetkammer als auch im „pump duct“ enthalten sind.

Aufbau. Ein Vergleich der Teilchenzahldichten für die nicht kalibrierten Moleküle (angegeben in relativen Einheiten) zwischen QMS1 und QMS2 ist sehr schwierig, da die unterschiedlichen Größenordnungen nichts über die wirklichen Dichten aussagen, denn die Kalibrierungssignale des QMS2 sind in allen Fällen (gestützt durch die kalibrierten Moleküle) um fast vier Größenordnungen kleiner als die des QMS1 bei gleicher Menge des jeweiligen Gases. Es zeigen sich jedoch minimale Verschiebungen in der Menge der gebildeten Moleküle zueinander, da z.B. in der Targetkammer das Verhältnis zwischen Methylamindichte und HCN-Dichte etwas anders ist als im „pump duct“. In der Targetkammer wird anscheinend weniger Methylamin zersetzt als im Edelstahlrohr, was sich in den mit dem QMS2 ermittelten Dichten widerspiegelt. Dieser Effekt zeigt sich ebenfalls im Methansignal, welches in der Targetkammer höher ist als im „pump duct“. Grundsätzlich ist zu sagen, dass in der Targetkammer etwas andere Plasmaparameter (kleinere als im Edelstahlrohr) vorliegen, wodurch der Zersetzungsprozess einiger Moleküle (vergleiche Abbildung 6.24) nicht so stark erfolgt. Die stärkere Zersetzung, der bei den Volumenprozessen gebildeten Zwischenprodukte wie Acetonitril und Methylamin im Edelstahlrohr, die im „pump duct“ detektiert werden, zeigt sich z.B. an der wesentlich höhere Acetylendichte.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass durch die ermittelte Gaszusammensetzung bei gleichzeitigem Einlass von Methan und Stickstoff die bereits im vorigen Abschnitt vorgestellten Volumenreaktionen (siehe Abbildung 6.12 und

6.13) auch im „pump duct“-Aufbau ablaufen und nur diese die Ergebnisse der Wachstumsexperimente erklären können.

Zur Klärung des Phänomens des scheinbaren Konsums an Wasserstoff im Edelstahlrohr bzw. in der „pump duct“-Region ist in der Abbildung 6.25 der Verlauf des QMS-Signals der Massenzahl 2 amu gezeigt.

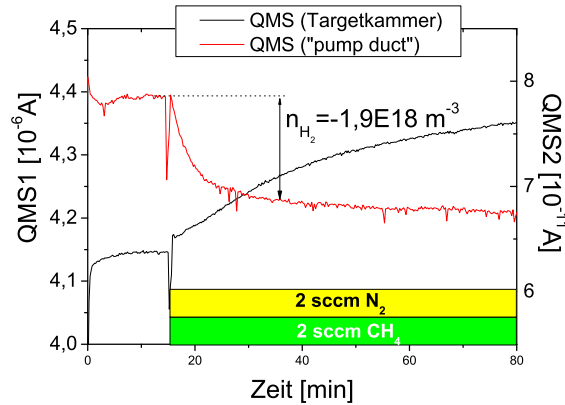


Abbildung 6.25: Verlauf des QMS-Signals der Massenzahl 2 (Wasserstoff), der mit Hilfe des QMS1 und QMS2 bestimmt wurde, ohne und mit Einlass von 2 sccm  $\text{CH}_4$  und 2 sccm  $\text{N}_2$ .

Das Signal in der Targetkammer zeigt nach einem Einbruch bei Einlass von Methan und Stickstoff ein starkes Ansteigen über den bei reinem Methaneinlass erwarteten Wert. Diese Tatsache steht im Einklang mit den angesprochenen Oberflächenreaktionen, die in der Targetkammer aufgrund energetischer Moleküle (durch die direkte Wechselwirkung mit dem Plasma, da es hier nicht neutralisiert wird) ablaufen können und bei denen eine große Menge Wasserstoff freigesetzt wird. Im Gegensatz dazu zeigt sich im „pump duct“ eine reine Abnahme, sobald beide Gase injiziert werden. Der angesprochene stärkere Zersetzungsprozess aller Gase, die im Edelstahlrohr gebildet werden (auch des molekularen Wasserstoffs) könnte eine Erklärung für den Abfall der Wasserstoffdichte darstellen.

Die bisherigen Untersuchungen der Reaktionen, die das Schichtwachstum im „pump duct“ beeinflussen, und die Temperaturabhängigkeit der Erosion durch atomaren Wasserstoff lassen zwei mögliche Schlüsse zu, um das Wachstum von a-C:H-Schichten zu verhindern bzw. bereits gebildete Schichten zu entfernen. Auf der einen Seite führt die Erhöhung der Proben­temperatur zur Verschiebung des Wechselspiels zwischen Deposition und Erosion in Richtung resultierender Netto-Erosion. In der Literatur [127] wird jedoch gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der chemischen Zerstäubung durch  $\text{H}^0$  ein Maximum bei  $T_{max} \approx 650 - 730 \text{ K}$  besitzt, da bei weiterer Erhöhung der

Effekt der  $H_2$  Dehydrierung (Graphitisierung) einsetzt. Demnach ist es nicht sinnvoll die Wandtemperatur über diesen Wert hinaus zu erhöhen. Bei einem hohen Fluss an haftenden Molekülen und Radikalen in den großen Fusionsanlagen ist deshalb nicht gewährleistet, dass der Erosionsprozess auch bei Maximaltemperatur dominiert und somit die Schichtbildung verhindert werden kann. Die alleinige Temperaturerhöhung stellt somit keine Möglichkeit zur Vermeidung des Schichtwachstum dar.

Wie bereits gezeigt wurde, kommt es durch gleichzeitigen Einlass von Methan und Stickstoff zu Volumenreaktionen, durch die gut haftende Kohlenwasserstoffmoleküle und -radikale in neutrale, nicht haftende umgewandelt werden und die Depositionsrates dadurch verringert wird. Es stellt sich nun die Frage, ob die Menge an Stickstoff dafür sorgen kann, dass eine klare Netto-Deposition auch bei niedrigen Proben Temperaturen in eine Netto-Erosion überführbar ist. Zur Klärung dieser Frage wurden Experimente zur Variation der Stickstoffmenge bei konstantem Methanfluss durchgeführt, deren Ergebnisse exemplarisch für eine Proben Temperatur von 310 K in Abbildung 6.26 dargestellt sind.

In der Abbildung 6.26 ist der Einfluss unterschiedlicher Mengen Stickstoff

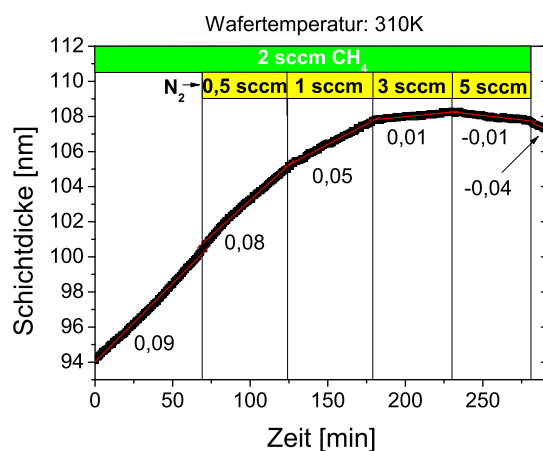


Abbildung 6.26: Schichtdickenverlauf bei Einzeleinlass von 2 sccm  $CH_4$  und zusätzlichem Einlass von Stickstoff bei einer Wafertemperatur von 310K, wobei hier die  $N_2$ -Einlassmenge variiert wurde (ähnlich zu [22]). Die Verunreinigung des Plasmas durch die Stickstoffinjektion betrug zwischen 1% und 5%.

auf das Wachstumsverhalten der untersuchten a-C:H-Schicht gut erkennbar, denn mit steigendem  $N_2$ -Fluss verringert sich die Depositionsrates im Bezug auf reinen Methaneinlass. Die starke Netto-Deposition kann sogar bei genügend hoher Stickstoffmenge in eine Netto-Erosion überführt werden. Alle bisherigen Betrachtungen in diesem Abschnitt lassen für dieses Verhalten nur eine Erklärung zu, dass nämlich durch die Erhöhung des Stickstoffflusses

ses bei konstantem Methanfluss immer mehr haftende Kohlenwasserstoffe durch Volumenreaktionen modifiziert werden, die dann einfach abpumpbar sind. Die Depositionsrates wird somit verringert und die gleichzeitig durch atomaren Wasserstoff stattfindende konstante Erosion ist in der Lage, eine Netto-Erosion herbeizuführen.

Diese Experimente zeigen, dass es möglich ist bei geringen Probertemperaturen durch genügend hohe Zugabe an Stickstoff (in diesem Fall mehr als doppelt so viel als Methan), ein Schichtwachstum zu verhindern. Zusätzliche Experimente bei höheren Probertemperaturen haben gezeigt, dass bei höheren Probertemperaturen dieser Effekt bereits bei kleineren Stickstoffmengen eingeleitet werden kann, da hier aufgrund höherer Temperaturen die Erosion durch  $H^0$  stärker ist.

In der Literatur (z.B. [99]) finden sich Hinweise darauf, die die beobachteten Phänomene nicht auf Volumenreaktionen zurückführen, sondern auf Oberflächeneffekte, bei denen Stickstoff die Oberfläche passiviert (denaturiert). Durch diesen Prozess stünden für das Schichtwachstum weniger freie Oberflächenbindungen für das Schichtwachstum von Kohlenwasserstoffen zur Verfügung. Gegen diese Annahme sprechen jedoch hauptsächlich zwei Sachverhalte, denn zum einen zeigen die QMS-Messungen eindeutig eine Wechselwirkung zwischen stickstofftragenden Molekülen und Kohlenwasserstoffen. Auf der anderen Seite müssten sich die Depositions- bzw. Erosionsraten mit der Zeit aufgrund zunehmender Bildung einer Schutzschicht ändern und sich nicht gleiche Erosionsraten, wie z.B. in Abbildung 6.21a dargestellt ist, bei reiner Stickstoffzugabe und ohne Einlass zeigen. Zur Bestätigung der bisherigen Aussagen, der Erklärung des Wachstumsverhaltens aufgrund ablaufender Volumenreaktionen und zur Widerlegung eines möglichen Denaturierungseffektes durch Stickstoff wurde das folgende Experiment (siehe Abbildung 6.27) durchgeführt.

Speziell für dieses Experimente wurde auf einen Siliziumwafer eine ca. 68 nm dicke Siliziumdioxid ( $SiO_2$ ) - Schicht aufgebracht, der eine gute chemische und thermische Beständigkeit nachgesagt wird (siehe Abbildung 6.27a). Diese wurde im „pump duct“ eingebaut und durch reinen  $CH_4$ -Einlass in einem Wasserstoffplasma (mit  $\bar{n}_e = 2,5 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$  und  $\bar{T}_e \approx 9,5 \text{ eV}$ ) mit einer a-C:H-Schicht bei 310 K beschichtet. Zur Verstärkung des Erosionseffektes wurde in der sich anschließenden Experimentierphase bei gleichzeitigem Einlass von Methan und Stickstoff im Verhältnis 1:1 eine Probertemperatur von 350 K gewählt. Angenommen es gäbe einen Oberflächeneffekt, bei dem es durch Stickstoff zur Bildung einer Schutzschicht kommt, die den Depositionsprozess be- bzw. verhindert, dann müsste sich durch dieses Experiment zeigen lassen, dass es nicht möglich ist, die aufgetragene a-C:H-Schicht wie-



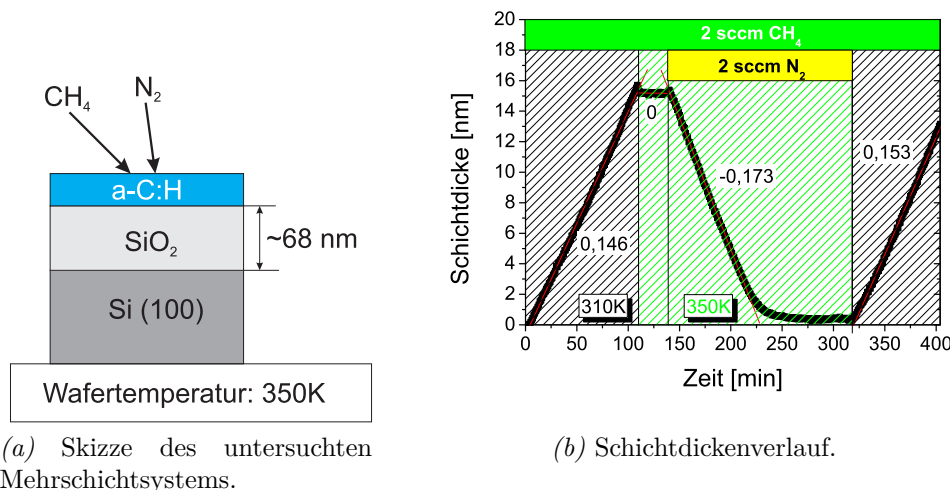


Abbildung 6.27: Schichtaufbau und experimentelle Ergebnisse bei alleinigem Einlass von 2 sccm CH<sub>4</sub> und gemeinsamem mit 2 sccm N<sub>2</sub>. Die angegebenen Schichtdicken beziehen sich nur auf die a-C:H-Schicht.

der vollständig zu entfernen. Der experimentell ermittelte Schichtdickenverlauf in Abbildung 6.27b zeigt jedoch ein ganz anderes Ergebnis, denn die a-C:H-Schicht (von der Gesamtschichtdicke des Mehrschichtsystems wurde die Dicke der SiO<sub>2</sub>-Schicht abgezogen) kann durch gemischten Einlass sehr wohl wieder vollständig entfernt werden. Die Annahme eines Denaturierungsprozesses kann somit auch durch das gezeigte Experiment widerlegt werden.

Die einzelnen Experimente bei höherem Neutralgasdruck von  $p = 1$  Pa, werden hier nicht im Einzelnen diskutiert, da sie im Hinblick auf die bereits gezeigte Existenz von Volumenreaktionen und dem somit bestätigten Scavenger-Effekt zu keinen qualitativ anderen Ergebnissen führen. Alle Ergebnisse, die mit Hilfe des „pump duct“-Aufbaus gewonnen wurden und der Untersuchung des Schichtwachstumsverhalten von a-C:H-Schichten bei zusätzlicher N<sub>2</sub>-Injektion dienen, sind in Abbildung 6.28 zusammengefasst. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass es, wie bereits ausgeführt, bei reinem Wasserstoffplasma und bei alleiniger Zugabe von Stickstoff bei unterschiedlichen Proben temperaturen und Neutralgasdrücken zu einer klaren Netto-Erosion kommt. Die Messpunkte streuen sehr stark, was darauf zurückzuführen ist, dass der Wasserstoffinhalt der untersuchten a-C:H-Schichten für die verschiedenen Experimente variierte. Je härter (je geringer die Wasserstoffkonzentration in der Schicht) die Schicht war, desto kleiner war die ermittelte

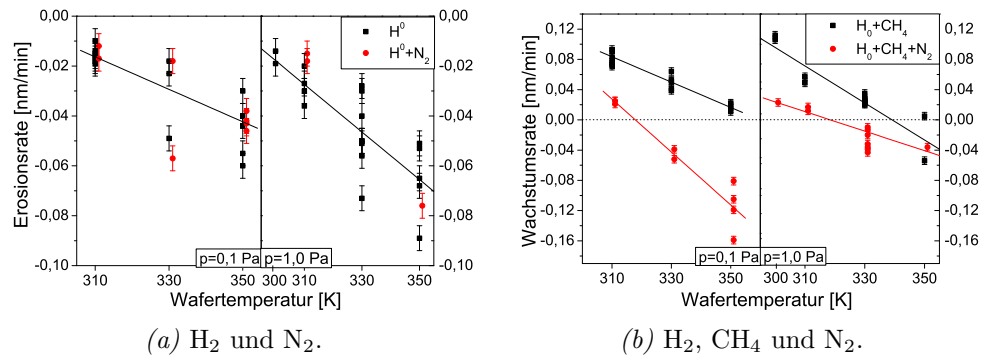


Abbildung 6.28: Zusammenstellung aller experimentell ermittelter Wachstumsraten im „pump duct“ in Abhängigkeit von der Wafertemperatur und vom eingelassenen Gas. Gezeigt sind zum einen (links) das Verhalten der Erosionsraten bei reinem Wasserstoffplasma (Erosion durch atomaren Wasserstoff  $\text{H}^0$ ) und unter Beimischung von  $\text{N}_2$  und zum anderen (rechts) das Verhalten der Wachstumsraten bei reinem  $\text{CH}_4$ -Einlass und unter Beimischung von  $\text{N}_2$  (ähnlich zu [21]).

Erosionsrate. Darüber hinaus konnten zwar durch die sich einstellende Stahlrohrtemperatur dort kontrollierte Bedingungen gewährleistet werden, aber im Bereich hinter der Neutralisatorplatte ist dies nicht gegeben. Im Laufe der Dauer der Einzel-Experimente stieg die Wandtemperatur im „pump duct“ um mehrere Kelvin, was zur Folge hatte, dass auch dort Material erodiert und wieder redeponiert werden konnte, da die Deposition der Schichten selbstverständlich nicht nur auf die kleine zu untersuchende Probe beschränkt war.

Aus der Abbildung 6.28a kann jedoch der eindeutige Trend des Anstiegs der Erosionsrate mit steigender Temperatur für beide Neutralgasdrücke entnommen werden. Dieses Ergebnis bestätigt Untersuchungen, die in [61, 154] veröffentlicht sind. Weiterhin ist der entscheidende Punkt, dass durch reine Zugabe von Stickstoff sich die Erosionsraten, die durch reine  $\text{H}^0$ -Erosion verursacht werden, nicht ändern. Für beide Druckbereiche kann demnach der im vorigen Abschnitt beschriebene starke Oberflächeneffekt, der sich aufgrund der Existenz energetischer stickstofftragender Moleküle ergibt, für die Interpretation der Ergebnisse im „pump duct“ ausgeschlossen werden. Die Erhöhung des Neutralgasdruckes, d.h. eine deutliche Verkleinerung der freien Weglängen, hat quantitativ nur eine geringe Verstärkung des Erosionsprozesses zur Folge.

Die gezeigte Abhängigkeit des Erosionsprozess mit steigender Temperatur ist auch Abbildung 6.28b bei reinem Einlass von Methan bei beiden Neutralgasdrücken zu entnehmen, da die Wachstumsraten bei Temperaturer-

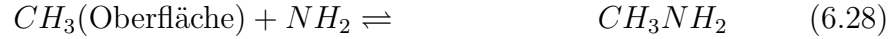
höhung sinken. Es wurde bereits ausführlich diskutiert, dass die Deposition (im betrachteten Temperaturbereich) nicht Temperatur abhängig ist, so dass die ermittelte Verringerung der Raten ausschließlich auf die Verstärkung des Erosionsprozesses zurückgeführt werden kann. Es zeigt sich weiterhin durch zusätzliche Zugabe von Stickstoff der eindeutige Übergang einer Netto-Deposition in eine Netto-Erosion mit Erhöhung der Substrattemperatur. Dieser Prozess ist stärker ausgeprägt bei niedrigem Neutralgasdruck, kann jedoch auch bei hohem detektiert werden. Alle gezeigten Experimente und die damit verbundenen Interpretationen verdeutlichen, dass die Reaktionen nicht alleine durch Stickstoff verursacht werden, sondern nur Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen, die sich durch plasma-chemische Reaktionen bilden, eine Wirkung auf das Wachstum von a-C:H-Schichten besitzen. Durch diese Verbindungen kommt es zu Volumenreaktionen mit sonst haftenden Kohlenwasserstoffen, die dadurch inaktiv werden. Durch das Zusammenspiel zwischen „abfangenden“ Molekülen und der konstanten Erosion durch atomaren Wasserstoff kann der Depositionsprozess verhindert und sogar die Entfernung von bereits abgelagerten a-C:H-Schichten erreicht werden (je nach Menge an N<sub>2</sub> und Proben- bzw. Wandtemperatur).

## 6.4 Zusammenfassung und Diskussion

Bisherige Untersuchungen zum möglichen Scavenger-Effekt in Plasmaanlagen hatten den entscheidenden Nachteil, dass das Plasma immer einen direkten Einfluss in Form von physikalischer und chemischer Zerstäubung (Ionenbombardement) auf das beobachtete Wachstum von amorphen Kohlenwasserstoffschichten hatte. Somit war bei der Interpretation der Ergebnisse keine Trennung zwischen Oberflächen- und Volumenreaktionen möglich. Die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Aufbauten waren so konzipiert, dass Ionen die zu untersuchen Schichten nicht erreichen konnten und demnach lediglich der Einfluss energetischer Neutrale zu berücksichtigen war.

Bei den Targetkammer-Experimenten in Argonplasmen, bei denen energetische Neutrale einen Einfluss auf das Wachstumsverhalten von a-C:H-Schichten hatten, konnte klar herausgestellt werden, dass eine reine Stickstoffinjektion keine Veränderung der Schichtdicke verursacht. Erst in Verbindung mit Wasserstoff, entweder durch plasma-chemische Reaktionen oder durch Injektion von Ammoniak, konnte eine Verstärkung des Erosionsprozesses (eingeleitet durch atomaren Wasserstoff) durch energetische Neutrale detektiert werden. Anhand der Quadrupolmassenspektrometerdaten zeigte sich die Bildung von Methylamin (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>), Blausäure (HCN) und Acetonitril (H<sub>3</sub>C-

CN). Diese Moleküle entstehen durch folgende Oberflächenreaktionen:



Die experimentellen Ergebnisse bei gleichzeitigem Einlass von Stickstoff und Methan in unterschiedliche Plasmen können jedoch aufgrund von Oberflächenreaktionen alleine nicht erklärt werden, da kleinere Depositionsraten detektiert wurden, als aufgrund von Oberflächenreaktionen zu erwarten gewesen wären. Es stellte sich heraus (und es ist nicht verwunderlich), dass es bei gleichzeitiger Injektion zu Volumenreaktionen zwischen stickstofftragenden Molekülen und Methan- Zersetzungsprodukten kommen muss, da erst das Zusammenspiel zwischen Oberflächeneffekten und Volumenreaktionen die mit dem QMS ermittelten Gaszusammensetzungen und damit zusammenhängenden veränderten Wachstumsraten der betrachteten a-C:H-Schichten erklären kann. Die folgenden wichtigsten Volumenreaktionen sind für die Umwandlung haftender Kohlenwasserstoffe in inerte und somit gut abpumpbare Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen verantwortlich:



Die Existenz eines Scavenger-Effekte, also der Einfluss von stickstofftragenden Molekülen auf die Deposition von a-C:H-Schichten durch Umwandlung reaktiver Kohlenwasserstoffe in chemisch inerte, konnte aufgrund der gezeigten Volumenreaktionen eindeutig nachgewiesen werden.

Für eine klare Unterscheidbarkeit zwischen Oberflächen- und Volumenreaktionen sorgten Experimente abseits vom Plasma („pump duct“), da dort Oberflächenreaktionen ausgeschlossen werden konnten und die ermittelte Reduktion der Depositionsraten ausschließlich auf Volumenprozesse zurückzuführen waren. Es zeigte sich, dass je nach Substrattemperatur und Stickstoffmenge bei gleichzeitiger Injektion von Methan und Stickstoff die Deposition

in eine Erosion überführt werden kann.

Eine erfolgreiche Ausnutzung des Scavenger-Effektes durch zusätzliche Stickstoffinjektion in alle Bereiche der Fusionsanlagen zur Verringerung des Tritium-Kodepositionsproblems ist nicht garantiert, denn wie bei den Targetkammerexperimenten gezeigt wurde, führt die Beteiligung energetischer Moleküle und Radikale zu einer verstärkten Erosion, welche im Hinblick auf die Lebensdauer der Divertorplatten möglicherweise nicht tolerierbar ist. Denkbar ist jedoch die Injektion von Stickstoff oder Ammoniak in den Bereich unter die Divertoren, um dort die Deposition reerodierter Schichten zu vermeiden. Aufgrund des dort vorliegenden Plasmas ist es möglich nicht nur energetische  $\text{NH}_2$ -Radikale (H steht stellvertretend für die Wasserstoffisotope D und T) zu produzieren, die durch Oberflächeneffekte für eine Erosion der Schichten sorgen, sondern auch durch die beschriebenen Volumenreaktionen die Kohlenwasserstoffradikale mit hohen Haftkoeffizienten in inerte umzuwandeln und abzupumpen. Die sich an diesen Bereich anschließenden Abpumpleitungen würden demnach schichtfrei bleiben.

Bei der Festlegung bestimmter Betriebs-Szenarien ist derzeit die Injektion von Edelgasen und Stickstoff vor die erste Wand in Fusionsanlagen im Gespräch, da das so erzeugte Gaspolster das Randschichtplasma abgekühlt. Auf diese Art und Weise werden steile Temperaturgradienten zwischen Kern- und Randschichtplasma hervorgerufen, was zu einer Abkühlung der Ionen führt. Da die physikalische Zerstäubung eine Mindestenergie der Ionen erfordert, kann so der Prozess der Zerstäubung von Wandmaterialien verringert bzw. vermieden werden. Im Hinblick auf den Scavenger-Effekt wäre nun denkbar, dass an Stelle von Stickstoff deuteriertes Ammoniak für die Bildung des angesprochenen Gaspolsters verwendet werden könnte, denn durch eine hohe Dichte ist die Energie der Neutrale und Ionen stark verringert und somit würde Ammoniak selbst keine bzw. nur eine geringe Erosion hervorrufen. Beim plasma-chemischen Zersetzungsprozess würde Deuterium frei werden, welcher ins Randschicht- und Kernplasma diffundieren könnte, ohne eine Verunreinigung hervorzurufen. Die entstehenden Radikale könnten durch Volumenreaktionen haftende Moleküle binden und somit eine Ablagerung an schwer zugänglichen Bereichen verringern bzw. vermeiden. Die Verwendung von Stickstoff hätte zwei entscheidende Nachteile, denn bei gleicher Menge Stickstoff bzw. Ammoniak wäre die Verschmutzungskonzentration durch N-Atome im Randschichtplasma bei Stickstoff höher als bei Ammoniak. Hinzu kommt noch, dass nach Dissoziation von Stickstoffmolekülen zu Stickstoffatomen bzw. -atomionen diese Wasserstoffisotope binden würden, die dann dem Plasma verloren gehen.



# Kapitel 7

## Zusammenfassung

Die Analyse der infolge der Plasma-Wand-Wechselwirkung entstehenden Kohlenwasserstoff-Verbindungen ist nicht nur verbunden mit der Untersuchung des Einflusses von Plasmen auf die Zersetzung und Umwandlung von Kohlenwasserstoffen sondern auch mit dem Transport und den an der Schichtbildung beteiligten Prozessen. Durch die Anwendung einer Vielzahl verschiedener Methoden und Verfahren, sowie die Analyse der ablaufenden Reaktionen mittels einfacher, aber aussagekräftiger Bilanzgleichungen war es in der vorliegenden Arbeit möglich, wichtige Zerfalls- und Bildungskanäle für Kohlenwasserstoff-Verbindungen und deren Abhängigkeiten von bestimmten Parametern zu ermitteln.

Die Zersetzung und Umwandlung von Kohlenwasserstoffen (Methan) und die Bildung von neuen Molekülen wie z.B. Acetylen und Propan wurde mit Hilfe der Quadrupolmassenspektrometrie und der Infrarot-Absorptionsspektroskopie für verschiedene Plasmen (Argon, Helium, Wasserstoff) ausführlich untersucht. Es zeigte sich, dass es möglich ist, die Zersetzung von Methan und die damit verbundene Bildung von Wasserstoffmolekülen als Funktion der Elektronendichte erfolgreich theoretisch zu simulieren. Durch Lösen der Bilanzgleichung konnte anhand der experimentell ermittelten Methandichten ein Gesamtratenkoeffizient für den Zersetzungsprozess (berücksichtigt wurden alle Reaktionen, die direkt von neutralem Methan ausgehen) in den unterschiedlichen Plasmen bestimmt werden. Es zeigte sich, dass die ermittelten Ratenkoeffizienten für Argon- ( $K = (3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{15} \text{ m}^3/\text{s}$ ) und Heliumplasmen ( $K = (4,3 \pm 0,2) \cdot 10^{15} \text{ m}^3/\text{s}$ ) im Niedertemperaturbereich ( $T_e < 5 \text{ eV}$ ) vergleichbar sind. Im Gegensatz dazu konnte ein Ratenkoeffizient für Wasserstoffplasmen ( $K = (1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{14} \text{ m}^3/\text{s}$ ) bestimmt werden, der fast um einen Faktor 5 größer ist als bei Helium- und Argonplasmen. Die starke Zersetzung und Umwandlung von Methan in Wasserstoffplasmen ist nur dann erklärbar, wenn die Ladungsaustauschreaktionen mit den Protonen des

Plasmas für niedrige Teilchentemperaturen den Fragmentierungsprozess dominieren (siehe Kapitel 4.1).

Die Auswertung der Quadrupolmassenspektrometerdaten mit Hilfe der Bayesschen Wahrscheinlichkeitsrechnung ermöglichten die Bestimmung der Gaszusammensetzung der stabilen Neutrale beim Zersetzungsprozess von Methan in verschiedenen Plasmen. Es zeigte sich, dass Acetylen und Propan in allen Plasmen nachgewiesen werden konnten, wohingegen Ethan und Ethin zusammen nur in Wasserstoff auftraten. Diese Tatsache weist darauf hin, dass für die Bildung der beiden zuletzt genannten eine ausreichende Menge an Wasserstoff in der näheren Umgebung notwendig ist. Die theoretischen Betrachtungen zu den Radikaldichten und die gewonnenen Erkenntnisse aus der Analyse der stabilen Kohlenwasserstoffe gestatteten die Aufstellung eines Zersetzungs- und Bildungsschemas für die beteiligten Moleküle und Atome bei der Wechselwirkung zwischen Methan und den Plasmateilchen.

Die Abhängigkeiten der Teilchenzahldichten der sich unter den jeweiligen Bedingungen bildenden höherkettigen Kohlenwasserstoffe konnte mit Hilfe eines einfachen, theoretischen Modells nachvollzogen werden, da bereits bei niedrigen Elektronendichten ( $n_e = 1 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ) in Wasserstoffplasmen  $\approx 50\%$  und in Heliumplasmen  $\approx 30\%$  des zersetzten Methans an den Wänden deponiert wird. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass es anhand des aufgestellten Modells möglich ist, einen Zusammenhang zwischen experimentell ermittelten Depositionsraten und „haftenden“ Teilchenflüssen auf die Wand herzustellen (siehe Kapitel 4.2).

Die orts aufgelösten CH-Band-Emissionsmessungen waren im Hinblick auf globale und lokale Zersetzungsprozesse in unterschiedlichen Plasmen sehr aufschlussreich, da nachgewiesen werden konnte, dass die Fragmentierungslängen für plasma-chemische Reaktionen von Methan und Ethen zu CH-Molekülen überraschenderweise sehr kurz sind. Weder die berechneten freien Weglängen noch die Modellierung der ermittelten CH-Band-Emissionsverteilung mit Hilfe des Monte-Carlo-Codes ERO lieferte eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Ratenkoeffizienten im Niedertemperaturbereich ( $T_e < 10 \text{ eV}$ , in diesem Bereich stark von  $T_e$  abhängig), die derzeit in der Literatur verfügbar sind, anscheinend mindestens eine Größenordnung zu klein sind. Bei den Untersuchungen mit vorgespannter Düse zeigte sich, dass das Vorspannen dieser einen eindeutigen Effekt auf die Position des Beginns der ersten Emission ausübt. Dieser Effekt und die fehlende Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment könnten als Beteiligung von Ionen am Zersetzungsprozess von Kohlenwasserstoffen gedeutet werden. Diese wurden bisher nur für Wasserstoffplasmen berücksichtigt, da derzeit kaum verlässliche Reaktionsraten für ionenbasierte Prozesse im Niedertemperaturbereich



zur Verfügung stehen (siehe Kapitel 4.3).

Die experimentellen Untersuchungen zu Schichtwachstumsprozessen bestätigen die Annahmen, dass der chemische Erosionsprozess durch atomaren Wasserstoff von der Temperatur der Schicht abhängig ist, wohingegen der Depositionsprozess durch haftende Kohlenwasserstoffradikale keine Temperaturabhängigkeit zeigt. Die Ergebnisse zum Schichtwachstumsverhalten als Funktion von der Plasmadichte bestätigen den starken Einfluss von Ladungsaustauschreaktionen mit den Protonen in einem Wasserstoffplasma. Es zeigt sich, dass die Depositionsraten in Wasserstoffplasmen bereits bei niedrigen Elektronendichten im Vergleich zu Argon- und Heliumplasmen sehr hoch sind. Die Untersuchungen verifizieren zusätzlich die Existenz von globalen und lokalen Zersetzungsprozessen in unterschiedlichen Plasmen (siehe Kapitel 5.1).

In der vorliegenden Arbeit wurde die chemische Erosion von a-C:H-Schichten durch atomaren Wasserstoff für unterschiedliche Bedingungen ausführlich untersucht und die atomare Flussdichte ( $H^0$ -Erosionsmethode) und die Teilchenzahldichte (VUV-Absorptionsspektroskopie) in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern analysiert. Durch ihre Bestimmung war es möglich, eine Aussage über die Geschwindigkeit der Atome zu treffen, die im betrachteten Bereich etwa bei  $v_{th} \approx 1430$  m/s lag. Weiterhin zeigte sich bei dem Vergleich der experimentell mit Hilfe unterschiedlicher Methoden bestimmten atomaren Flussdichte ein unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit vom Abstand zum Plasmarand. Zur Erklärung dieser Unstimmigkeit wurde ein Prozess vorgeschlagen, bei dem es durch die hochenergetische Strahlung des Plasmas zu einer Energieübertragung an die Oberflächenatome kommt, wodurch freie Bindungen für die Wasserstoffanlagerung erzeugt werden (siehe Kapitel 5.3 und 5.4).

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde eine Idee aufgegriffen, die besagt, dass sich durch die zusätzliche Injektion von so genannten „Scavenger“-Molekülen die Ablagerung von haftenden Kohlenwasserstoffen in Form von a-C:H-Schichten verhindern lässt. Durch Volumenreaktionen sollen hierbei Moleküle mit hohen Haftkoeffizienten in inerte umgewandelt werden. Die experimentellen Untersuchungen des Einflusses von Stickstoff (als Scavenger-molekül) auf das Wachstumsverhalten von a-C:H-Schichten zeigten, dass es je nach Wahl der Plasmabedingungen und der Schichttemperatur zu einer deutlich verringerten Depositionsrate bzw. sogar zur Erosion dieser durch Oberflächen- und/oder Volumenreaktionen kommt. Hierbei ist dieser Effekt nicht auf Stickstoff, sondern auf die Reaktion von Stickstoff-Wasserstoffverbindungen mit der Oberfläche bzw. mit Kohlenwasserstoffmolekülen im Volumen zurückzuführen. Durch umfangreiche Berechnungen mit Hilfe der Bayesschen Datenanalyse von Massenspektrometerdaten (teilweise 100 ver-

schiedene Permutationen) war es nicht nur möglich, die Existenz eines Scavengereffektes (Volumenreaktionen) unter Plasmabedingungen zu beweisen, sondern es konnten auch erstmalig die wichtigsten Volumenreaktionen genau spezifiziert werden. Zusätzlich konnte das für die Methanzersetzung aufgestellte Zersetzungsschema verifiziert werden. Abschließend wurden Vorschläge gemacht, wie und wo dieser Effekt in Fusionsanlagen ausgenutzt werden kann, um die Ablagerung von a-C:H-Schichten zu verhindern (siehe Kapitel 6).

# Anhang A

## Wichtige Daten

### A.1 Dissoziationsenergien

Bindung	Bindungsstärke [kJ/mol]
H-H	435,9
N $\equiv$ N	945,4
C $\equiv$ C	838,0
H-NH <sub>2</sub>	442,0
H-CH <sub>3</sub>	435,0
C-N	286,0
C=N	615,0
C $\equiv$ N	887,0
C-C	347,0

*Tabelle A.1:* Dissoziationsenergien wichtiger Bindungen (100kJ/mol  $\approx$  1 eV) [145].

## A.2 Moleküle

Bezeichnung	Summenformel	Strukturformel	3-D-Darstellung
Methan	$\text{CH}_4$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	
Ethan	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	
Ethen, Ethylen	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	
Ethin, Acetylen	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	
Propan	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	
Propen, Propylen	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	
Propin	$\text{C}_3\text{H}_4$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	

Tabelle A.2: Zusammenstellung der Trivialnamen und chemischen Formeln (Summen- und Strukturformel) für die im Text vorkommenden Kohlenwasserstoff-Verbindungen.

Bezeichnung	Summenformel	Strukturformel	3-D-Darstellung
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	H—H	
Stickstoff	N <sub>2</sub>	N≡N	
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \\ / \\ \text{H} \end{array}$	
Cyanwasserstoff, Blausäure	HCN	H—C≡N	
Dicyan, Cyan	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	N≡C—C≡N	
Methylamin	CH <sub>5</sub> N	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{H}-\text{C}-\text{N} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	
Acetonitril	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$	
Ethylenimin	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C} \quad \text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{N}-\text{H} \end{array}$	
Cyanoacetylen	C <sub>3</sub> HN	H—C≡C—C≡N	

*Tabelle A.3:* Zusammenstellung der Trivialnamen und chemischen Formeln (Summen- und Strukturformel) für die im Text vorkommenden Wasserstoff- und Stickstoff-Verbindungen.

### A.3 Fragmentierungsmuster

Massenzahl [amu]	Molekül						
	<i>CH<sub>4</sub></i>	<i>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></i>	<i>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></i>	<i>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></i>	<i>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub></i>	<i>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></i>	<i>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></i>
2	0	0	0	0	0	0,4	0
12	2,4	2,5	2,1	0,4	4,1	0,9	0,3
13	7,7	5,6	3,5	0,1	3,4	1,4	0,6
14	15,6	0,2	6,3	3,4	4	3,4	2,2
15	85,8	0	0	4,6	0,3	5,5	7,2
16	100	0	0	0	0	0,2	0,4
17	1,2	0	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	3,1	2,2	0,7
20	0	0	0	0	3,8	1,8	0,8
21	0	0	0	0	0	0,1	0,1
24	0	5,6	3,7	0,7	2,7	0,3	0,1
25	0	20,1	11,7	4,2	4,6	1,8	0,5
26	0	100	62,3	23	4,8	10,5	9,1
27	0	2,8	64,8	33,3	0,7	38,7	42
28	0	0,2	100	100	0	1,4	58,8
29	0	0	2,2	21,7	0	0	100
30	0	0	0	26,2	0	0	2,2
31	0	0	0	0,6	0	0	0
36	0	0	0	0	9,3	1,8	0,3
37	0	0	0	0	32,7	12,7	3
38	0	0	0	0	40,7	19,4	5,3
39	0	0	0	0	96,3	72,6	18,9
40	0	0	0	0	100	29,1	2,7
41	0	0	0	0	3,5	100	13,4
42	0	0	0	0	0,1	70,4	6
43	0	0	0	0	0	2,3	23,1
44	0	0	0	0	0	0,1	27,4
45	0	0	0	0	0	0	0,9

*Tabelle A.4:* Theoretische Fragmentierungsmuster der stabilen Kohlenwasserstoffe im QMS. Alle Angaben sind in %. Die kursiv geschriebenen Moleküle wurden für die Rechnungen situationsangepasst kalibriert.[138]

Molekül Masse	$N_2$	$NH_3$	HCN	$CH_5N$	$C_2H_3N$	$C_2N_2$	$C_2H_5N$	$C_3HN$
2	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0
12	0	0	5,4	0	1,4	1	1,9	4,1
13	0	0	1,7	0,2	0,9	0	3,8	0,8
14	7,4	2,2	1,7	0,4	5,4	0	10,4	0,6
15	0	7,5	0,5	4	1	0	35,3	0
16	0	80	0	0,4	0	0	1,7	0
17	0	100	0	0,8	0	0	1,3	0
18	0	0,4	0	1,1	0	0	0,5	0
19	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0	0
21	0	0	0	0	0	0	1,4	0
24	0	0	0	0	0,7	0	0,4	6,5
25	0	0	0	0	1,2	0	2,1	7,9
26	0	0	18	0,9	1,5	7	7,6	3,4
27	0	0	100	8,2	0,9	0	12,1	0,6
28	100	0	1,7	53,9	2,1	0	79,9	0,1
29	0,8	0	0,2	12,3	0	0	2,4	0
30	0	0	0	100	0	0	1,0	0
31	0	0	0	65,6	0	0	0	0
32	0	0	0	0,89	0	0	0	0
36	0	0	0	0	0	0	0	3,4
37	0	0	0	0	0	0	0	3,1
38	0	0	0	0	9,2	3	5,8	6,6
39	0	0	0	0	17,6	0	7,5	0,8
40	0	0	0	0	52	0	18,2	0
41	0	0	0	0	100	0	26,4	0
42	0	0	0	0	2,6	0	100	0
43	0	0	0	0	0	0	60,0	0
44	0	0	0	0	0	0	2,4	0
50	0	0	0	0	0	0	0	26,1
51	0	0	0	0	0	0	0	100
52	0	0	0	0	0	100	0	3,3
53	0	0	0	0	0	2	0	0

*Tabelle A.5:* Theoretische Fragmentierungsmuster der stabilen Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffverbindungen im QMS. Alle Angaben sind in %. Die kursiv geschriebenen Moleküle wurden für die Rechnungen situationsangepasst kalibriert.[138]

Molekül Masse	$H_2$	$H_2O$
2	100	0
3	0,1	0
16	0	1,1
17	0	23
18	0	100
19	0	0,1
20	0	0,3

*Tabelle A.6:* Theoretische Fragmentierungsmuster von Wasserstoff und Wasser. im QMS. Alle Angaben sind in %. Die kursiv geschriebenen Moleküle wurden für die Rechnungen situationsangepasst kalibriert.[138]



# Anhang B

## Kalibrierung des QMS

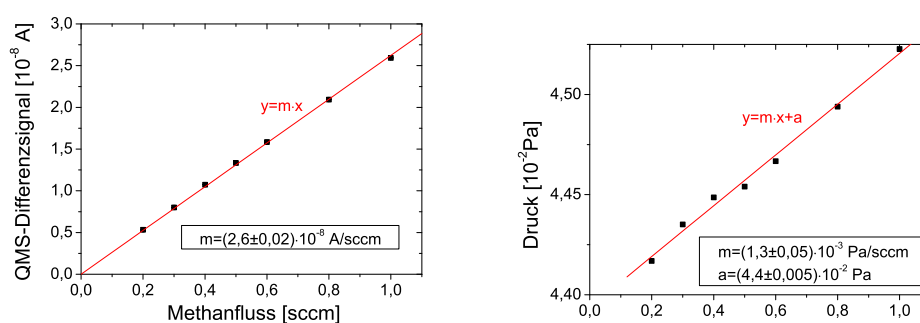
In der Literatur werden unterschiedliche Verfahren zur Kalibrierung von Massenspektrometern vorgeschlagen (siehe [27, 75, 162]). Die Grundidee aller Verfahren ist jedoch die gleiche. Einem Massenspektrometer-Differenzsignal (Signal mit und ohne zusätzlichem Gaseinlass) wird eine Druckdifferenz zugeordnet, die dann in eine Dichte des entsprechenden Gase umgerechnet werden kann.

Die Vorgehensweise bei der quantitativen Kalibrierung der Differenz-Signalsstärken im verwendeten QMS soll im Folgenden kurz beschrieben werden: Die Funktionsweise eines QMS ermöglicht die Messung eines Stromes von im Untersuchungsvolumen vorhandenen Molekülen und Atomen, jedoch keine Bestimmung von absoluten Teilchenzahldichten dieser Gase. Hinzu kommt noch das in Abschnitt 2.2.3 angesprochene Entstehen von Fragmentierungsmustern, die eindeutig quantifiziert werden müssen. Aus diesen Gründen erfolgt eine Kalibrierung in zwei Schritten:

1. Eindeutige Zuordnung der reagierenden Massenzahlen zu einer bestimmten Teilchensorte durch Untersuchung des Verhaltens der Signalintensitäten auf den Massenzahlen bei Einlass genau definierter Mengen der zu kalibrierenden Gase.
2. Eindeutige Zuordnung der Teilchenzahldichten zu den in 1. ermittelten fest definierten QMS-Differenzsignaländerungen aufgrund der sich einstellenden Druckänderungen bei konstanter Pumpleistung bei Einlass genau definierter Mengen der zu kalibrierenden Gase.

Nur mit Hilfe beider Kalibrierungen, die gleichzeitig in einem Experiment untersucht werden können, ist eine eindeutige Aussage über die Veränderungen der Teilchenzahldichten der einzelnen Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte (Volumen- bzw. Oberflächenreaktionen) unter Experimentierbedingungen

möglich. Bei der Kalibrierungsmessung ist darauf zu achten, dass die späteren Experimentierbedingungen realisiert werden. Das heißt z.B. im Bezug auf den Plasmagenerator PSI-2 müssen der im späteren Experiment vorhandene Untergrunddruck (Realisierung durch die Einstellung des Flusses des späteren Plasma-Arbeitsgases) und die Magnetfeldkonfiguration (mögliche Beeinflussung Ionenbahnen im QMS) eingestellt werden. Erst dann kann eine Kalibrierung für ein bestimmtes Gas erfolgen. Im Folgenden wird die Prozedur der Kalibrierung am Beispiel von Methan für die Massenzahl 16 amu beschrieben.



(a) QMS-Differenzsignale der Massenzahl 16 amu.

(b) Druckwerte. Der Wert  $a = 4,4 \cdot 10^{-2}$  Pa gibt an, welcher Druck durch das Hintergrundgas ohne Injektion von Methan erzeugt wird.

*Abbildung B.1:* Ergebnisse der Kalibrierungsmessung der QMS-Signale des Massenzahl 16 amu und der entsprechenden Drücke bei Injektion unterschiedlicher Methanflüsse.

Abbildung B.1a zeigt die QMS-Differenzsignale auf der Massenzahl 16 amu bei Einlass wohl definierter Mengen Methan, die über einen kalibrierten Gasflussregler (mass flow controller) einstellbar waren, in die Experimentierkammer, wobei ein Untergrundfluss von 100 sccm Deuterium durch die Kathode injiziert wurde. Es kann gesehen werden, dass die sich einstellenden QMS-Differenzsignale (Signal mit und ohne Injektion) eine lineare Abhängigkeit vom Einlassfluss besitzen.

Werden zusätzlich bei Einlass wohldefinierter Methanflüsse die sich einstellenden Druckänderungen, welche in einem gasartunabhängigen Druckmessgerät angezeigt werden können, notiert, dann kann die sich einstellende Druckdifferenz ebenfalls dem eingestellten Gasfluss zugeordnet werden (siehe Abbildung B.1b). Dieses Verfahren ermöglicht es nun, einem QMS-Differenzsignal über den Gasfluss direkt eine Druckänderung zu zuweisen.

Bei Betrachtung des vorliegenden Beispiels zeigt sich, dass bei Plasmaexperimenten, die unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, das sich einstellende QMS-Differenzsignal ( $\text{QMS}_{\text{exp}}$ ) auf Massenzahl 16 amu mit Hilfe des QMS-Kalibriersignales  $\text{QMS}_{\text{kal}} = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ A/sccm}$  in einen Fluss umgerechnet werden kann. Der lineare Zusammenhang zwischen Druck und Gasfluss ( $p_{\text{kal}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa/sccm}$ ) ermöglicht es nun, diesen Fluss direkt in eine Teilchenzahldichte  $n$  umzurechnen, da gilt:

$$n = \frac{p}{k_B \cdot T} \quad \Rightarrow \quad n = \frac{\text{QMS}_{\text{exp}}}{\text{QMS}_{\text{kal}}} \cdot \frac{p_{\text{kal}}}{k_B \cdot T}, \quad (\text{B.1})$$

wobei  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur der Gase ist. Aufgrund des Auftretens von Fragmentierungsmustern muss die gezeigte Prozedur für alle Massenzahlen eines Gases, die bei Vorhandensein dieses Moleküls oder Atoms eine Signaländerung im QMS bewirken, wiederholt werden. Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde das QMS für folgende Gase auf die oben beschriebene Art und Weise kalibriert: Methan ( $\text{CH}_4$ ), Ethan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), Ethen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), Ethin ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), Stickstoff ( $\text{N}_2$ ), Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), Deuterium ( $\text{D}_2$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ).



# Anhang C

## Fehlerquellen der Weißlicht-Reflektometrie

In den folgenden Abschnitten werden die Fehlerquellen der Weißlicht-Reflektometrie näher betrachtet, die bei der Auswertung der Daten zu berücksichtigen bzw. durch entsprechende Maßnahmen zu vermeiden waren.

Die Untersuchungen zum Verhalten von a-C:H-Schichten unter verschiedenen Bedingungen, die im Zuge der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, erforderten z.B. eine Analyse der Temperaturabhängigkeit der verschiedenen ablaufenden Prozesse. Die Variation der Proben temperatur birgt zwei Probleme, zum einen sind die optischen Konstanten des Substrates (Silizium) temperaturabhängig und zum anderen stellte sich bei den Experimenten heraus, dass die Schichteigenschaften (z.B. thermische Ausdehnung) der zu untersuchenden a-C:H-Filme eine starke Abhängigkeit von der Proben temperatur zeigten.

Die in Abschnitt 2.4 hergeleiteten Beziehungen für die Reflektivität wurden für den Fall der senkrechten Einstrahlung des Lichtes auf eine Probe vorgenommen. Dieser Fall ist aufgrund der technischen Realisierbarkeit in der Praxis selten gegeben und muss daher für den entsprechenden Anwendungsfall auf Übertragbarkeit überprüft werden.

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit zum Depositions- und Erosionsverhalten amorpher Kohlenwasserstoffschichten erfolgte durch Einlass unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe in die Experimentieranlage. Die Deposition der Schichten erfolgte selbstverständlich nicht ausschließlich auf dem Untersuchungsobjekt (Siliziumwafer), sondern auch auf den Gefäßwänden und den Sichtfenstern (für die Diagnostiken) der gesamten Experimentieranlage. Da es sich bei der Weißlicht- Reflektometrie um eine passive von außen anwendbare Diagnostik handelt, welche durch ein Sichtfenster erfolgt, muss der Einfluss der Beschichtung des Beobachtungsfenster in die Diskussion der

Ergebnisse mit einfließen.

Neben den Ursachen werden im Folgenden auch die Auswirkungen auf die Ergebnisse genauer untersucht und diskutiert.

## C.1 Temperaturabhängigkeit der optischen Parameter

### C.1.1 Substrat

Die optischen Parameter des Substrates sind aufgrund der physikalischen Eigenschaften von Silizium temperaturabhängig. An dieser Stelle soll der Einfluss des temperaturabhängigen Brechungsindex und des Extinktionskoeffizienten auf die Bestimmung von Wachstumsraten bei den durchgeführten Experimenten diskutiert werden.

Die optische Bandlücke von Silizium, welches ein Elementhalbleiter ist, besitzt eine Abhängigkeit von der Temperatur, wodurch die Absorption aufgrund von Photonen unterstützten indirekten Übergängen ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit zeigt. Es ist bekannt [68], dass folgender Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex, der Temperatur (zwischen  $T = 25^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ ) und der Wellenlänge (für alle Wellenlängen oberhalb von  $\lambda = 450 \text{ nm}$ ) existiert:

$$n(\lambda, T) = n_0(\lambda) + a_n(\lambda) \cdot (T - T_0) \quad (\text{C.1})$$

hierbei steht  $n(\lambda, T)$  für den Brechungsindex bei einer beliebigen Wellenlänge  $\lambda$  und Temperatur  $T$  des Siliziums und  $n_0(\lambda)$  für den Brechungsindex von Silizium bei Raumtemperatur ( $T_0 = 25^\circ\text{C}$ ). Die Werte des Koeffizienten von  $a_n(\lambda)$  können mit Hilfe eines Polynoms 5. Ordnung im Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 450 - 750 \text{ nm}$  gefittet werden und es ergeben sich folgende Werte für die Koeffizienten des Polynoms:

$$a_n(\lambda) = A_0 + A_1 \cdot \lambda + A_2 \cdot \lambda^2 + A_3 \cdot \lambda^3 + A_4 \cdot \lambda^4 + A_5 \cdot \lambda^5 \quad (\text{C.2})$$

mit  $A_0 = 2,46796 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $A_1 = -1,48108 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}\text{nm}^{-1}$ ,  $A_2 = 3,51075 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}\text{nm}^{-2}$ ,  $A_3 = -3,99478 \cdot 10^{-10} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}\text{nm}^{-3}$ ,  $A_4 = 2,15422 \cdot 10^{-13} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}\text{nm}^{-4}$  und  $A_5 = -4,35668 \cdot 10^{-17} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}\text{nm}^{-5}$ . In Experimenten [69] konnte weiterhin gezeigt werden, dass der Extinktionskoeffizient  $k(\lambda, T)$  empirisch ausgedrückt werden kann durch:

$$k(\lambda, T) = k_0 \cdot \exp\left(\frac{T - T_0}{430^\circ\text{C}}\right) \quad (\text{C.3})$$

hierbei ist  $k_0$  der Extinktionskoeffizient des Siliziums bei Raumtemperatur ( $T_0 = 25^\circ\text{C}$ ).

Abbildung C.1 zeigt die Beeinflussung der optischen Parameter durch unterschiedliche Temperaturen, die mit Hilfe von Gleichung C.1 und C.3 ermittelt wurden.

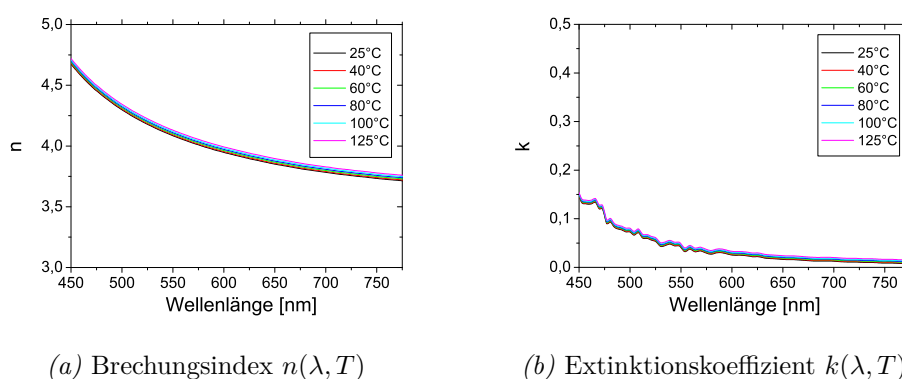


Abbildung C.1: Abhängigkeit des Brechungsindex und des Extinktionskoeffizienten des Si-Substrates von der Temperatur und der Wellenlänge.

Viele Schichtdicken-Experimente der vorliegenden Arbeit wurden bei verschiedenen Wafertemperaturen durchgeführt ( $T = 40, 60, 100, 125, \dots$ ). Der Wachstumsprozess einer weichen a-C:H-Schicht auf einem Silizium-Wafer ist in Abbildung C.2 dargestellt. Hierzu wurde Methan in Wasserstoff-Plasma injiziert und in situ mit Hilfe der Weißlicht-Reflektometrie untersucht. Der

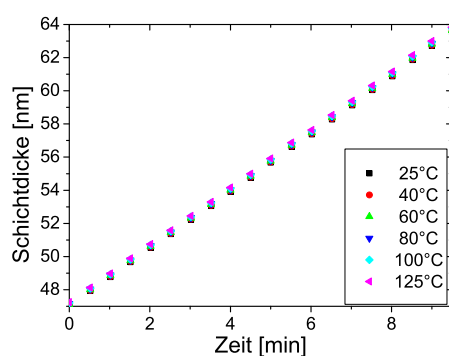


Abbildung C.2: Berechnung der Schichtdicken bei Beschichtung eines sauberen Si-Wafers mit einem weichen a-C:H-Film für unterschiedliche Wafertemperaturen.

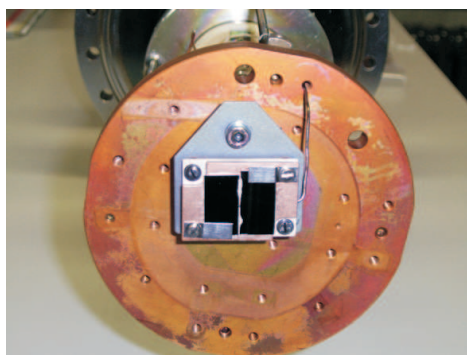
Wafer hatte bei der Beschichtung eine Temperatur von  $T = 60^\circ\text{C}$ . Die Reflek-

tivität und somit der Schichtdickenverlauf der Probe wurden für verschiedene Wafertemperaturen (ausschließlich zu Demonstrationszwecken) bestimmt, unter Verwendung der berechneten wellenlängen- und temperaturabhängigen optischen Parameter von Silizium (Gleichung C.1 und C.3). Es ist leicht zu sehen, dass die Absolutschichtdicken sich für die unterschiedlichen Wafer-Temperaturen nur minimal unterscheiden und die sich ergebenden Depositionsraten bei  $D_D = 1,74 \text{ nm/min} \pm 3 \%$  liegen. Diese minimalen Änderungen liegen im Fehlerbereich der Messtechnik und sind somit eher vernachlässigbar.

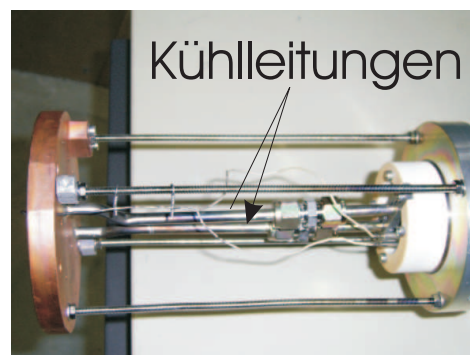
Abschließend ist zu sagen, dass die Wafer-Temperatur erst in höheren Temperaturbereichen einen Einfluss auf die Absolutschichtdicke und die Wachstumsraten besitzt, welche jedoch aufgrund der thermischen Kontaktierung der Probe auf dem Wafer mit Leitsilber nicht eingestellt wurden. Laut Hersteller behält Leitsilber seine chemischen und physikalischen Eigenschaften bis ca.  $150^\circ\text{C}$ . Aus diesem Grund wurde bei den Experimenten darauf geachtet, dass eine Temperatur des Wafers von  $130^\circ\text{C}$  nicht überschritten wurde und nach den aufgeführten Ergebnissen eine Beeinflussung der Absolutschichtdicken und Wachstumsraten der untersuchten Schichten durch die Temperaturabhängigkeit der optischen Parameter des Si-Substrates vernachlässigbar ist.

### C.1.2 a-C:H-Schicht

Bei den experimentellen Untersuchungen zum Schichtdickenverhalten wurden zwei verschiedene Temperaturregelungskonzepte (je nach Anforderung an das Experiment) verwendet. Die Aufbauten beider Konzepte sind in Abbildung C.3 photographisch festgehalten worden.



(a) Boralelectric-Heizer.



(b) Gasheizung.

Abbildung C.3: Heizungskonzepte zur Waferheizung.



Für kleine Proben wurden diese auf einen Kupferträger mit Hilfe von Leitsilber aufgeklebt, welcher anschließend auf einen Boralelectric-Heizer montiert wurde. Der Boralelectric-Heizer besteht aus einem pyrolytischen Bornitrid (pBN)- Substrat auf dem beidseitig pyrolytisches Graphit (pG) abgeschieden wurde. Durch mechanische Bearbeitung wird das pG zu einer Heizwendel geformt und nochmals mit pBN verkapselt. Die Temperaturregelung erfolgte mit Hilfe einer Spannungsversorgung, die die Heizwendel solange mit Spannung versorgt bis das in den Kupferträger eingebaute Thermoelement den Sollwert der Temperatur erreicht hat. Bei Überschreiten der Solltemperatur wird die Spannung der Heizwendeln abgeschaltet. Somit ist eine nahezu konstante Temperaturregelung auf elektrischem Wege möglich.

Das zweite Konzept bestand darin, die großen bzw. speziellen Proben (siehe Experimente bei gleichzeitiger Erosion einer harten und einer frisch gewachsenen weichen Schicht) direkt auf den Kupfer-Block (siehe Abbildung C.3b) aufzukleben, der temperaturregelbar war. Durch den großen Kupferträger wurde von hinten Stickstoff geschickt, welches mit Hilfe einer Gasheizung (das Funktionsprinzip ist vergleichbar mit einer Heißluftpistole) aufgeheizt wurde. Das geheizte Gas erhöht seinerseits die Temperatur des Kupferblocks und somit durch thermische Kontaktierung mit der Probe den Wafer auf die gewünschte Temperatur. Die Temperaturregelung durch das Heizen von Stickstoff ist im Gegensatz zum Boralelectric-Heizer jedoch keine exakte Methode, da bei Erreichen der Zieltemperatur die Heizung des Gases aussetzt und erst bei Unterschreiten der Zieltemperatur wieder einsetzt (je nach eingestellter Regelkonstante). Dies kann zu einem sinusförmigen Verlauf der Temperatur des Wafers führen, was einen Effekt auf die Schichtdickenmessung besitzt. Der Einfluss der Temperaturschwankung und deren Auswirkung auf die Messung soll im Folgenden am Beispiel einer Schichtdickenmessung einer a-C:H-Schicht in reinem Helium-Plasma näher erläutert werden.

Der Abbildung C.4a ist zu entnehmen, dass der Abstand zwischen zwei Maxima/Minima  $\Delta t = (14,5 \pm 0,5)$  min beträgt. Der Abstand der Maxima/Minima der Temperatur (siehe Abbildung C.4b) beträgt ebenfalls  $\Delta t = (14 \pm 0,5)$  min, d.h. das untersuchte Schichtverhalten zeigt die gleiche zeitliche Abhängigkeit im Schichtdickenverlauf wie die Temperatur des Wafers. Die sinusförmige Fluktuation der Schichtdicke ist demnach keine tatsächliche Änderung durch die äußeren Bedingungen der Messung (Einfluss von Helium-Teilchen), sondern durch die thermischen Eigenschaften der Schicht (thermische Ausdehnung bzw. Expansion) bedingt. Der stoffspezifische, lineare Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  der untersuchten Schicht ist über die Längenänderung  $\Delta L$ , die Temperaturänderung  $\Delta T$  und die Länge  $L$  bestimmbar:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1} \quad (\text{C.4})$$

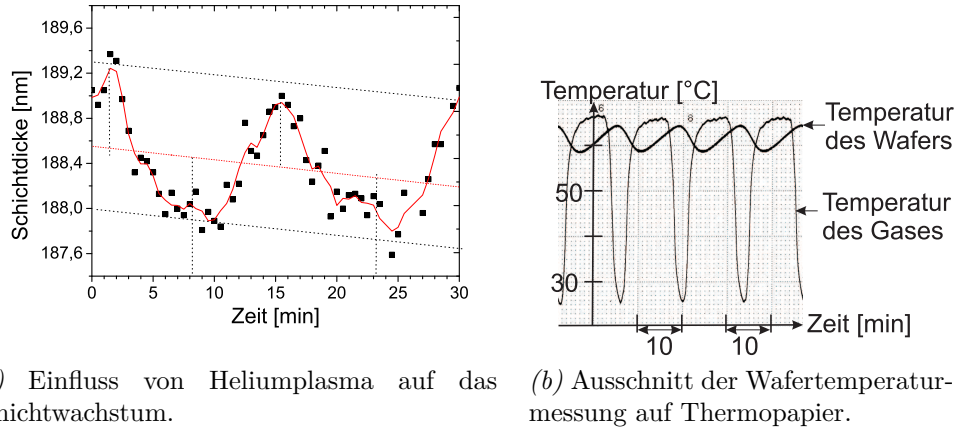


Abbildung C.4: Temperaturabhängigkeit der Schicht bei konstanter Schichtdicke.

Für das dargestellte Beispiel wird davon ausgegangen, dass die Schicht homogen gewachsen wurde, so dass die Volumenausdehnung der Schicht als eine lineare Längenänderung angesehen werden kann. Der lineare Ausdehnungskoeffizient ist für dieses Beispiel  $(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$  (Graphit hat bei  $20^\circ\text{C}$  einen Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha = 2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  [58]). Der Abbildung C.4a kann weiterhin eine leichte Erosion der Schicht entnommen werden, da die Maxima/Minima im Rahmen ihrer Schwankungen nicht die gleiche Schichtdicke besitzen (gepunktete schwarze Linien). Unter Einbeziehung dieses Kenntnis ist es legitim einen linearen Fit (gepunktete rote Linie) durch den Verlauf zu legen, um die minimale Erosionsrate ( $D_E = -0,012 \text{ nm/min}$ ) zu bestimmen, wobei hier eine gewisse Art von Wichtung aufgrund der Häufigkeit der Punkte vorgenommen wird (mit Einbeziehung der Schwankungen). Diese zyklische Veränderung der Temperatur trat nur in einigen wenigen Experimenten auf, bei denen das zweite Heizkonzept verwendet wurde und sehr kleine Schichtdickenänderungen ermittelt werden mussten. Davon ausgehend, dass die auftretenden sinusförmige Schwankungen eine konstante Frequenz aufweisen, werden die tatsächlichen Schichtwachstumsprozesse nicht beeinflusst. Eine Aussage über die qualitativen und quantitativen Prozesse (Erosion und Deposition) ist weiterhin gewährleistet.

## C.2 Einfallswinkel $\alpha \neq 0$

Die theoretischen Grundlagen der Weißlicht-Reflektometrie wurden in Abschnitt 2.4 für senkrechten Einfall des zu untersuchenden Lichtes hergeleitet. Im Experiment kann meist aus technischen Gründen kein senkrechter Einfall

des Lichtes auf die Probe realisiert werden. Die experimentellen Untersuchungen mit Hilfe der Weißlicht-Reflektometrie, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, erfolgten mit einem Einfallswinkel von maximal  $3^\circ$ . An dieser Stelle soll nun der Einfluss dieser Abweichung vom senkrechten Fall untersucht werden.

Die Vereinfachungen durch senkrechten Einfall sorgten dafür, dass sich die Fresnelschen Koeffizienten (Gleichung 2.62 für die Reflektion und Gleichung 2.63 für die Transmission) zu den von der Polarisation des Lichtes unabhängigen Ausdrücken vereinfachten. Wird nun z.B. der parallele Anteil des einfallenden und des reflektierten Strahles betrachtet, dann gilt gemäß Gleichung 2.61 der folgende Ausdruck:

$$r_{01}^{\parallel} = \frac{n_0 \cos \beta - n_1 \cos \alpha}{n_0 \cos \beta + n_1 \cos \alpha} \quad (\text{C.5})$$

Der Wert für den Brechungswinkel  $\beta$  kann mit Hilfe des Snelliussches Brechungsgesetz [1] berechnet werden:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_1}{n_0} \quad (\text{C.6})$$

hierbei ist  $\alpha$  der Einfallswinkel auf die Grenzfläche zwischen Vakuum und a-C:H-Schicht,  $\beta$  der Winkel zwischen dem Lot und dem in die Schicht transmittierten Strahl und  $n_0$  und  $n_1$  die entsprechenden Brechungsindizes von Vakuum und der zu untersuchenden a-C:H-Schicht. Wird z.B. der oben aufgeführte Einfallswinkel  $\alpha < 3^\circ$  angenommen und eine weiche a-C:H-Schicht mit  $n_1 = 1,6$  betrachtet, dann beträgt  $\beta$  nach dem Brechungsgesetz:

$$\beta = \arcsin(\sin(3^\circ) \cdot \frac{1}{1,6}) = 1,87^\circ \quad (\text{C.7})$$

Da es sich bei der a-C:H-Schicht um ein optisch dickeres Medium gegenüber Vakuum handelt, wird der durchgelassene Lichtstrahl zum Lot hin abgelenkt, d.h. bei einem Einfallswinkel von maximal  $3^\circ$  beträgt der Brechungswinkel maximal  $1,9^\circ$ . Gleichung 2.61 beinhaltet nur Kosinusterme und da der Kosinus von Winkeln kleiner als  $3^\circ$  einen Wert von  $\cos(< 3^\circ) > 0,998$  besitzt, kann für die Betrachtungen der Einfluss eines kleinen Einfallswinkels gegenüber senkrechter Einstahlung vernachlässigt werden und die vereinfachten Gleichungen in Abschnitt 2.4 behalten für die Betrachtungen der Schichtdicken in der vorliegenden Arbeit ihre Gültigkeit. Diese Aussage ermöglicht eine Vernachlässigung der Polarisation des einfallenden Lichtes, da die angeführten Argumente auch für die senkrechten Anteil des reflektierten Strahles übertragbar sind.

Bisher wurde jedoch nur der Einfluss einer nicht exakt senkrechten Einstrahlung auf die Amplitude des reflektierten Lichtes untersucht und die Phase vernachlässigt. Die Phase des reflektierten Lichtes wird bei nicht senkrechtem Einfall anstelle von Gleichung 2.64 durch folgenden Ausdruck berechnet:

$$\Delta_2 = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \tilde{n}_1 \cdot d_1 \cdot \cos\beta \quad (\text{C.8})$$

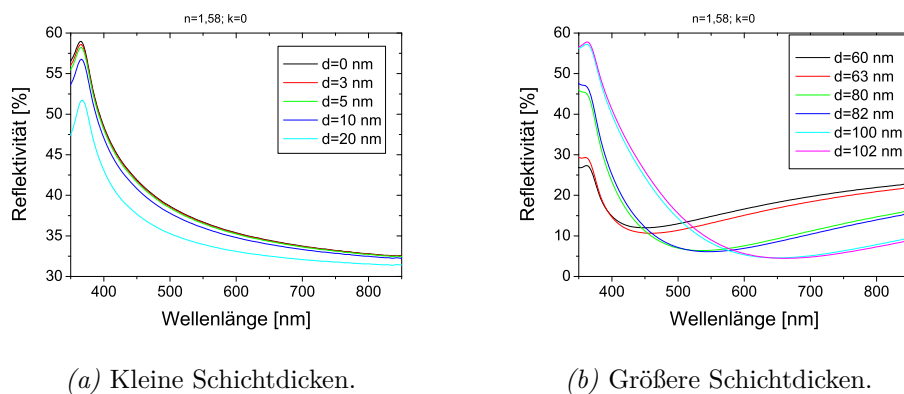
Die obige Argumentation kann auch hier angewendet werden, da der einzige Unterschied zu Gleichung 2.64 im Kosinusterm liegt. Da wie oben erwähnt der Kosinus von sehr kleinen Winkeln, in diesem Falle für den Brechungswinkel  $\beta < 1,9^\circ$ , sehr nahe bei 1 ( $\cos(1,9^\circ) = 0,999$ ) liegt, kann auch für die Phase dieser Einfluss vernachlässigt werden.

Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen war nicht die exakte Dicke, sondern die Schichtdickenänderung wichtig, so dass ein kleiner Einfallswinkel vernachlässigbar ist, da er wie gezeigt wurde, weder auf die Amplitude noch auf die Phase einen großen Einfluss hat.

### C.3 Kleine Schichtdicken

Die Experimente besonders im „pump duct“ erforderten aufgrund der kleinen Schichtdickenänderungen (im Bereich von 0,02 nm/min) eine relativ exakte Methode zur Dickenbestimmung. Die hohe Empfindlichkeit des Messsystems der Weißlicht-Reflektometrie kann jedoch erst ab einer Minimalschichtdicke von ca. 20nm im sichtbaren Spektralbereich, in dem die  $k$ -Abhängigkeit vernachlässigbar klein ist, voll erreicht werden. Abbildung C.5 zeigt den theoretischen Verlauf der Reflektivität für verschiedene Schichtdicken einer a-C:H-Schicht auf einem Siliziumsubstrat, welche für konstante optische Parameter ( $n = 1,58$ ,  $k = 0$ ) berechnet wurden.

Der Abbildung C.5a kann leicht entnommen werden, dass Schichtdicken nahe Null im sichtbaren Spektralbereich nur schwer voneinander zu unterscheiden sind, da sie keine markanten Abweichungen voneinander zeigen. Abbildung C.5b soll hingegen verdeutlichen, dass schon in Schichtdickenbereichen über 50 bzw. 60 nm kleinste Abweichungen (2 bzw. 3 nm) eindeutig zu erkennen sind. Höhere Schichtdicken sind jedoch noch wesentlich einfacher zu detektieren, da hier der folgende Sachverhalt einen starken Einfluss auf die Reflektivität einer Probe hat: Bei kleinen Schichtdicken im Vergleich zur Wellenlänge ist der Effekt des Exponenten bzw. der Phase in Gleichung 2.70 der, dass die Reflektivität sinkt. Der Grund dafür liegt darin, dass das Licht, welches von der Grenzfläche zwischen Einstrahlungsmedium und Schicht reflektiert wird, phasenverschoben gegenüber dem Licht ist, welches von der



(a) Kleine Schichtdicken.

(b) Größere Schichtdicken.

Abbildung C.5: Theoretische Reflektivitätskurven von unterschiedlich dicken a-C:H-Schichten, welche auf einem Siliziumsubstrat deponiert wurden.

nachfolgenden Grenzfläche reflektiert wird. Die Phase ist hierbei abhängig von der Schichtdicke und von der Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes, so dass für bestimmte Kombinationen der Wellenlänge und der Dicke eine Phasenverschiebung von bis zu  $180^\circ$  auftritt. Ist dies der Fall, dann wird der Exponent  $-1$  und es ergibt sich die maximale Menge an destruktiver Interferenz, was ein Minimum in der Reflektivitätskurve verursacht. Bei Phasenverschiebungen bis zu  $360^\circ$  wird der Exponent  $+1$  und die Reflektivität ist die gleiche wie bei einem sauberen Substrat (Maximum der Reflektivitätskurve). Es ist leicht verständlich, dass dickere Schichten mehrere der angesprochenen Maxima und Minima aufweisen als dünnere und somit zeigt der Verlauf der Reflektivität für kleinste Schichtdickenänderungen bei hohen Dicken merkbare Unterschiede, die leichter detektierbar sind. Demzufolge besitzt die Weißlicht-Reflektometrie keine obere Grenze der Schichtdickenbestimmung.

Der angesprochene Sachverhalt wurde in den Experimenten der vorliegenden Arbeit derart berücksichtigt, dass meist Wafer verwendet wurden, die bereits mit einer weichen bzw. einer harten a-C:H-Schicht vorbeschichtet waren. In den Fällen ohne vorbeschichteten Wafer wurden die Ergebnisse erst nach Erreichen der Minimalschichtdicke von ca. 20 nm betrachtet, da es hierbei meist um das Wachstum weicher a-C:H-Schichten unter verschiedenen Gesichtspunkten ging.

## C.4 Beschichtung des Beobachtungsfensters

Die Vorgehensweise bei der Deposition weicher bzw. harter Schichten in der verwendeten Anlage bestand darin, unterschiedliche Kohlenwasserstoffe bzw. Mischungen aus Kohlenwasserstoffen und anderen Molekülen durch eine Düse in das Vakuumgefäß kontrolliert zu injizieren. Durch die Präsenz des Plasmas werden die eingelassenen Moleküle zersetzt und in gut bzw. weniger gut haftende Moleküle umgewandelt. Die haftenden Moleküle lagerten sich während der Experimente aufgrund ihrer Eigenschaften nicht nur auf dem Untersuchungswafer ab, sondern auf sämtlichen Flächen der Vakuumanlage. Das Sichtfenster für die Weißlicht-Reflektometrie stellt leider keine Ausnahme dar und der Einfluss der Beschichtung auf die Ergebnisse der Experimente muss kritisch betrachtet werden. Der Abstand des Fensters zum Plasma und deren Temperatur spielen bei der Diskussion eine entscheidende Rolle, da wie in den Experimenten gezeigt wurde, die Nettodeposition aufgrund des Zusammenspiels zwischen Deposition durch haftende Moleküle und Erosion durch atomaren Wasserstoff temperaturabhängig ist. Es kann also passieren, dass durch Heizen der Probe eine Erosion zu detektieren ist, auf dem kalten Beschichtungsfenster (Raumtemperatur) jedoch eine Schicht deponiert wird. Da das Fenster jedoch einen Abstand von  $x \approx 400$  mm zum Plasmarand hatte, ist die Wachstumsrate der Schicht jedoch sehr klein (siehe Abschnitt 5.1.3).

Es kann gezeigt werden, dass sich für sehr dünne Schichten ein ähnlicher Effekt zeigt, wie bei kleinen Schichtdicken auf einem sauberen Siliziumwafer (siehe C.3), denn die Transmission wird hierbei kaum geändert. Abbildung C.6 zeigt die Transmission von Quarzglas in Abhängigkeit von der Schichtdicke einer Standard-a-C:H-Schicht, die darauf deponiert ist.

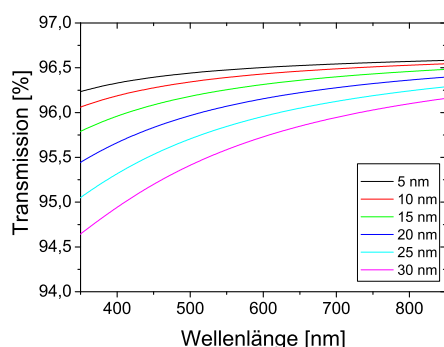


Abbildung C.6: Transmission von Quarzglas, welche mit unterschiedlich dicken a-C:H-Schichten beschichtet ist.

Im Wellenlängenbereich, der für die Auswertungen verwendet wurde ( $\lambda = (500 - 750)$  nm) liegt die Veränderung der Transmission für Schichten zwischen 5 und 30 nm bei weniger als 1%. Derart kleine Transmissionsveränderungen können bei der Auswertung eher vernachlässigt werden, da sie im

Fehlerbereich der Messmethode (für die Schichtdicke in der 2. Nachkommastelle) liegen. Hinzu kommt noch, dass die Veränderung der Transmission keine lineare Abhängigkeit von der Schichtdicke besitzt und sich somit die linearen Wachstumsprozesse hätten verändern müssen. Dies war jedoch nicht der Fall. Zur Minimierung eines möglichen Einflusses der Beschichtung des Sichtfensters auf die Schichtdickenmessungen wurden die für eine Auswertung notwendigen Referenzspektren zu Beginn eines jeden Messtages aufgenommen und somit hätten nur die Beschichtungen eines Tages einen Einfluss, der jedoch wie gezeigt wurde sehr gering und eher vernachlässigbar ist. Die Auswertungen sind demnach im Nachhinein nicht zu korrigieren und behalten ihre Aussage und Gültigkeit.





# Danksagung

Am Ende einer wissenschaftlichen Arbeit, wie der vorliegenden, wird einem erst bewusst, wieviele Menschen zum Gelingen beigetragen haben. Das Schreiben der Arbeit selbst erfordert zwar nur einen Menschen, jedoch sind für den Weg bis dahin sehr viele Personen wichtig, die man eigentlich erst zum Schluss richtig zu schätzen weiß.

An erster Stelle ist mein Doktorvater Prof. Dr. Gerd Fußmann zu nennen, der mir nicht nur das Thema für die Promotion in seinem Fachbereich „Plasmaphysik“ zur Verfügung stellte, sondern bereits in der Schulzeit die Faszination für die Plasmaphysik in mir geweckt hat. Ich bedanke mich bei ihm für sein immer offenes Ohr bei Problemen und Schwierigkeiten, die meist schnell durch interessante Diskussionen und Anregungen aus dem Weg geschafft werden konnten, und nicht zuletzt für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Die Person, die mich neben Prof. Fußmann auf dem langen Weg meiner Promotion am längsten begleitet hat, ist Dr. Werner Bohmeyer. Wir waren zwar nicht immer einer Meinung und haben oft recht hitzige Diskussionen geführt, schafften es aber immer am Ende einen Kompromiss zu finden. Diese fachlichen Diskussionen, sein gutes Gespür für experimentelle Techniken und seine oft recht unkonventionellen Methoden haben entscheidend zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen.

Als Experimentalphysiker ist man nicht nur angewiesen auf gute Ideen, sondern auf das entsprechende Equipment für die Umsetzung dieser. Deshalb dürfen an dieser Stelle Herr Mettchen und Herr Mans nicht vergessen werden. Durch das feinmechanische Geschick von Herrn Mettchen und seine Begeisterungsfähigkeit für neue Projekte wurden auch kurzfristig an ihn herangetragene meist unpräzise Ideen erstklassig umgesetzt. Oftmals konnte er durch Eigeninitiative die wage gemachten Angaben verfeinern und ermöglichte so die Realisierung aller für die vorliegende Arbeit notwendigen und meist sehr aufwendigen Aufbauten. Bei Elektronikproblemen hatte Herr Mans immer ein offenes Ohr und beeindruckte durch schnelle Lösungen bzw. Alternativvorschläge.

Zu Beginn meines Doktoranden-Daseins wusste ich nicht viel über die Kom-

plexität der Auswertung von Quadrupolmassenspektrometernmessungen. Erst die intensiven Diskussionen und die häufige Zusammenarbeit mit Andrey Markin ermöglichten einen Blick hinter die Kulissen. Durch die Einführung und Hilfe von Thomas Schwarz-Selinger auf dem Gebiet der Bayesschen Wahrscheinlichkeitstheorie war es mir möglich, die in dieser Arbeit gezeigten Reaktionen überhaupt erst zu identifizieren. Egal welche nervigen Fragen ich hatte, oder wie oft ich an den einzelnen Rechnungen gescheitert bin, Thomas hatte immer Zeit und die entsprechende Geduld die Fehler zu suchen oder Anhaltspunkte zu geben, wie ich weitermachen könnte. Die Tageszeit oder der Wochentag spielte hierbei überhaupt keine Rolle. Deshalb an dieser Stelle ein riesiges Dankeschön dafür.

Mein herzlicher Dank gilt auch Sebastijan Brezinsek und Stefan Welzel für die gute Zusammenarbeit auf den Gebieten der CH-Band-Messungen und IR-TDLAS-Messungen. Durch die Kooperation mit dem INP Greifswald, die meiner Arbeitsgruppe ihr Infrarotsystem und ihren Doktoranden („Bediener“) zur Verfügung stellten, lernte ich Stefan kennen, mit dem ich lange Messtage durchmachte und von ihm viel auf dem Gebiet der Infrarotabsorptionsspektroskopie lernen konnte.

Bei der Auflistung der Wegbegleiter meiner Dissertation darf auch Dr. habil. Dirk Naujoks nicht fehlen, da er in der ganzen Zeit immer ein interessierter Diskussionspartner war. Durch sein Interesse an meiner experimentellen Arbeit, seinem umfangreichen Wissen auf dem Gebiet der Modellierungen und theoretischen Zusammenhänge und seiner Begeisterungsfähigkeit für die Plasma-Wand-Wechselwirkungsprozesse stand er mir neben Dr. Bohmeyer stets mit guten Ideen und kritischen Fragen zur Seite. Diese Diskussionen halfen mir bei der Interpretation der Ergebnisse und der Aufstellung von theoretischen Erklärungen.

Eine große technische Anlage wie der Plasmagenerator kann aus Sicherheitsgründen nicht von einer Person alleine betrieben werden, deshalb danke ich allen Mitdiplomanden und -doktoranden für das gegenseitige „Aufpassen“ und die interessanten Diskussionen bei langwierigen Experimenten. Hier seien besonders Ole Waldmann, Tilmann Lunt und Adam Cwinklinski genannt. Teilweise wären die Tage und Abende sehr langweilig gewesen, wenn sie nicht gewesen wären.

Mein abschließender Dank geht an meine Eltern und meinen Freund Herr Mike Hofmann, die mich trotz Jammern, Verzagen und schwankender Gemütszustände die ganze Zeit immer unterstützt und ertragen haben. Teilweise wollte ich besonders in der Phase des Schreibens aufgeben, da ich kein Ende gesehen haben, aber durch ihren moralischen und seelischen Rückhalt konnte ich meine Arbeit doch beenden.

# Literaturverzeichnis

- [1] ANDERS, Dr. H.: *Dünne Schichten für die Optik*. Stuttgart : Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH., 1965
- [2] BALDEN, M. ; ROTH, J.: New weight-loss measurements of the chemical erosion yields of carbon materials under hydrogen ion bombardment. In: *J. Nucl. Mater.* 280 (2000), S. 39
- [3] BAUDACH, M. ; WELZEL, S. ; KRENZ, G. ; MARKIN, A.: Decomposition measurements of hydrocarbons in PSI-II. In: *33rd EPS Conference on Plasma Phys. Rome, 19 - 23 June 2006* Bd. 30I. Roma/Italy : European Physical Society, 2006, S. P-5.161
- [4] BEHRENDT, H. ; BOHMEYER, W. ; DIETRICH, L. ; FUSSMANN, G. ; GREUNER, H. ; AL. et: *Development and test of edge plasma diagnostics at the PSI-1 plasma generator*. Proc. 21st EPS Conf. Control. Fusion Plasma Phys., (Montpellier), 1994
- [5] BERNARDO, J. M. ; SMITH, A. F. M.: *Bayesian theory*. Chichester : John Wiley and sons, 1994
- [6] BJÖRK, A.: *Numerical Methods for Least Squares Problems*. Philadelphia : SIAM, 1996
- [7] BOHMEYER, W. ; MARKIN, A. ; NAUJOKS, D. ; KOCH, B. ; KRENZ, G. ; BAUDACH, M. ; FUSSMANN, G.: Decomposition and sticking of hydrocarbons in plasma generator PSI-2. In: *J. Nucl. Mater.* 363-365 (2007), S. 127
- [8] BOHMEYER, W. ; NAUJOKS, D. ; MARKIN, A. ; ARKHIPOV, I. ; KOCH, B. ; SCHRÖDER, D. ; FUSSMANN, G.: Transport and deposition of injected hydrocarbons in plasma generator PSI-2. In: *J. Nucl. Mater.* 337-339 (2005), S. 89

- [9] BOHMEYER, W. ; TABARES, F. L. ; BAUDACH, M. ; CWIKLINSKI, A. ; SCHWARZ-SELINGER, T. ; MARKIN, A. ; FERREIRA, J. A. ; FUSSMANN, G. ; LOARTE, A.: *The Scavenger effect – does it work?* 2008. – Vortrag, 18th International Conference on Plasma Surface Interaction in Controlled Fusion Devices (PSI-18), Toledo/Spain
- [10] BRETTHORST, G. L.: *Bayesian spectrum analysis and parameter estimation*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1988 (Lecture notes in statistic)
- [11] BREWSTER, D.: *A Treatise on Optics*. London : Longman, Rees, Orme, Brown, Green, and Taylor, 1831. – p.100
- [12] BREZINSEK, S.: *Untersuchung von atomarem und molekularem Wasserstoff vor einer Graphitoberfläche in einem Hochtemperatur-Randschichtplasma*, Universität Düsseldorf, Diss., 2002. – veröffentlicht als Berichte des Forschungszentrum Jülich Jül-3962
- [13] BREZINSEK, S. ; POSPIESZCZYK, A. ; BORODIN, D. ; STAMP, M. F. ; PUGNO, R. ; MCLEAN, A. G. ; AL. et: Hydrocarbon injection for quantification of chemical erosion yields in tokamaks. In: *J. of Nucl. Mater.* 363-365 (2007), S. 1119
- [14] BROEMELING, L. D.: *Statistics: textbook and monographs*. Bd. 60: *Bayesian analysis of linear models*. New York : Marcel Dekker, Inc., 1985
- [15] BUDZIKIEWICZ, H. ; SCHÄFER, M.: *Massenspektrometrie*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2005
- [16] CARL, S. A. ; ELSAMRA, R. M. I. ; KULKARNI, R. M. ; NGUYEN, H. M. T. ; PEETERS, J.: No barrier for the gas-phase  $C_2H + NH_3$  reaction. In: *J. Phys. Chem. A* 108 (2004), S. 3695
- [17] CHATHAM, H. ; HILLS, D. ; ROBERTSON, R. ; GALLAGHER, A. C.: Reaction of  $He^+$ ,  $Ne^+$  and  $Ar^+$  with  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $SiH_4$  and  $Si_2H_6$ . In: *J. Chem. Phys.* 79 (1983), S. 1301
- [18] CORNU, A. ; MASSOT, R.: *Compilation of Mass Spectral Data*. London : Heyden, 1979
- [19] COUNSELL, G. ; COAD, P. ; GRISOLA, C. ; HOPF, C. ; JACOB, W. ; KIRSCHNER, A. ; AL. et: Tritium retention in next step devices and the requirements for mitigation and removal techniques. In: *Plasma Phys. Control. Fusion* 48 (2006), S. B189

- [20] COX, R. T.: Probability, frequency and reasonable expectation. In: *Am. J. Phys.* 14 (1946), S. 1
- [21] CWIKLINSKI, A.: *Wechselwirkung zwischen Stickstoff und Kohlenwasserstoffen in magnetisierten Plasmen*. Berlin, Freie Universität und Humboldt Universität, Diplomarbeit, 2007
- [22] CWIKLINSKI, A. ; MARKIN, A. ; BAUDACH, M. ; BOHMEYER, W.: Interaction between Nitrogen and Hydrocarbons in Magnetized Plasmas. In: *AIP Conference Proceedings, PLASMA 2007: International Conference on Research and Applications of Plasmas; 4th German-Polish Conference on Plasma Diagnostics for Fusion and Applications; 6th French-Polish Seminar on Thermal Plasma in Space and Laboratory* Bd. 993. Greifswald/Germany : European Physical Society, 2008, S. 399
- [23] DALE, Andrew I.: *Most Honourable Remembrance: The Life and Work of Thomas Bayes*. 1. Berlin : Springer-Verlag, 2003
- [24] DAWSON, P. H. (Hrsg.): *Quadrupole mass spectrometry and its application*. AIP Press, Woodbury : American Vacuum Society Classics, 1995
- [25] DEMIDOV, V. I. ; RAYNSKAIA, S. V. ; RYPDAL, K.: Electric probes for plasmas: The link between theory and instrument. In: *Rev. of Sci. Inst.* 73 (2002), S. 3409–3439
- [26] DEMIDOV, V. I. ; RAYNSKAIA, S. V. ; RYPDAL, K.: Electric probes for plasmas: The link between theory and instrument. In: *Review of Scientific Instruments* 73 (2002), S. 3409
- [27] DOBROZEMSKY, R.: Calibration of vacuum systems by gas quantities. In: *Vacuum* 41 (1990), S. 2109–2111
- [28] DRUDE, P.: Bestimmung der optischen Konstanten der Metalle. In: *Annalen der Physik und Chemie* 36 (1889), S. p.532ff, p.865ff
- [29] EHRHARDT, A. B. ; LANGER, W. D.: Collisional processes of hydrocarbons in hydrogen plasmas. In: *Rep. PPPL-2477* (1987)
- [30] FEDERICI, G. ; SKINNER, C. H. ; BROOKS, J. N. ; COAD, J. P. ; GRISOLIA, C. ; HAASZ, A. A. ; AL. et: Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors. In: *Nucl. Fusion* 41 (2001), S. 1967

- [31] FEISTEL, P. P. ; VAN HEEK, K. H. ; JUNTGEN, H. ; PULSIFER, A. H.: Gasification of a German bituminous coal with  $H_2O$ ,  $H_2$  and  $H_2O/H_2$  mixtures. In: *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Preprints* 22 (1977), S. 53
- [32] FINK, J. ; MUELLER-HEINZERLING, T. ; PFLÜGER, J. ; SCHEERER, B. ; KOIDL, P. ; DISCHLER, B. ; BUBENZER, A. ; SAH, R. E.: Investigation of hydrocarbon-plasma-generated carbon films by electron-energy-loss spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 30 (1984), S. 4713
- [33] private Kommunikation
- [34] Lyman alpha Absorption, 04.10.2002, private Mitteilung
- [35] FUSSMANN, G.: *Einführung in die Plasmaphysik*. Vorlesung an der Humboldt Universität zu Berlin, Skript SS 2001, 2001
- [36] FUSSMANN, G.: Atomspektren und die Grenzen der klassischen Mechanik. In: *Atom- und Molekülphysik*. Humboldt-Universität zu Berlin, SS : Vorlesungsskript, 2002, S. 47ff
- [37] FUSSMANN, G. ; ARKHIPOV, I. ; BOHMEYER, W. ; CARL, P. ; KOCH, B. ; MARKIN, A. ; NAUJOKS, D. ; LUNT, T. ; REINER, H. D. ; SCHRÖDER, D.: Transport and deposition of hydrocarbons in the plasma generator PSI-2; experiment and modelling / Max-Planck-Institut für Plasmaphysik and Humboldt Universität zu Berlin. 2003 (1). – Forschungsbericht. – Technology Task TW2–TVM–CFC2
- [38] FUSSMANN, G. ; BAUDACH, M. ; BOHMEYER, W. ; KOCH, B. ; KRENZ, G. ; MARKIN, A. ; NAUJOKS, D. ; LUNT, T. ; WALDMANN, O. ; WELZEL, S.: Studies of Hydrocarbon Formation and Redeposition in ITER-Relevant Divertor Chamber Conditions / Max-Planck-Institut für Plasmaphysik and Humboldt Universität zu Berlin. 2006 (1). – Forschungsbericht. – Technology Task TW4–TPP–TRIDEP
- [39] FUSSMANN, G. ; MEYER, H. ; PASCH, E.: Abel Inversion of Rotating Plasmas. In: *Contr. Plasma Phys.* 36 (1996), S. 501
- [40] GARCIA-ROSALES, C. ; BALDEN, M.: Chemical erosion of doped graphites for fusion devices. In: *J. Nucl. Mater.* 290-293 (2001), S. 173
- [41] GMBH, Korth K.: *Magnesiumfluorid*. <http://www.korth.de>, September 2008

- [42] GOLDSTON, R. J. ; RUTHERFORD, P. H.: *Introduction to plasma physics*. Bristol und Philadelphia : Institut of Physics Publishing, 1995
- [43] GREENLAND, P. T. ; BREZINSEK, S.: On fitting deuterated methylidyne spectra in fusion plasmas / Forschungszentrum Jülich GmbH. 2004 (1). – Forschungsbericht. – Berichte des Forschungszentrums Jülich Jül 4156
- [44] GRIFFITHS, I. W.: J. J. Thomson—the Centenary of His Discovery of the Electron and of His Invention of Mass Spectrometry. In: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 11 (1997), S. 2–16
- [45] GROSS, J. H.: *Mass Spectrometry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg : Die Deutsche Bibliothek, 2004
- [46] GÜNZLER, H. ; GREMLICH, H. U.: *IR-Spektroskopie*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH, 2003
- [47] HASS, G. (Hrsg.): *Physics of thin films: Advances in research and development*. Bd. 1. New York, London : Academic press, 1963
- [48] HEAVENS, O. S.: *Optical properties of thin solid films*. New York : Dover Publications Inc., 1965
- [49] HECHT, E.: *Optik*. 3. München, Wien : Oldenbourg Verlag, 2001
- [50] HOLLAS, J. M.: *Moderne Methoden in der Spektroskopie*. Braunschweig/Wiesbaden : Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, 1995
- [51] HOPF, C.: *Chemische Zerstäubung und ionenunterstütztes Wachstum amorpher Kohlenwasserstoffschichten—Experimente mit Teilchenstrahlen*, Universität Bayreuth, Diss., 2003. – veröffentlicht als IPP-Report 9/134 des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik
- [52] HOPF, C. ; VON KEUDELL, A. ; JACOB, W.: Chemical sputtering of hydrocarbon films. In: *J Appl. Phys.* 94 (2003), S. 2373
- [53] HORN, A. ; SCHENK, A. ; BIENER, B. ; LUTTERLOH, C. ; WITTMANN, M. ; KÜPPERS, J.: H atom impact induced chemical erosion reaction at C:H film surfaces. In: *Chem. Phys. Lett.* 231 (1994), S. 193
- [54] HORN, R. ; MESTL, G. ; THIEDE, M. ; JENTOFT, F. C. ; SCHMIDT, P. M. ; BEWERSDORF, M. ; WEBER, R. ; SCHLÖGL, R.: Gas Phase contributions to the catalytic formation of HCN from CH<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub> over Pt: An in situ study by molecular beam mass spectrometry with

- threshold ionization. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004), S. 4514–4521
- [55] <http://de.wikipedia.org/wiki/Kohlenstoff>, 8. November 2007, 17:00 Uhr
- [56] <http://de.wikipedia.org/wiki/Stickstoff>, 8. November 2007, 17:00 Uhr
- [57] <http://de.wikipedia.org/wiki/Tautomerie>, 6. Dezember 2008, 18:49 Uhr
- [58] <http://de.wikipedia.org/wiki/Ausdehnungskoeffizient>, 17. Februar 2009, 18:00 Uhr
- [59] INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK, Forschungszentrum Jülich G. ; IAEA ATOMIC AND MOLECULAR DATA UNIT, International Atomic Energy A.: *HYDKIN, Online reaction kinetics analysis, for Hydrocarbon catabolism in hydrogen plasmas*. <http://www.eirene.de/eigen/index.html>, September 2008
- [60] ISOBE, S. ; ICHIKAWA, T. ; GOTTWALD, J. I. ; GOMIBUCHI, E. ; FUJII, H.: Catalytic effect of 3d transition metals on hydrogen storage properties in mechanically milled graphite. In: *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004), S. 535
- [61] JACOB, W.: Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films. In: *Thin solid films* 326 (1998), S. 1
- [62] JACOB, W. ; MÖLLER, W.: On the structure of thin hydrocarbon films. In: *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993), S. 1771
- [63] JANESCHITZ, G. ; BARABASCHI, P. ; FEDERICI, G. ; IOKI, K. ; LADD, P. ; AL. et: The requirements of a next step large steady state tokamak. In: *Nucl. Fusion* 40 (2000), S. 1197
- [64] JANEV, R. K. ; REITER, D.: Collision processes of  $\text{CH}_y$  and  $\text{CH}_y^+$  hydrocarbon with plasma electrons and protons. In: *Physics of Plasmas* 9 (2002), S. 4071
- [65] JANEV, R. K. ; REITER, D.: *Collision processes of hydrocarbon species in hydrogen plasmas: I. The methane family*. Institut für Plasmaphysik, Forschungszentrum Jülich : D. Rep. Jül.-3966, 2002



- [66] JANEV, R. K. ; REITER, D.: Unified analytic representation of hydrocarbon impurity collision cross-section. In: *J. of Nucl. Mater.* 313-316 (2003), S. 1202
- [67] JAYNES, E. T.: *Papers on probability, statistics and statistical physics.* Dordrecht : R. Reidel Publishing Company, 1983
- [68] JELLISON, JR., G. E. ; BURKE, H. H.: The temperature dependence of the refractive index of silicon at elevated temperatures at several laser wavelength. In: *J. Appl. Phys.* 60 (1986), S. 841–843
- [69] JELLISON, JR., G. E. ; LOWNDES, D. H.: Optical absorption coefficient of silicon at  $1.152\mu$  at elevated temperatures. In: *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982), S. 594–596
- [70] JENSEN, O.: *Messungen der Ionentemperatur und Strömungsgeschwindigkeit in einem Plasma mit linearer Magnetfeldkonfiguration,* Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 1998
- [71] JENSEN, O.: Measurements of Ion Temperature and Flow Velocity in a Plasma with a Linear Magnetic Field Configuration. In: *Contr. Plasma Phys.* 42 (2002), S. 526
- [72] KANG, H. D. ; PREUSS, R. ; SCHWARZ-SELINGER, T. ; DOSE, V.: Decomposition of multicomponent mass spectra using Bayesian probability theory. In: *J. Mass Spectrom.* 37 (2002), S. 748–754
- [73] KASTELEWICZ, H. ; FUSSMANN, G.: Plasma modelling for the PSI linear plasma device. In: *Contrib. Plasma Phys.* 44 (2004), S. 352
- [74] KAUFMANN, M.: *Plasmaphysik und Fusionsforschung.* Stuttgart/Leipzig/Wiesbaden : Vieweg und Teubner, 2003
- [75] KENDALL, B. R. F.: Pulsed gas injection for on-line calibration of residual gas analyzers. In: *J. Vac.Sci.Technol.A* 5 (1987), S. 143–148
- [76] KIRSCHNER, A. ; BORODIN, D. ; DROSTE, S. ; PHILIPPS, V. ; SAMM, U. ; FEDERICI, G. ; KUKUSHKIN, A. ; LOARTE, A.: Modelling of tritium retention and target lifetime of the ITER divertor using ERO code. In: *J. Nucl. Mater.* 363-365 (2007), S. 91
- [77] KIRSCHNER, A. ; BROOKS, J. N. ; PHILIPPS, V. ; WIENHOLD, P. ; POSPIESZCZYK, A. ; JANEV, R. K. ; SAMM, U.: Modelling of the transport of methane and higher hydrocarbons in fusion devices. In: *J. Nucl. Mater.* 313-316 (2003), S. 444

- [78] KIRSCHNER, A. ; PHILIPPS, V. ; WINTER, J. ; KÖGLER, U.: Simulation of the plasma-wall interaction in a tokamak with the Monte Carlo code ERO-TEXTOR. In: *Nucl. Fusion* 40 (2000), S. 989
- [79] KLEITER, Gernot D.: *Bayes Statistik: Grundlagen und Anwendungen*. Berlin, New York : Walter de Gruyter, 1980
- [80] KLOSE, S.: *Untersuchung der Driftinstabilität an der rotierenden magnetisierten Plasmasäule des PSI-1 im Falle eines Plasmahohlprofils und großer endlicher Ionengyroradieneffekte*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2000
- [81] KOCH, B.: *Wärmeflussmessungen im Plasma*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 2000
- [82] KOCH, B.: *Angular Resolved Measurements of Particle and Energy Fluxes to Surfaces in Magnetized Plasmas*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2004
- [83] KOCH, B. ; BOHMEYER, W. ; FUSSMANN, G. ; MATYASH, K. ; SCHNEIDER, R.: Experiments on the angular dependence of the ion energy reflection coefficient at low energies. In: *Contrib. Plasma Phys.* 46 (2006), S. 379–384
- [84] KOCH, K.: *Introduction to Bayesian Statistics*. 2. Berlin : Springer-Verlag, 2007
- [85] KORNEJEV, P.: *Bestimmung der Elektronenparameter in Randschichtplasmen unter Verwendung eines thermischen Heliumstrahles*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 1996
- [86] KORNEJEV, P. ; BOHMEYER, W. ; REINER, H.-D. ; WU, C. H.: Chemical erosion of CFC at high ion flux densities. In: *Physica Scripta* T91 (2001), S. 29–32
- [87] KRENZ, G.: *Wechselwirkung von Kohlenwasserstoffen mit Plasmen*, Humboldt Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 2005
- [88] KÜPPERS, J.: The hydrogen surface chemistry of carbon as a plasma facing material. In: *Surf. Sci. Rep.* 22 (1995), S. 249
- [89] LANDKAMMER, B.: *Untersuchung der Erosion von Kohlenwasserstoffschichten in Sauerstoff-Gasentladungen*, Universität Bayreuth, Diss., 1999. – veröffentlicht als IPP-Report 9/122

- [90] LEEDS, S. M. ; MAY, P. W. ; ASHFOLD, M. N. R. ; ROSSER, K. N.: Molecular beam mass spectrometry studies of nitrogen additions to the gas phase during microwave-plasma-assisted chemical vapour deposition of diamond. In: *Diamond and Related Materials* 8 (1999), S. 226
- [91] LIU, A. Y. ; MARVIN, L.: Prediction of New Low Compressibility Solids. In: *Science* 245 (1989), S. 841
- [92] LUNT, T.: *Experimental Investigation of the Plasma-Wall Transition*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2008
- [93] MATYASH, K. ; SCHNEIDER, R. ; BONNIN, X. ; COSTER, D. ; ROHDE, V. ; KERSTEN, H.: Modeling of parasitic plasma under the divertor roof baffle. In: *J. Nucl. Mater.* 337-339 (2005), S. 237
- [94] MAY, P. W. ; BURRIDGE, P. R. ; REGO, C. A. ; TSANG, R. S. ; ASHFOLD, M. N. R. ; ROSSER, K. N. ; TANNER, R. E. ; CHERNS, D. ; VINCENT, R.: Investigation of the addition of nitrogen-containing gases to a hot filament diamond chemical vapour deposition reactor. In: *Diamond and Related Materials* 5 (1996), S. 354
- [95] MAYER, H.: *Physik dünner Schichten*. Stuttgart : Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M.B.H., 1950
- [96] MESCHÉDE, D.: *Optik, Licht und Laser*. 2. Wiesbaden : B.G.Teubner Verlag, 2005
- [97] MEYER, H.: *Analyse der Plasmarotation in einer linearen Magnetfeldkonfiguration*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 1998. – veröffentlicht als IPP-Report 8/14 des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik
- [98] MEYER, H. ; KLOSE, S. ; PASCH, E. ; FUSSMANN, G.: Plasma rotation in a plasma generator. In: *Phys. Rev. E* 61 (2000), S. 4347
- [99] NAGAI, H. ; TAKASHIMA, S. ; HIRAMATSU, M. ; HORI, M. ; GOTO, T.: Behavior of atomic radicals and their effects on organic low dielectric constant film etching in high density N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> plasmas. In: *J. Appl. Phys.* 91 (2002), S. 2615
- [100] NAUJOKS, D.: *Plasma-Material Interaction in Controlled Fusion*. Berlin : Springer Verlag, 2006

- [101] NAUJOKS, D. ; BOHMEYER, W. ; MARKIN, A. ; ARKHIPOV, I. ; CARL, P. ; KOCH, B. ; REINER, H.-D. ; SCHRÖDER, D. ; FUSSMANN, G.: Transport and deposition of hydrocarbons in the plasma generator PSI-2. In: *Physica Scripta* 111 (2004), S. 80
- [102] NAUJOKS, D. ; COSTER, D. ; KASTELEWICZ, H. ; SCHNEIDER, R.: Transport of hydrocarbon molecules in the edge plasma of fusion experiments. In: *J. Nucl. Mater.* 266-269 (1999), S. 360–364
- [103] NAUJOKS, D. ; FUSSMANN, G. ; MEYER, H.: I(U)-Characteristics of the Plasma Generator PSI-1: Experiment and theory. In: *Contrib. Plasma Phys.* 38 (1998), S. 127
- [104] OGITA, N. ; YAMAMOTO, K. ; HAYASHI, C. ; MATSUSHIMA, T. ; ORIMO, S. ; ICHIKAWA, T.: Raman scattering and infrared absorption investigation of hydrogen configuration state in mechanically milled graphite under H<sub>2</sub> gas atmosphere. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 73 (2004), S. 553
- [105] OKABE, H.: *Photochemistry of small molecules*. 1. New York : Wiley, 1978
- [106] Produktinformationen, [http://lot-oriel.com/site/site\\_down/d2\\_vuv\\_dede.pdf](http://lot-oriel.com/site/site_down/d2_vuv_dede.pdf)
- [107] PAUL, W. ; RAETHER, M.: Das elektrische Massenfilter. In: *Zeitschrift für Physik* 140 (1955), S. 262–273
- [108] PETRIE, S.: Reactivity of HNC with small hydrocarbon radicals. In: *J. Phys. Chem. A* 106 (2002), S. 11181
- [109] PHILLIPS, V. ; ESSER, H. G. ; VON SEGGERN, J. ; REIMER, H. ; FREISINGER, M. ; VIETZKE, E. ; WIENHOLD, P.: Removal of redeposited layers and hydrogen release by oxygen ventilation of TEXTOR-94. In: *J. Nucl. Mater.* 266-269 (1999), S. 386
- [110] PITTS, R. A. ; COAD, J. P. ; COSTER, D. P. ; FEDERICI, G. ; FUNDAMENSKI, W. ; HORACEK, J. ; KRIEGER, K. et al.: Material erosion and migration in tokamaks. In: *Plasma Phys. Control. Fus.* 47 (2005), S. B303
- [111] POSPIESZCZYK, A. ; HIROOKA, Y. R. ; CONN, R. W. ; GOEBEL, D. M. ; LABOMBARD, B. ; NYGREN, R. E.: Spectroscopic studies of carbon containing molecules and their break-up in PISCES-A / UCLA. 1989 (1). – Forschungsbericht. – Report PPG-125

- [112] PRESS, W. ; TEUKOLSKY, S. ; VETTERLING, W. ; FLANNERY, B.: *Numerical Recipes in Fortran*. Cambridge : Cambridge University Press, 1992
- [113] NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.5), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [114] REGO, C. A. ; MAY, P. W. ; HENDERSON, C. R. ; ASHFOLD, M. N. R. ; ROSSER, K. N. ; EVERITT, N. M.: In-situ mass spectrometric study of the gas-phase species involved in CVD of diamond as a function of filament temperature. In: *Diamond and Related Materials* 4 (1995), S. 770
- [115] ROBERTSON, J.: Properties of diamond-like carbon. In: *Surf. Coat. Technol.* 50 (1992), S. 185
- [116] ROBERTSON, J.: Diamond-like amorphous carbon. In: *Materials Science and Engineering R37* (2002), S. 129
- [117] ROHDE, V. ; DUX, R. ; KALLENBACH, A. ; KRIEGER, K. ; NEU, R.: Wall conditioning in ASDEX Upgrade. In: *Journal of Nuclear Materials* 363-365 (2007), S. 1369
- [118] ROHDE, V. ; MEYER, M.: On the formation of a-C:D layers and parasitic plasmas underneath the roof baffle of the ASDEX Upgrade divertor. In: *Journal of Nuclear Materials* 313-316 (2003), S. 337
- [119] ROTH, J.: *Plasma-Wall Interaction : important ion induced surface processes in fusion research and strategy of the EU Task Force* . Vortrag im Berliner Seminar über Plasmaphysik am Lehrstuhl für Experimentelle Plasmaphysik an der Humboldt Universität zu Berlin, März 2007
- [120] ROTH, J. ; BODHANSKY, J.: Mechanism of hydrocarbon formation upon interaction of energetic hydrogen ions with graphite. In: *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987), S. 964
- [121] ROTH, J. ; GARCIA-ROSALES, C.: Analytic description of the chemical erosion of graphite by hydrogen ions. In: *Nucl. Fusion* 36 (1996), S. 1647
- [122] ROTH, J. ; PREUSS, R. ; BOHMEYER, W. ; BREZINSEK, S. ; CAMBE, A. ; CASAROTTO, E. ; DOERNER, R. ; GAUTHIER, E. ; AL. et: Flux dependence of carbon chemical erosion by deuterium ions. In: *Nucl. Fusion* 44 (2004), S. L21

- [123] ROTH, J. R.: *Industrial plasma engineering*. Bd. 1: Principles. 1. Taylor & Francis, 1995
- [124] RÖPCKE, J. ; MECHOLD, L. ; KÄNING, M. ; ANDERS, J. ; WIENHOLD, F. G. ; NELSON, D. ; ZAHNISER, M.: IRMA: A tunable infrared multicomponent acquisition system for plasma diagnostics. In: *Review of Scientific Instruments* 71 (2000), S. 3706
- [125] SAMSON, J. A. (Hrsg.) ; EDERER, D. L. (Hrsg.): *Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*. London : Academic Press, 2000
- [126] SAMSON, J. A. R.: *Techniques of VACUUM ULTRAVIOLET SPECTROSCOPY*. Glasgow : Cruithne Press, 1967
- [127] SCHLÜTER, M.: *Synergismen bei der Erosion von amorphen Kohlenwasserstoffschichten mit niederenergetischen und thermischen Teilchenstrahlen, eine In-Situ-Ellipsometriestudie*, Universität Bayreuth, Diss., 2008. – veröffentlicht als IPP-Report 17/8 des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik
- [128] SCHMIDT, W.: *Optische Spektroskopie, Eine Einführung*. Weinheim : Wiley-VCH, 2000
- [129] private Mitteilung, noch nicht veröffentlicht
- [130] SCHWARZ-SELINGER, T.: *Einfluss der Quellgasen auf die plasmagestützte Deposition von Kohlenwasserstoffschichten*, Technische Universität München, Diplomarbeit, 1996
- [131] SCHWARZ-SELINGER, T.: *Bestimmung des Haftkoeffizienten von Methyl-Radikalen auf amorphe, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten unter Verwendung von quantifizierten Teilchenstrahlquellen*, Universität Bayreuth, Diss., 2000. – veröffentlicht als IPP-Report 9/125 des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik
- [132] SCHWARZ-SELINGER, T. ; HOPF, C. ; SUN, C. ; JACOB, W.: Growth and erosion of amorphous carbon (a-C:H) films by low-temperature laboratory plasmas containing H and N mixtures. In: *J. of Nucl. Mater.* 363-365 (2007), S. 174
- [133] SCHWARZ-SELINGER, T. ; PREUSS, R. ; DOSE, V. ; VON DER LINDEN, W.: Analysis of multicomponent mass spectra applying Bayesian probability theory. In: *J. Mass Spectrom.* 36 (2001), S. 866-874

- [134] SCHWARZ-SELINGER, T. ; VON KEUDELL, A. ; JACOB, W.: Novel method for absolute quantification of the flux and angular distribution of a radical source for atomic hydrogen. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000), S. 995
- [135] SHANNON, C. E.: A mathematical theory of communication. In: *Bell System Tech. J.* 27 (1948), S. 623
- [136] SIVIA, D. S. ; SKILLING, J.: *Data analysis: a bayesian tutorial.* 2. Oxford : Oxford university press, 2006
- [137] STEIGER, A. ; GRUETZMACHER, A. ; SEISER, C. ; DEL LA ROSA, M. I. ; JOHANNSEN, U.: Measurement of hydrogen isotop densities by two-photon induced lyman- $\alpha$  fluorescence as a proof of tokamak diagnostic. In: *Spectral Line Shapes*, Roger M. Hermann, editor, 1998, S. 77
- [138] Mass Spec Data Center, Collection (C) 2007 copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America
- [139] TABARES, F. L.: *Summary of Scavenger experiments at Nov 07.* Vortrag, IPP Jülich, 2007
- [140] TABARES, F. L. ; ROHDE, V.: Plasma processing techniques for tritium inventory control in fusion research. In: *Plasma Phys. Control. Fusion* 46 (2004), S. B381
- [141] TABARES, F. L. ; TAFALLA, D.: Hydrogen trapping in carbon film deposited in the presence of radikal and ion scavengers. In: *Physica Scripta* T103 (2003), S. 47
- [142] TABARES, F. L. ; TAFALLA, D. ; TANARRO, I. ; HERRERO, V. J. ; ISLYAIKIN, A. ; MAFFIOTTE, C.: Suppression of hydrogenated carbon film deposition by scavenger techniques and their application to the tritium inventory control of fusion devices. In: *Plasma Phys. Control. Fusion* 44 (2002), S. L37
- [143] TANARRO, I. ; HERRERO, V. J. ; ISLYAIKIN, A. M. ; MENDEZ, I. ; TABARES, F. L. ; TAFALLA, D.: Ion chemistry in cold plasmas of H<sub>2</sub> with CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>. In: *J. Phys. Chem. A* 111 (2007), S. 9003
- [144] TOMPKINS, H. G. ; MCGAHAN, W. A.: *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry.* New York : John Wiley & Sons, Inc., 1999

- [145] TSANG, R. S. ; REGO, C. A. ; MAY, P. W. ; ASHFOLD, M. N. R. ; ROSSER, K. N.: Examination of the effects of nitrogen on the CVD diamond growth mechanism using in situ molecular beam spectrometry. In: *Diamond and Related Materials* 6 (1997), S. 247
- [146] TSANG, W. ; HAMPSON, R. F.: Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 15 (1986), S. 1087
- [147] ULRICKSON, M. ; DYLLA, H. F. ; LAMARCHE, P. H. ; BUCHENAUER, D.: Particle balance in the Tokamak Fusion Test Reactor. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988), S. 2001
- [148] Anleitung zu Massenspektrometern 2002-2004
- [149] VAN HELDEN, J. H. ; VAN DER OEVER, P. J. ; KESSELS, W. M. M. ; VAN DE SANDEN, M. C. M. ; SCHRAM, D. C. ; ENGELN, R.: Production mechanisms of NH and NH<sub>2</sub> radicals in N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> plasmas. In: *J. Phys. Chem. A* 111 (2007), S. 11460
- [150] VAN HELDEN, J. H. ; WAGEMANS, W. ; YAGCI, G. ; ZIJLMANS, R. A. B. ; SCHRAM, D. C. ; ENGELN, R. ; LOMBARDI, G. ; STANCU, G. . ; RÖPCKE, J.: Detailed study of the plasma-activated catalytic generation of ammonia in N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> plasmas. In: *J. Appl. Phys.* 101 (2007), S. 043305
- [151] VIETZKE, E. ; FLANSKAMP, K. ; PHILLIPS, V.: Hydrogen formation in the reaction of atomic hydrogen with pyrolytic graphite and the synergetic effect of argon ion bombardement. In: *J. Nucl. Mater.* 111 & 112 (1982), S. 763
- [152] VIETZKE, E. ; FLANSKAMP, K. ; PHILLIPS, V. ; ESSER, G. ; WIENHOLD, P. ; WINTER, J.: Chemical erosion of amorphous hydrogenated carbon films by atomic and energetic hydrogen. In: *J. Nucl. Mater.* 145-147 (1987), S. 443
- [153] VON KEUDELL, A.: *Wachstumsmechanismen bei der plasmagestützten Abscheidung von Kohlenwasserstoffschichten, eine in situ Ellipsometriestudie*, Universität Bayreuth, Diss., 1996
- [154] VON KEUDELL, A. ; JACOB, W.: Growth and erosion of hydrocarbon films investigated by in situ ellipsometry. In: *Journal of Applied Physics* 79 (1996), S. 1092



- [155] VON KEUDELL, A. ; SCHWARZ-SELINGER, T. ; JACOB,, W. ; STEVENS, A.: Surface reactions of hydrocarbon radicals: suppression of the re-deposition in fusion experiments via a divertor liner. In: *J. Nucl. Mater.* 290-293 (2001), S. 231
- [156] WALDMANN, O.: *Plasma shadows in magnetised plasmas*, Humboldt Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 2005
- [157] WALDMANN, O.: *Untersuchung der Transportphänomene magnetisierter Plasmen in der Umgebung materieller Limiter*, Humboldt Universität zu Berlin, Diss., 2009. – wird veröffentlicht
- [158] WALDMANN, O. ; FUSSMANN, G.: Spontaneous generation of super-thermal electron beams in a stationary magnetic arc discharge. In: *33rd EPS Conference on Plasma Phys. Rome, 19 - 23 June, ECA, Volume 301*, 2006, S. 1049
- [159] WALDMANN, O. ; MEYER, H. ; FUSSMANN, G: Anomalous diffusion in a linear plasma generator. In: *Contrib. Plasma Phys.* 47 (2007), S. 1–12
- [160] WALKER, JR., P. L. ; RUSINKO, JR., F. ; AUSTIN, L. G.: Gas reaction of carbon. In: *Advan. Catalysis* 11 (1959), S. 133
- [161] WIENHOLD, P. ; PHILLIPS, V. ; KIRSCHNER, A. ; HUBER, A. ; VON SEGGERN, J. ; ESSER, H. G. ; HILDEBRANDT, D. ; M., Mayer ; RUBEL, M. ; SCHNEIDER, W.: Short and long range transport of materials eroded from wall components in fusion devices. In: *J. Nucl. Mater.* 313-316 (2003), S. 311
- [162] WINKLER, A.: A new accurate calibration method for thermal desorption spectra. In: *J. Vac.Sci.Technol.A* 2 (1984), S. 1393–1394
- [163] WINTER, J.: Carbonization in tokamaks. In: *J. Nucl. Mater.* 145-147 (1987), S. 131
- [164] ZIELKE, C. W. ; GORIN, E.: Kinetics of carbon gasification. In: *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955), S. 820



# Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, Mandy Baudach, die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der aufgeführten Quellen und Hilfsmittel verfasst zu haben.

---

Datum/Unterschrift