

Maik Sode

## **Quantitative Beschreibung von Wasserstoff-Stickstoff-Argon- Mischplasmen**

**IPP 17/42  
Juli, 2014**

# **Quantitative Beschreibung von Wasserstoff-Stickstoff-Argon- Mischplasmen**

**Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel**

vorgelegt von  
**Maik Sode**  
Kiel, 2013

Erster Gutachter: Prof. Dr. Holger Kersten

Zweiter Gutachter: Dr. habil. Wolfgang Jacob

Tag der mündlichen Prüfung: 10.03.2014

Zum Druck genehmigt: 10.03.2014

gez. Prof. Dr. Wolfgang Duschl, Dekan

## Kurzfassung

In dieser Arbeit werden Speziesdichten in einem induktiv gekoppelten H<sub>2</sub>-Ar- und H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma untersucht. Es werden die Ionendichten, die Radikalteilchendichten sowie die Dichten und Temperaturen der Hintergrundgaspezies - das sind stabile neutrale Spezies - sowie der Elektronen experimentell ermittelt. Herausfordernd sind bei der umfangreichen experimentellen Untersuchung der Dichten zwei Themen: Zum Einen die Bestimmung des Wandverlustes von Radikalteilchen und zum Anderen die Messung von Ionendichten. Zum Vergleich mit den experimentellen Daten werden die Dichten der Radikalteilchen und der Ionen mit einem Ratengleichungsmodell berechnet. Die Methodik wird zunächst am H<sub>2</sub>-Ar-Plasma mit seiner relativ übersichtlichen Plasmachemie ausgearbeitet und getestet. Anschließend werden die Methoden zur Anwendung auf das komplexere H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma übertragen. Im H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma wird durch plasmachemische Reaktionen die Hintergrundgaspezies NH<sub>3</sub> gebildet. Die Produktion von NH<sub>3</sub> sowie seine Auswirkung auf die Ionenchemie werden diskutiert.

Quantitative Ergebnisse der im H<sub>2</sub>-Ar- bzw. H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma vorkommenden Ionenspezies werden als Funktion des Gasmischungsanteils bei einem festen Druck von 1,0 bzw. 1,5 Pa bestimmt. Die Messungen der Ionenspezies werden mit einem Plasmamonitor (PM) durchgeführt. Dazu wird eine Methodik zur experimentellen Bestimmung der Ionendichten entwickelt, wobei die energie- und massenabhängige Transmission des Plasmamonitors sowie ein Randschicht- und Dichteprofilmodell berücksichtigt werden. Die PM-Messungen zeigen, dass im reinen H<sub>2</sub>-Plasma H<sub>3</sub><sup>+</sup> und im H<sub>2</sub>-Ar-Mischplasma ArH<sup>+</sup> in einem großen Parameterbereich die dominanten Ionenspezies sind. Im H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Mischplasma sind bei geringem N<sub>2</sub>-Anteil NH<sub>3</sub><sup>+</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> die Ionenspezies mit dem größten Anteil an der Gesamtionendichte. Bei hohen N<sub>2</sub>-Anteilen ist N<sub>2</sub>H<sup>+</sup> dominant.

Weiterhin werden die Elektronentemperatur und die Elektronendichte mit einer Langmuirsonde sowie die Dichte des atomaren Wasserstoffs (bzw. H<sub>2</sub>-Dissoziationsgrad) und die Gas-temperatur mit der optischen Emissionsspektrometrie gemessen. Dieser umfassende Satz an experimentell ermittelten Plasmaparametern stellt eine solide Basis an Eingangsdaten für ein nulldimensionales Ratengleichungsmodell dar. Im Ratengleichungsmodell ergeben sich diese Dichten durch Lösen von Ratengleichungen, welche die Reaktionen im Plasmavolumen und die Verluste der betrachteten Spezies zur Wand beschreiben. Die wichtigsten Eingangsparameter in das Modell sind die Elektronendichte und die Hintergrundgasdichten. Weiterhin werden die Wandverlustzeiten  $t_{wrad}$  der Radikalteilchen benötigt. Für den atomaren Wasserstoff wird die Wandverlustzeit aus dem gemessenen Dissoziationsgrad bestimmt. Für die Radikalteilchen N, NH und NH<sub>2</sub> im H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma wird  $t_{wrad}$  mit einem Diffusionsmodell berechnet, welches als Eingangsparameter die Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit  $\beta_{rad}$  der Radikalteilchen benötigt.  $t_{wrad}$  wird für ausgewählte Plasmabedingungen mit der Ionisationsschwellenmassenspektrometrie (ITMS) im Afterglow gemessen. Für den atomaren Wasserstoff wird auch mit der ITMS-Methode die Wandverlustzeit aus Afterglow-Messungen bestimmt und mit den Werten, welche aus dem Dissoziationsgrad erhalten werden, verglichen. Aus den Afterglow-Messungen wird über das Diffusionsmodell zur Beschreibung der Wandverlustzeit ein  $\beta_H$  von 0,44 für eine Edelstahloberfläche ermittelt.

Schließlich werden die mit dem Ratengleichungsmodell erhaltenen Ionendichten mit den gemessenen Werten verglichen und diskutiert. Die Ionenchemie wird erklärt und es werden die Zusammenhänge zwischen den Ionen aufgezeigt. Dazu werden die wichtigsten Reaktionen, die zur Produktion und zum Verlust der häufigsten Ionenspezies führen, diskutiert. In den hier untersuchten Plasmen werden Primärionen, welche durch Elektronenstoßionisation produziert werden, effektiv in Sekundärionen umgewandelt, welche durch Ionen-Molekül-Reaktionen erzeugt werden. Insgesamt beschreibt das verwendete Modell die experimentellen Ergebnisse sowohl für das H<sub>2</sub>-Ar- als auch für das H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma zufriedenstellend. Wichtige Merkmale wie die Abhängigkeit der Ionendichten vom Gasmischungsanteil und die dominanten Ionenspezies werden vom Modell gut wiedergegeben.



## Abstract

In this thesis species densities in inductively coupled H<sub>2</sub>-Ar and H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar plasmas are studied. Densities of ions and radicals as well as densities and temperatures of electrons and background gas species - these are stable neutrals - are determined experimentally. In this comprehensive experimental investigation two topics are challenging: On the one hand, the determination of the wall loss of radicals and, on the other hand, the measurement of ion densities. For comparison with the experimental data, the radical and ion densities are calculated using a rate equation model. The methods are first elaborated and tested on H<sub>2</sub>-Ar-plasmas with its relatively clear plasma chemistry. Subsequently, the methods are applied to the more complex H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar plasmas. In H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar plasmas the background gas species NH<sub>3</sub> is produced by plasma chemical reactions. The production of NH<sub>3</sub> as well as its effect on the ion chemistry are discussed. Quantitative results of the ion species occurring in the H<sub>2</sub>-Ar and H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar plasma are determined as function of different gas mixing ratios at a fixed total pressure of 1.0 and 1.5 Pa, respectively. The measurements of the ion species are carried out with a plasma monitor (PM). A method for the experimental determination of ion densities is elaborated taking into account the energy and mass-dependent transmission of the PM as well as a sheath and density model. The PM measurements show that for a pure H<sub>2</sub> plasma H<sub>3</sub><sup>+</sup> and in the admixture with Ar ArH<sup>+</sup> are by far the dominant ion species in a wide parameter range. In the H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar mixed plasma at low N<sub>2</sub> fraction NH<sub>3</sub><sup>+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> are the ion densities with the highest fraction of the total ion density. For high N<sub>2</sub> fraction N<sub>2</sub>H<sup>+</sup> is dominant.

Furthermore, the temperature and density of electrons as well as the density of atomic hydrogen (or H<sub>2</sub> dissociation degree) and the gas temperature are measured with a Langmuir probe and optical emission spectroscopy, respectively. This comprehensive set of experimentally determined plasma parameters provides a solid basis of input data for a zero-dimensional rate equation model. Model densities result from rate equations which describe the reactions in the plasma volume and the losses of the considered species to the wall. The most important input parameters for the model are the density of the electrons and the background gas species. Furthermore, the wall loss times,  $t_{wrad}$ , of the radical densities are needed. For atomic hydrogen this wall loss time is determined by the measured dissociation degree. For the radical species N, NH and NH<sub>2</sub> in the H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar plasma  $t_{wrad}$  is calculated by a diffusion model which requires the surface loss probability  $\beta_{rad}$  of the radicals.  $t_{wrad}$  is measured for selected plasma conditions with ionization threshold mass spectrometry (ITMS) in the afterglow. For atomic hydrogen the wall loss time is also determined by ITMS measurements and is compared with the values obtained from the dissociation degree. From afterglow measurements a value for  $\beta_H$  of 0.44 for stainless steel surfaces is determined by applying a diffusion model.

Finally, the ion densities obtained by the rate equation model are compared to the measured values. The ion chemistry and the correlations between the ions are explained. The most important reactions for production and loss of the most abundant ions are discussed. Primary ion species, which are produced by electron-impact reactions, are effectively converted into secondary ions which are produced by ion-molecule collisions. All in all, the used model describes the experimentally obtained results of both the H<sub>2</sub>-Ar as well as the H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar plasma reasonably well. Important features such as the dependence of the ion densities on the gas mixing ratio and the dominant ion species are reproduced well by the model.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Technische Anwendungen von H <sub>2</sub> -, H <sub>2</sub> -Ar- und H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar-Plasmen . . . . .	1
1.2	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar in Fusionsplasmen . . . . .	2
1.3	Charakteristika von Niedertemperaturplasmen . . . . .	2
1.4	Wandverlust von Radikalteilchen . . . . .	4
1.5	Messung von Ionendichten . . . . .	4
1.6	Untersuchte Systeme - Eigenschaften und Grund der Untersuchung . . . . .	5
1.6.1	H <sub>2</sub> -Ar . . . . .	5
1.6.2	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar . . . . .	5
1.6.3	ICP und verwendeter Plasmareaktor . . . . .	5
1.7	Stand in der Literatur von induktiv gekoppelten H <sub>2</sub> -Ar-Plasmen . . . . .	6
1.8	Stand in der Literatur von H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar-Plasmen . . . . .	7
1.9	Vorgehensweise in der vorliegenden Arbeit . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Experiment</b>	<b>9</b>
2.1	Experimenteller Aufbau der Plasmakammer und der Messdiagnostiken . . . . .	9
2.1.1	Plasmaerzeugung und Vakuumsystem . . . . .	9
2.1.2	Aufbau des Massenspektrometers . . . . .	11
2.1.3	Aufbau des Plasmamonitor . . . . .	12
2.1.4	Aufbau des Gegenfeldanalysators . . . . .	13
2.1.5	Aufbau der Langmuir-Sonde . . . . .	14
2.1.6	Aufbau der optischen Emissionsspektroskopie . . . . .	14
2.1.7	Afterglow-Messungen im gepulsten Plasma . . . . .	18
2.2	Massenspektrometrische Bestimmung der Partialdrücke einer Gasmischung . . . . .	18
2.3	Gastemperatur . . . . .	20
2.3.1	Rotationstemperatur von H <sub>2</sub> . . . . .	20
2.3.2	Rotationstemperatur von N <sub>2</sub> . . . . .	21
2.3.3	Berechnetes und gemessenes Spektrum von N <sub>2</sub> ( $V_{02}^{SPS}$ ) . . . . .	24
2.4	Optische Aktinometrie . . . . .	25
2.5	Plasmaparameter aus Langmuir-Sondenmessungen . . . . .	29
2.6	Ionendichten aus Plasmamonitor-Messungen . . . . .	31
2.6.1	Gesamtnachweisempfindlichkeit des Plasmamonitors . . . . .	31
2.6.2	Massenabhängige Transmission . . . . .	35
2.6.3	Absolute Ionendichten . . . . .	36
2.6.4	Linearität und Reproduzierbarkeit des Plasmamonitors . . . . .	38
2.6.5	Messung der Ionensignale im H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar-Plasma . . . . .	38
2.7	Ionisationsschwellenmassenspektrometrie . . . . .	39
2.7.1	ITMS-Prinzip zur Messung von Radikalteilchendichten . . . . .	39
2.7.2	Bestimmung der Kathodenspannung (PM) und Identifizierung der Radikalteilchen . . . . .	39
2.7.3	Ausschluss von Störeinflüssen . . . . .	44



<b>3</b>	<b>Modell</b>	<b>46</b>
3.1	Generelles	46
3.2	Modellannahmen	47
3.3	Teilchenbilanz	48
3.4	Berechnung	48
3.5	Stöße im Volumen	49
3.5.1	Elektronenstöße	50
3.5.2	Ionen-Molekül-Stöße	53
3.6	Wandverluste	56
3.6.1	Wandverluste von Ionen	57
3.6.2	Wandverluste von Radikalteilchen	58
	Ermittlung der Wandverlustzeit von atomarem Wasserstoff	62
	Ermittlung der Wandverlustzeit von N, NH und NH <sub>2</sub>	63
3.7	Sonstige Reaktionssätze	63
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>67</b>
4.1	Charakterisierung des H <sub>2</sub> -Ar-Plasmas	67
4.1.1	Vorbetrachtungen	67
4.1.2	Gastemperatur	68
4.1.3	Dissoziationsgrad	70
4.1.4	Elektronenenergiewahrscheinlichkeitsfunktion	73
4.1.5	Elektronentemperatur	74
4.1.6	Elektronendichte	76
4.1.7	Langmuir-Sondenprofilmessungen	77
4.1.8	Plasmamonitor-Rohdaten	79
4.1.9	Massenaufgelöste und energieintegrierte Ionensignale	81
4.1.10	Experimentell ermittelte Ionendichten	82
4.1.11	Ionenchemie	84
	ArH <sup>+</sup>	85
	Ar <sup>+</sup>	85
	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	87
	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	87
	H <sup>+</sup>	88
4.1.12	Modellsensitivität	88
4.1.13	Diskussion der Ionendichten des H <sub>2</sub> -Ar-Plasmas	91
	Vergleich mit anderen Modellergebnissen	91
	Diskussion der Radikalteilchendichte	91
	Vergleich zwischen Experiment und Modell	92
	Diskussion der Modelleingangsparameter	93
	Ionenflüsse	94
	Vergleich mit einem DC-Plasma	96
4.1.14	Verschiedene Wandmaterialien in einem H <sub>2</sub> -Ar-Plasma	97
4.1.15	Messung der Wandverlustzeit im Afterglow eines H <sub>2</sub> -Plasmas	101
4.1.16	Vergleich der Wandverlustzeiten aus dem Afterglow mit Werten aus dem Plasma	104
4.1.17	Diskussion der Wandverlustzeit des atomaren Wasserstoffs	106
	Berechnung von T <sub>H</sub> und β <sub>H</sub> aus Afterglow-Daten	106
	Diskussion von T <sub>H</sub>	107
	Vergleich von t <sub>wH</sub> und β <sub>H</sub> mit der Literatur	107
	Vergleich von n <sub>H</sub> /n <sub>H<sub>2</sub></sub> mit der Literatur	108
	Diskussion von t <sub>wH</sub> <sup>c</sup> des H <sub>2</sub> -Ar-Plasmas bei 1,0 Pa	108
	Interpretation der Messungen mit unterschiedlichen Wandmaterialien	109

	Interpretation der Summe aus zwei Exponentialfunktionen zur Beschreibung der H-Signale im Afterglow. . . . .	110
4.2	Charakterisierung des H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar-Plasmas . . . . .	111
4.2.1	Vorbetrachtungen . . . . .	111
4.2.2	Hintergrundgasdichten . . . . .	111
	Beobachtete Hintergrundgasdichten . . . . .	111
	Produktion von NH <sub>3</sub> . . . . .	113
4.2.3	Gastemperatur . . . . .	114
4.2.4	Wandverlustzeiten der Radikalspezies . . . . .	116
	Messungen im Afterglow eines N <sub>2</sub> -Plasmas . . . . .	116
	Messungen im Afterglow eines H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar-Plasmas . . . . .	120
	Verwendete Wandverlustzeiten als Eingangsparameter in das Modell . . . . .	125
4.2.5	Dichten der Radikalspezies . . . . .	126
4.2.6	Anregung der NH-Bande bei 336 nm . . . . .	129
4.2.7	Elektronentemperatur . . . . .	130
4.2.8	Ionenmassenspektrum . . . . .	131
4.2.9	Experimentell ermittelte häufigste Ladungsträgerdichten . . . . .	133
4.2.10	Ionendichten - Vergleich zwischen Experiment und Modell . . . . .	134
4.2.11	Diskussion des H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar-Plasmas . . . . .	136
	Ionenchemie . . . . .	136
	Diskussion der berechneten Radikalteilchendichten . . . . .	138
	Variation des Ar-Anteils . . . . .	139
	Diskussion der Abweichung der Primärionendichten zwischen Modell und Experiment . . . . .	139
	Vergleich mit einem DC-Plasma . . . . .	141
	Vergleich mit weiteren Referenzen . . . . .	142
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>144</b>
5.1	H <sub>2</sub> -Ar-Plasma . . . . .	144
5.2	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar-Plasma . . . . .	146
5.3	Fazit . . . . .	148
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>150</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>164</b>
6.1	Überblick über Studien an vergleichbaren Plasmen . . . . .	164
6.2	Parametersätze für die Ionenoptik des Plasmamonitor . . . . .	171
6.3	Anregungsratenkoeffizienten . . . . .	173
6.4	Ratenkoeffizienten der Elektronenstöße - Vergleich mit der Literatur . . . . .	174
6.5	Herleitung der Diffusionslänge für Radikalteilchen . . . . .	182
6.6	H <sub>2</sub> -Ar-Plasma bei 1,5 Pa . . . . .	186
6.7	N <sub>2</sub> -Ar-Plasma bei 1,5 Pa . . . . .	187
6.8	H <sub>2</sub> -He-Plasma bei 1,5 Pa . . . . .	188
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>192</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>199</b>
	<b>Verwendete Formelzeichen und Abkürzungen</b>	<b>203</b>
<b>7</b>	<b>Veröffentlichungen und Vorträge</b>	<b>207</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Technische Anwendungen von $H_2$ -, $H_2$ -Ar- und $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasmen

Seitdem die Plasmaprozesstechnologie in den Kernherstellungsverfahren der Branchen wie Halbleiter, Solarzellen und Displayherstellung allgegenwärtig ist, werden reaktive Plasmen zum Ätzen, Beschichten und zur Oberflächenbehandlung verwendet. Dabei basieren Ätz- oder Beschichtungsprozesse auf der Reaktivität von Radikalteilchen und auf dem Energieeintrag von Ionen. Das Verständnis der Radikalteilchen und Ionen führt dabei zur Verbesserung der Anwendung sowie zu Voraussagen, welche gezielte Einstellungen der Plasmaparameter erlauben. Mit diesem Verständnis können Entladungsmechanismen identifiziert werden. Weiterhin stellt dieses Verständnis einen wichtigen Schritt zur Analyse der Plasma-Wand-Wechselwirkung dar.

$H_2$ -haltige Plasmen besitzen eine breite Palette von technischen Anwendungen, wie zum Beispiel Ätzen [1], Schichtdeposition [2, 3, 4, 5, 6, 7] und Oberflächenpassivierung, Hydrogenisierung sowie Oxidreduktion [8, 9, 10, 11].  $H_2$ -Ar-Mischungen wurden erfolgreich in der Hydrogenisierung von Dünnschichttransistoren [12] und zur Kontrolle der Oberflächeneigenschaften von Polymeren [13] angewandt. Hopf et al. beobachteten an Kohlenwasserstoffschichten chemische Zerstäubung mit sehr hohen Raten, wenn energetisches Argon und atomarer Wasserstoff gleichzeitig wechselwirkten [14]. Voitsenya et al. haben zur Entfernung von Kohlenwasserstoffablagerungen in Fusionsanlagen daher eine  $H_2$ -Ar-Entladung vorgeschlagen [15]. Um die Effektivität solch einer Methode beurteilen zu können, müssen aber die absoluten Teilchenflüsse bekannt sein.

Plasmen, die  $H_2$ - $N_2$  beinhalten, werden umfangreich zum Dünnschichtwachstum und zur Materialbearbeitung auf der Nanometerskala angewandt [16, 17, 18]. Zum Beispiel werden Dünnschichten aus Siliziumnitrid, welche durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) hergestellt werden, in der Halbleiterindustrie als Passivierungsschicht [16, 19] und in der Photovoltaik-Industrie [16, 20] verwendet. Oftmals wird für die Beschichtungsprozesse  $NH_3$ - $SiH_4$  oder  $N_2$ - $SiH_4$  angewandt. Weitere Anwendungen sind das Nitrieren [21, 22], die plasmagestützte Atomlagendeposition von TaN- und TiN-Dünnschichten [21, 23, 24], das Ätzen von organischen niedrig-k-Schichten [21, 25, 26] und die chemische Synthese von Ammoniak [21, 27, 28, 29, 30]. Zum Beispiel wurden für das Ätzen von organischen niedrig-k-Schichten Flurkohlenwasserstoffe aufgrund von ökonomischen und ökologischen Gründen durch  $H_2$ - $N_2$  ersetzt [25, 31].

Die Hinzugabe von geringen Mengen von  $H_2$  zum  $N_2$ -Plasma hat sich auf die Nitrierung von Eisen und austenitischen Edelstählen als nützlich erwiesen. Durch das  $N_2$ - $H_2$ -Plasmagemisch entsteht letztendlich eine dickere Nitrierungsschicht [22, 32, 33] und es wird die Oberflächenhärte erhöht [32, 33]. Wasserstoff scheint die Oberflächenoxide zu reduzieren [32, 34], was die Diffusion von atomarem Stickstoff fördert [32, 35].

Induktiv gekoppelte Plasmen (ICPs) zeichnen sich durch eine hohe Elektronendichte aus.

Somit werden induktiv gekoppelte Plasmen in der Halbleiterindustrie viel verwendet [36, 37, 38], da dort diese Eigenschaften zur Materialbearbeitung auf Nanometerskala benötigt werden. ICPs werden oft für Ätz- [36, 39, 40] und Beschichtungsprozesse [41] angewandt.

## 1.2 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar in Fusionsplasmen

ITER (lateinisch - „der Weg“) ist eine im Bau befindliche Fusionsplasmaanlage nach dem TOKAMAK-Prinzip [42, 43, 44]. Mit ITER soll gezeigt werden, dass die Energiegewinnung zur Stromerzeugung mit einem magnetisch eingeschlossenen Fusionsplasma realisiert werden kann. Für ITER wird die Verwendung von Beryllium, Kohlenstoff und Wolfram als Materialien, die Kontakt mit dem Fusionsplasma haben, geplant [45]. Um den Wolfram-Divertor vor Schädigungen von lokalen Wärmebelastungen zu schützen wird das sogenannte Seeding notwendig sein [46]. Seeding bedeutet, dass Gase wie N<sub>2</sub> oder Ar gezielt in die Randschicht eingelassen werden, um diese zu kühlen. Das Seeding mit N<sub>2</sub> reduziert nicht nur die lokalen Wärmebelastungen, sondern hat zu einem verbesserten Einschluss des Plasmas geführt [47]. In heutigen Experimenten mit Randschichtkühlung werden geringe Mengen von N<sub>2</sub> und Ar in die Wasserstoffplasmen injiziert [48]. In der vorliegenden Arbeit wird ein H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Niedertemperaturplasma mit relevantem Mischungsverhältnis untersucht. Das Verständnis der plasmachemischen Prozesse in den Randschichtplasmen ist Voraussetzung für die Untersuchung von Wandmaterialien, welche in Kontakt mit dem Fusionsplasma sind. Es soll ein Modell zur Beschreibung dieser plasmachemischen Prozesse aufgestellt werden, welches später auch auf die Bedingungen in Fusionsplasmen erweitert und angewendet werden kann. Zwar ist die Elektronendichte im Laborplasma um 3 Größenordnungen kleiner, die Elektronentemperatur ist jedoch in der gleichen Größenordnung, sodass die plasmachemischen Prozesse die Gleichen sind. Die Charakterisierung eines Fusionsplasmas ist unter anderem aufgrund von schlechter Zugänglichkeit, starker Magnetfelder sowie fehlender räumlich und zeitlich konstanter Bedingungen bedeutend schwieriger als in einem Niedertemperatur-Laborplasmaexperiment. Daher wird zur Charakterisierung des H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasmas ein Laborplasma gewählt.

In einer Entladung mit den Gasen H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> entsteht durch plasmachemische Reaktionen unter Anderem Ammoniak (NH<sub>3</sub>). NH<sub>3</sub> stellt beim Abpumpprozess und für die Tritiumaufbereitungsanlage zusätzliche Schwierigkeiten dar. Somit ist es wichtig zu wissen, wie groß die Menge an gebildetem Ammoniak ist. Neuwirth et al. [49] haben dazu die Ammoniakdichte durch Restgasanalyse während einer Entladung mit N<sub>2</sub>-Seeding in ASDEX-Upgrade untersucht. Sie haben ein Dichteverhältnis von NH<sub>3</sub> zu N<sub>2</sub> von bis zu 4 % beobachtet.

## 1.3 Charakteristika von Niedertemperaturplasmen

Plasmen werden durch äußere Parameter (hier als Plasmabedingungen bezeichnet) wie Gasdruck, Gasmischung, eingekoppelte Leistung, Kammergeometrie, Gasfluss und Abpumpverhalten beeinflusst. Die äußeren Parameter definieren die inneren Parameter (hier als Plasmaparameter bezeichnet) wie Elektronentemperatur, Elektronendichte, Dichten der Schwerteilchen sowie Ionenenergien.

Plasmen besitzen einen Randschichtbereich, in dem zwischen dem Plasmainternen und der das Plasma umgebenden Wand ein Spannungsabfall auftritt. Dieser Spannungsabfall beschleunigt Ionen auf die Wand und hält Elektronen im Plasma.

Niedertemperaturplasmen (im Folgenden auch als 'Plasmen' bezeichnet) bei niedrigem Druck im Bereich von  $0,1 \lesssim p \lesssim 100$  Pa sind durch eine Elektronentemperatur  $T_e$  im eV-Bereich und eine Ionen- und Gastemperatur  $T_g$  in der Nähe der Raumtemperatur charakterisiert. In Niedertemperaturplasmen werden die Elektronen durch ein äußeres elektromagnetisches Feld beschleunigt. Die Elektronen übertragen ihre Energie kaum durch elastische Stöße, da zum

Einen der Druck und damit die Stoßrate gering ist und zum Anderen der Energieübertrag zwischen den sehr leichten Elektronen im Vergleich zu den wesentlich schwereren Gasteilchen sehr gering ist. Daher werden die Gasteilchen kaum erhitzt und es folgt  $T_e \gg T_g$ . Die Energien von Elektronen sind mit denen der Gasteilchen und der Ionen nicht im Gleichgewicht. Bei inelastischen Stößen wie Ionisation, Dissoziation oder Anregung von Gasteilchen wird hingegen ein Großteil der Elektronenenergie übertragen.

Ein Niedertemperaturplasma setzt sich aus den folgenden Spezies zusammen: Hintergrundgasteilchen, Radikalteilchen, Elektronen, Ionen, Metastabile und angeregte Spezies, welche Licht im ultravioletten, sichtbaren oder infraroten Spektralbereich aussenden. In einem Niedertemperaturplasma können sowohl positive als auch negative Ionen auftauchen. Negative Ionen kommen in elektronegativen Plasmen, wie zum Beispiel  $O_2$  oder  $F_2$ , vor. In der vorliegenden Arbeit wird der Anteil an negativen Ionen als vernachlässigbar angenommen, sodass nur positive Ionen betrachtet werden. Niedertemperaturplasmen sind makroskopisch betrachtet quasineutral, das heißt, dass die Elektronendichte (und die Gesamtdichte aller negativen Ionen) der Dichte aller positiven Ionen entspricht.

Für gewöhnlich besteht ein Niedertemperaturplasma hauptsächlich aus Hintergrundgasteilchen. Hiermit sind alle stabilen Neutralteilchenspezies gemeint. Diese sind im Allgemeinen nicht mit den Arbeitsgasen identisch, da in Reaktivgasen durch plasmachemische Reaktionen neue stabile Neutralteilchen erzeugt werden können.

Im Folgenden werden an einem Beispiel eines Gases bei einem Druck von 1 Pa die typischen Größenordnungen der Dichten der Spezies in einem Niedertemperaturplasma eines Reaktivgases gezeigt. Die Dichte der Hintergrundgasteilchen beträgt bei 1 Pa und 300 K  $2 \cdot 10^{20} m^{-3}$ . Bei Molekülplasmen gibt der Dissoziationsgrad das Verhältnis zwischen Radikalteilchen- zu Hintergrundgasdichte an. Mit einem typischen Wert von 1 % würde in einem Molekülplasma bei 1 Pa die Dichte der Radikalteilchen  $2 \cdot 10^{18} m^{-3}$  betragen. Der Ionisationsgrad in einem einfach ionisierten Plasma ohne negative Ionen gibt das Verhältnis aus Gesamtionendichte zur Gesamteilchendichte an. Aufgrund der Quasineutralität entspricht der Ionisationsgrad in einem solchen Plasma gleich dem Verhältnis der Elektronendichte zur Gesamteilchendichte. Typische Werte liegen zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-2}$ . Für einen Ionisationsgrad von  $10^{-4}$  beträgt die Elektronendichte im Beispielpasma von 1 Pa daher  $2 \cdot 10^{16} m^{-3}$ . Metastabile Spezies  $X^m$  können durch Strahlung nicht abgeregt werden. Metastabile können entweder durch Quenchingstöße ( $X^m + Y \rightarrow X + \dot{Y}$ ) oder an der Wand ( $X^m + \text{Wand} \rightarrow X$ ) abgeregt werden. Die Dichte der Metastabilen liegt typischerweise im Bereich zwischen 0,01 % und 10 % der Hintergrundgasteilchendichte. Angeregte Spezies, die Licht emittieren, haben eine relativ kurze Lebensdauer, welche im Nano- bis Mikrosekundenbereich liegt. Deren Dichte im Plasma ist daher sehr gering. Der Anteil an angeregten Spezies an der Gesamteilchendichte liegt typischerweise zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-5}$ .

In der vorliegenden Arbeit wird eine umfangreiche Untersuchung der Dichten der Plasmaspezies durchgeführt. Es werden die Dichten und Temperaturen der Hintergrundgasspezies sowie der Elektronen experimentell ermittelt. Mit einem Ratengleichungsmodell werden die Dichten der Radikalteilchen und der Ionen berechnet. Somit ist es möglich, zum Einen die Reaktionen, die zur Entstehung der untersuchten Spezies führen, und zum Anderen den Zusammenhang zwischen den Plasmabedingungen (Druck und Gasmischung) und den Plasmaparametern (Elektronentemperatur, Ionendichten, Radikalteilchendichten) aufzuzeigen. Metastabile und angeregte, lichtemittierende Spezies werden nicht gemessen, jedoch im Modell berücksichtigt. Herausfordernd sind bei der umfangreichen Untersuchung der Dichten zwei Themen: Zum Einen die Bestimmung des Wandverlustes von Radikalteilchen und zum Anderen die Messung von Ionendichten. Im Folgenden wird dies näher erläutert.

## 1.4 Wandverlust von Radikalteilchen

Die Radikalteilchendichten werden durch deren Produktions- und Verlustreaktionen bestimmt. Produziert werden sie vorrangig durch elektronenstoßinduzierte Dissoziation der Muttermoleküle (z.B.  $e^- + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H} + e^-$ ). Der Verlustkanal der Radikalteilchen ist der Fluss auf die Wand, an welcher diese mit einer Wahrscheinlichkeit  $\beta_{rad}$  verloren gehen.  $\beta_{rad}$  wird auch als Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit der Radikalteilchen bezeichnet.

Die Produktion der Radikalteilchen ist durch die Hintergrundgasdichte,  $n_e$ ,  $T_e$  sowie durch den Ratenkoeffizienten für Dissoziation festgelegt. Der Wandverlust wird über die Wandverlustzeit  $t_{wrad}$  (bzw. dem Wandverlustratenkoeffizienten  $K_{wrad} = 1/t_{wrad}$ , welcher sich reziprok zur Wandverlustzeit verhält) ausgedrückt. Wandverlustzeiten von Radikalteilchen werden als Eingangsgrößen für das hier entwickelte Ratengleichungsmodell zur Berechnung der Radikalteilchendichten benötigt.  $t_{wrad}$  ist eine Funktion von  $\beta_{rad}$ , der Kammergeometrie, der Radikalteilchengeschwindigkeit (und somit abhängig von der Temperatur und der Masse) und der Diffusion (und somit abhängig vom Druck und von der Diffusionskonstanten).

Eine Komplikation ist jedoch, dass  $\beta_{rad}$  eine Funktion der Radikalteilchenspezies [50, 51], des Oberflächenmaterials [51, 52, 53, 54], aber höchstwahrscheinlich auch der Oberflächenparameter [55] (zum Beispiel Temperatur und Rauigkeit) und sogar der Plasmaparameter [53, 56] (zum Beispiel Ionenfluss) ist. Werte von  $\beta_{rad}$  variieren in der Literatur über mehrere Größenordnungen (Vergleich von Werten in [53, 54, 56, 57] oder [50, 58]) und reagieren sehr empfindlich auf die Versuchsanordnung. Für jede experimentelle Plasmabedingung bzw. jeden Parametersatz muss daher  $\beta_{rad}$  experimentell bestimmt werden.

Um die Radikalteilchen und deren Verhalten zu verstehen, gibt es eine Vielzahl von Messtechniken zur Messung von Molekülradikalen wie  $\text{CF}_x$  [59, 60],  $\text{SiH}_x$  [61] und  $\text{CH}_x$  [59, 62] sowie atomare Radikale wie H [53, 54, 56, 57, 63, 64, 65], N [50, 58, 64, 66], O [50, 67] und F [68].  $\beta_{rad}$  wurde in den Referenzen [53, 54, 56, 57] für atomaren Wasserstoff sowie in [50, 58, 66] für atomaren Stickstoff gemessen (siehe auch Tabellen 6.5 und 6.6 in Abschnitt 6.1). Für  $\beta_{\text{NH}}$  und  $\beta_{\text{NH}_2}$  sind keine experimentell ermittelten Werte bekannt. Die Radikalteilchendichten wurden mit optischer Emissionsspektroskopie (bzw. genauer Aktinometrie) [68], Zwei-Photonen Absorption Laser-induzierte Fluoreszenz (TALIF) [53, 56, 58], Infrarot-Diodenlaser-Absorptionsspektroskopie [59, 60], Vakuum-UV-Absorptionsspektroskopie (VUVAS) [57, 64] und Ionisationsschwellenmassenspektrometrie (ITMS) [50, 54, 62, 69, 70] gemessen. In der vorliegenden Arbeit wird  $t_{wrad}$  durch Messung von  $n_{rad}$  mit der ITMS im Plasma-Afterglow bestimmt. Als Afterglow bezeichnet man den Plasmazustand unmittelbar nach Ausschalten des von außen angelegten elektromagnetischen Feldes. Messungen des Wandverlustes von Radikalteilchen im Plasma-Afterglow sind ein wichtiger Schritt für das Verständnis der Reaktionsmechanismen der Radikalteilchen auf Oberflächen [31, 57, 71, 72, 73]. Das Wissen über die Verlustkinetik der Radikalteilchen in Plasmen sowie die Abschätzung deren Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit sind unverzichtbar für die Kontrolle der Radikalteilchen und zur Aufklärung der Oberflächenreaktionen von verschiedenen Materialien [57].

## 1.5 Messung von Ionendichten

Für Ionen gibt es bisher nur vereinzelt Anstrengungen, absolute Größen zu bestimmen (siehe, zum Beispiel [74, 75, 76]). Ein Unterschied zwischen der Massenspektrometrie von Neutralen oder Radikalen und Ionen ist, dass im Fall der erstgenannten das Signal im Massenspektrometer proportional zur Dichte ist [77], bei Ionen das Signal aber proportional zum Fluss ist, da der Ionenstrom im Massenspektrometer direkt aus dem Plasma kommt. Ein weiterer Unterschied ist, dass die Energie der detektierten Neutralen oder Radikalteilchen thermisch ist, die der Ionen aber durch die Beschleunigung in der Randschicht im Elektronenvolt-Bereich liegt. Die Ionen weisen eine Energieverteilung auf. Im Allgemeinen werden mit einem energiedispersi-

ven Massenspektrometer—oft auch als Plasmamonitor (PM) bezeichnet—die Signalintensitäten gemessen, die von den einströmenden Ionenflüssen abhängen. Trotz zahlreicher Studien an Niedertemperaturplasmen sind bisher nur äußerst wenig quantitative Daten über experimentell ermittelte massenaufgelöste Ionendichten vorhanden. Dies liegt vor allem daran, dass die Gesamtnachweisempfindlichkeit des PM nur schwer zu bestimmen ist. Die Gesamtnachweisempfindlichkeit setzt sich unter anderem aus der Energie- und Massentransmission des PM zusammen. Daher wird in der vorliegenden Arbeit zum Einen die Energie- und Massentransmission des verwendeten PM untersucht und zum Anderen ein Verfahren vorgestellt, um absolute massenaufgelöste Ionendichten aus PM-Messungen herzuleiten. Es werden die Dichten der Ionen experimentell ermittelt und diese schließlich mit Ergebnissen eines Ratengleichungsmodells verglichen. Die Beziehung zwischen Ionenflüssen und den dazugehörigen Dichten wird durch ein Plasma-Randschichtmodell [78] hergestellt.

## 1.6 Untersuchte Systeme - Eigenschaften und Grund der Untersuchung

### 1.6.1 H<sub>2</sub>-Ar

Trotz zahlreicher Studien an induktiv gekoppelten Wasserstoff- sowie H<sub>2</sub>-Ar-Plasmen [36, 79, 80, 81, 82] sind bisher keine quantitativen Daten über experimentell ermittelte massenaufgelöste Ionendichten vorhanden.

Im Niedertemperatur-H<sub>2</sub>-Ar-Plasma sind H<sub>2</sub> und Ar die Hintergrundgasspezies und H die Radikalteilchenspezies. Für dieses Plasma sind die Primärionen H<sub>2</sub><sup>+</sup> und Ar<sup>+</sup> sowie H<sup>+</sup>. Im H<sub>2</sub>-Ar-Plasma gibt es jedoch zusätzlich auch Sekundärionen (H<sub>3</sub><sup>+</sup> und ArH<sup>+</sup>), welche nur durch Ionen-Molekül-Stöße im Plasmavolumen produziert werden können. Die Bindungsenergie der Moleküllionen H<sub>3</sub><sup>+</sup> und ArH<sup>+</sup> betragen 4,5 [83] bzw. 4,0 eV [84] und liegen in der gleichen Größenordnung wie die von neutralen Molekülen, wie zum Beispiel H<sub>2</sub> (4,5 eV [78]). Als Neutrale sind solche Ionen allerdings im Allgemeinen nicht stabil.

Es wird ein H<sub>2</sub>-Ar-Plasma untersucht, weil es eine überschaubare Ionenchemie mit 5 Spezies (H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub><sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup> und ArH<sup>+</sup>) aufweist. Diese 5 Ionenspezies besitzen die Massen 1, 2, 3, 40 und 41 amu. Aufgrund des großen Massenunterschiedes zwischen H<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 1, 2, 3) und Ar(H)<sup>+</sup> sollten Effekte, die eine Funktion der Masse sind (wie zum Beispiel die Massentransmission des Plasmamonitors) deutlich ausgeprägt sein. Eine überschaubare Komplexität ist im H<sub>2</sub>-Ar-Plasma durch die Sekundärionen H<sub>3</sub><sup>+</sup> und ArH<sup>+</sup> gegeben, welche durch verschiedene Reaktionen erzeugt und vernichtet werden können.

### 1.6.2 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar

Bisher gibt es keine umfassende Charakterisierung eines induktiv gekoppelten H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>- bzw. H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasmas bestehend aus der Untersuchung der Dichten der einzelnen Spezies sowie der Aufklärung vom Zusammenhang der Speziesdichten mit den Plasmabedingungen.

Im Niedertemperatur-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma sind H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar und das durch plasmachemische Reaktionen erzeugte NH<sub>3</sub> die Hintergrundgasspezies und H, N, NH sowie NH<sub>2</sub> die Radikalteilchenspezies. Die Primärionen sind H<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup> und NH<sub>3</sub><sup>+</sup> sowie H<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, NH<sup>+</sup> und NH<sub>2</sub><sup>+</sup>. Zusätzlich treten die Sekundärionen H<sub>3</sub><sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub>H<sup>+</sup> und ArH<sup>+</sup> auf. N<sub>2</sub>H<sub>x</sub>-Neutrale und Ionen können auch in einem H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Plasma auftreten (siehe, z.B. Ref. [85]), werden aber in der vorliegenden Arbeit aufgrund ihrer äußerst geringen Dichte nicht betrachtet.

### 1.6.3 ICP und verwendeter Plasmareaktor

Niederdruckplasmen können auf verschiedene Weisen erzeugt werden. Es gibt Glimm- (DC), kapazitive (CCP), induktive (ICP), Mikrowellen- (MW), Elektron-Zyklotron-Resonanz- (ECR)



oder Helikonentladungen [78, 86].

In der vorliegenden Arbeit wird ein induktiv gekoppeltes Plasma verwendet. Dabei wird die Leistung durch eine planare Spule in ein zylinderförmiges Volumen eingekoppelt. Die Form der Reaktorkammer ist an die Geometrie der „Gaseous Electronics Conference reference cell“ (GEC-Zelle) angelehnt [87]. Die Quarzfläche, unter welcher sich die planare Spule befindet, bildet die untere und die Edelstahlgegenelektrode die obere Zylinderfläche. Die Seitenwände sind offen und gehen in das Restvolumen der Plasmakammer über. In der oberen Gegenelektrode ist der Plasmamonitor eingebaut und durch zwei in einer Sichtlinie hintereinanderliegenden Öffnungen mit dem Plasma verbunden.

Die Eigenschaften eines ICP sind die hohe Elektronendichte ( $\approx (10^{16}..10^{18}) \text{ m}^{-3}$ ), niedrige Ionenenergie ( $\approx (5..50) \text{ eV}$ ), eine geringe Randschichtdicke ( $< 1 \text{ mm}$ ), keine externen Magnetfelder und eine näherungsweise räumliche Homogenität der Elektronendichte und Elektronentemperatur.

Die Vorteile der verwendeten Plasmakammer mit der induktiven Leistungseinkopplung sind folgende: Es gibt keine statischen Magnetfelder, welche die sensiblen Messdiagnostiken beeinflussen können. Es gibt keine hohen Randschichtspannungen mit dicken Randschichten, in denen Stöße der Ionen mit dem Hintergrundgas auftreten können und zu einem Absinken des Ionenflusses führen würden. Die Elektronendichte und Elektronentemperatur weisen im Zylindervolumen keine großen räumlichen Unterschiede auf, sodass eine Simulation der Ionendichten mit einem nulldimensionalen Modell möglich ist. Im Modell sind aber die Wandverlustzeiten der betrachteten Spezies von der Geometrie abhängig. Es wird ein volumengemittelter Wert für die Wandverlustzeiten angegeben. Das betrachtete Volumen kann nur näherungsweise durch einen Zylinder beschrieben werden, da dieser keine Seitenwände besitzt. Daher müssen im Modell diesbezüglich zusätzliche Annahmen gemacht werden, um die Wandverlustzeit über dieses Volumen beschreiben zu können.

## 1.7 Stand in der Literatur von induktiv gekoppelten $\text{H}_2$ -Ar-Plasmen

Die wesentlichen Arbeiten zu einem induktiv gekoppelten  $\text{H}_2$ -Ar-Plasma sind die von Kimura and Kasugai [81], Gudmundsson [79, 80], Hjartarson et al. [82] und Jang and Lee [36], die die Plasmaparameter Elektronendichte und Elektronentemperatur sowie die Ionen in einem induktiv gekoppelten  $\text{H}_2$ -Ar-Plasma untersuchten (siehe auch Tabelle 6.1 in Abschnitt 6.1).

Qualitative, massenaufgelöste Messungen von verschiedenen Ionenspezies in induktiv gekoppelten Plasmen von Ar und  $\text{H}_2$  unter Verwendung eines energieauflösenden Massenspektrometers wurden von Gudmundsson [79, 80] und Jang and Lee [36] durchgeführt. Gudmundsson zeigte Ionenenergieverteilungen und PM-Signale von  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$  und  $\text{Ar}^+$ . Erstaunlicherweise wurde das  $\text{ArH}^+$ -Ion von Gudmundsson nicht gemessen. Die vorliegende Arbeit zeigt jedoch, dass das  $\text{ArH}^+$ -Ion eines der wichtigsten Ionen im untersuchten  $\text{H}_2$ -Ar-Plasma ist. Jang and Lee haben Ionenspezies desselben Systems gemessen, haben aber  $\text{H}_3^+$  nicht beachtet, welches aber in einem  $\text{H}_2$ -Plasma die dominante Ionenspezies ist.

Ratengleichungsmodelle für  $\text{H}_2$ -Ar-Niedertemperaturplasmen existieren bereits in der Literatur. Zum Beispiel haben Kimura and Kasugai die Elektronentemperatur und die Elektronendichte sowie die Dichte von atomarem Wasserstoff in einem induktiv gekoppelten  $\text{H}_2$ -Ar-Plasma gemessen und ihre Ergebnisse mit einem globalen Modell der Entladung verglichen [81]. Sie zeigten auch Modellergebnisse der massenaufgelösten Ionendichten, haben diese jedoch nicht gemessen. Hjartarson et al. [82] untersuchten ein globales Modell einer  $\text{H}_2$ -Ar-Entladung bei niedrigen Drücken und hohen Dichten. Ionendichten wurden berechnet, jedoch nur mit unkalibrierten Signalintensitäten von Ionenspezies von Gudmundsson [79, 80] verglichen. Ähnliche quantitative Vergleiche zwischen experimentellen und berechneten Ergebnissen wurden bisherig nur in DC-Hohlkathodenentladungen in  $\text{H}_2$ -Ar-Mischungen von Méndez und Kollegen [88, 89] veröffentlicht. Deren Glimmentladung wird bei einer hohen Spannung von mehre-

ren hundert Volt betrieben, sodass die Randschicht relativ dick ist. Die mittlere freie Weglänge der Ionen für ihre Plasmabedingungen (Druck zwischen 0,5 und 10 Pa) ist geringer als die Randschichtdicke. Daher können Stöße von hochenergetischen Ionen in der Randschicht auftreten, welche die Ionenenergie und die Ionenenergieverteilung merklich ändern. Weiterhin müssen sie hochenergetische Elektronen ( $> 50$  eV) berücksichtigen, um in ihrem Modell das Auftreten von  $\text{Ar}^{2+}$  beschreiben zu können. In der vorliegenden Arbeit wurde die Ionenspezies  $\text{Ar}^{2+}$  aufgrund eines Mangels an hochenergetischen Elektronen nicht beobachtet. Daher ist ein direkter Vergleich nur bedingt möglich.

## 1.8 Stand in der Literatur von $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasmen

Eine vergleichbare umfangreiche Untersuchung eines  $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Plasmas wie in der vorliegenden Arbeit wurde von Carrasco et al. [16, 32, 90] in einer DC-Hohlkathodenentladungen bei ähnlichen Plasmabedingungen realisiert. In einem induktiv gekoppelten  $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Plasma wurden bisher nur Teilaspekte untersucht: Jang and Lee [36] haben  $n_e$ ,  $T_e$  und Signalintensitäten von Ionen experimentell ermittelt. Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl von Arbeiten, die in  $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Plasmen die Dichten der Hintergrundgasspezies [30, 91, 92, 93, 94, 95], Radikalteilchen [21, 31, 64, 93, 94], Elektronen [64, 96] sowie Ionensignale [31, 40] und  $\beta_{rad}$  von H sowie N [31] experimentell bestimmt haben (siehe auch Tabellen 6.3 und 6.4 in Abschnitt 6.1). Andere Arbeiten haben mit einem Ratengleichungsmodell die wichtigsten Speziesdichten berechnet [97, 98, 99, 100, 101], jedoch nur wenige dieser Speziesdichten mit experimentellen Daten verglichen. Daher ist eine Überprüfung dieser Ratengleichungsmodelle mit dem Experiment nur teilweise gegeben. Insbesondere Ionendichten wurden bisher noch nicht mit experimentellen Daten verglichen.  $\text{H}_2\text{-N}_2$ - bzw.  $\text{NH}_3$ -Plasmen mit Argonbeimischungen wurden in den Referenzen [40, 85, 92, 93, 96] untersucht.

In  $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Plasmen wird durch plasmachemische Reaktionen  $\text{NH}_3$  erzeugt. Die Bildung von  $\text{NH}_3$  ist noch nicht quantitativ verstanden, aber es wird allgemein angenommen, dass  $\text{NH}_3$  hauptsächlich auf der das Plasma umgebenden Wand durch Oberflächenreaktionen erzeugt wird [91, 16, 98]. Dabei verbinden sich durch das Plasma dissoziierte Stickstoff- und Wasserstoffatome auf der Oberfläche stufenweise über  $\text{NH}_x$  ( $x = 1, 2$ ) zu  $\text{NH}_3$ . Oberflächenreaktionsmodelle dazu gibt es von Gordiets et al. [97, 98] und Carrasco et al. [16, 90]. Eine quantitative Beschreibung der  $\text{NH}_3$ -Produktion durch ein Oberflächenreaktionsmodell wurde in der vorliegenden Arbeit nicht verfolgt, da in dem Modell mehrere unbekannte Parameter eingehen. Zum Beispiel ist unklar, mit welchen Wahrscheinlichkeiten H durch Oberflächenreaktionen zu  $\text{H}_2$  oder  $\text{NH}_3$  rekombiniert und als  $\text{H}_2$  oder  $\text{NH}_3$  von der Wand in das Mischplasma zurückkommt.

## 1.9 Vorgehensweise in der vorliegenden Arbeit

Es wird eine umfassende experimentelle Untersuchung eines induktiv gekoppelten  $\text{H}_2\text{-Ar}$ - und eines  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasmas präsentiert. Die ausgearbeiteten und verwendeten Methoden der vorliegenden Arbeit werden zuerst am  $\text{H}_2\text{-Ar}$ -Plasma mit einer relativ übersichtlichen Plasmachemie angewendet und getestet. Anschließend werden die Methoden zur Anwendung auf das komplexere  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasma übertragen.

Quantitative Ergebnisse der im Plasma vorkommenden Ionenspezies werden als Funktion des Gasmischungsanteils bestimmt. Die Messungen bzgl. der Ionenspezies werden mit dem Plasma-monitor durchgeführt. Dazu wird eine Methodik zur experimentellen Bestimmung der Ionendichten entwickelt. Weiterhin werden die Elektronentemperatur, die Elektronendichte, die Dichte des atomaren Wasserstoffs (bzw.  $\text{H}_2$ -Dissoziationsgrad) und die Gastemperatur gemessen. Dieser umfassende Satz an experimentell ermittelten Plasmaparametern stellt eine solide Basis an Eingangsdaten für ein nulldimensionales Ratengleichungsmodell dar. Das Ziel ist, die Dich-

ten von Ionen und Radikalteilchen mit dem Ratengleichungsmodell zu berechnen. Im Ratengleichungsmodell ergeben sich diese Dichten durch Lösen von Ratengleichungen, wobei sich diese aus Reaktionen im Plasmavolumen und aus den Verlusten der betrachteten Spezies zur Wand zusammensetzen. Die wichtigsten Eingangsparameter in das Modell sind die Elektronendichte und die Hintergrundgasdichten. Weiterhin werden die Wandverlustzeiten der Radikalteilchen benötigt. Diese werden für den atomaren Wasserstoff aus dem gemessenen Dissoziationsgrad bestimmt. Für die Radikalteilchen N, NH und NH<sub>2</sub> im H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma werden die Wandverlustzeiten mit einem Diffusionsmodell [78, 102] berechnet, welches als Eingangsparameter die Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit  $\beta_{rad}$  der Radikalteilchen benötigt.  $\beta_{rad}$  wird aus den Wandverlustzeiten  $t_{wrad}$  mithilfe eines Modells bestimmt, in welchem Diffusion und Flugzeit der Radikalteilchen berücksichtigt werden.  $t_{wrad}$  wird für ausgewählte Plasmabedingungen mit der Ionisationsschwellenmassenspektrometrie (ITMS) aus Afterglow-Messungen gemessen. Für den atomaren Wasserstoff wird auch mit der ITMS-Methode die Wandverlustzeit aus Afterglow-Messungen bestimmt und mit den Werten, welche aus dem Dissoziationsgrad erhalten werden, verglichen. Die Rekombination von H auf einer Oberfläche ist materialabhängig. Durch den Austausch des Materials der oberen Elektrode wird gezeigt, dass die Fläche und das Material der oberen Elektrode die Dichte des atomaren Wasserstoffs und damit den Dissoziationsgrad maßgeblich beeinflussen.

Schließlich werden die mit dem Ratengleichungsmodell erhaltenen Ionendichten mit den gemessenen Werten verglichen und diskutiert. Die Ionenchemie wird erklärt. Dazu werden die wichtigsten Reaktionen, die zur Produktion und zum Verlust der häufigsten Ionenspezies führen, diskutiert.

# Kapitel 2

## Experiment

In diesem Kapitel werden der Experimentaufbau sowie die verwendeten Diagnostiken zur Plasmacharakterisierung vorgestellt. Zuerst wird der Aufbau der Plasmakammer und der einzelnen Diagnostiken beschrieben. Anschließend werden die Auswerteprozeduren der einzelnen Diagnostiken detailliert erläutert.

### 2.1 Experimenteller Aufbau der Plasmakammer und der Messdiagnostiken

#### 2.1.1 Plasmaerzeugung und Vakuumsystem

Die Experimente werden in einem induktiv gekoppelten Plasma (ICP) durchgeführt. Es erzeugt ein durch eine Spule fließender Hochfrequenzstrom ein rotationsymmetrisches Magnetfeld, welches in der Plasmakammer einen parallel zur Spule laufenden Kreisstrom induziert. Eine Einführung in induktiv gekoppelte Plasmen gibt es z. B. bei Keller [103] und Lieberman and Lichtenberg [78]. Die Eigenschaften eines ICP sind die hohe Elektronendichte ( $\approx (10^{16}..10^{18}) \text{ m}^{-3}$ ), niedrige Ionenenergie ( $\approx (5..50) \text{ eV}$ ), eine geringe Randschichtdicke ( $< 1 \text{ mm}$ ), keine Notwendigkeit externer Magnetfelder und eine näherungsweise räumliche Homogenität der Elektronendichte und Elektronentemperatur.

Eine schematische Seitenansicht des hier verwendeten Experiments sind in Abb. 2.1 und eine schematische Draufsicht in Abb. 2.2 dargestellt. Das Format der zylindrischen Kammer aus Edelstahl ist an die Geometrie der „Gaseous Electronics Conference reference cell“ (GEC-Zelle) angelehnt [87]. Der Kammerdurchmesser  $d_{ch}$  beträgt  $d_{ch} = 2r_{ch} = 250 \text{ mm}$  und die Gesamthöhe  $l_{ch} = 360 \text{ mm}$ . Verglichen mit der GEC-Zelle ist der Abstand zwischen den zwei Elektroden mit  $l_{el} = 60 \text{ mm}$  größer. Die Entladung wird durch eine planare Spule erzeugt, welche 5 Windungen besitzt, deren Durchmesser  $100 \text{ mm}$  beträgt und die  $180 \text{ mm}$  in die Hauptkammer hineinragt. Durch die Spule fließt Hochfrequenz-Wechselspannung (HF), welche von einem HF-Generator kommt, dessen maximale Leistung  $600 \text{ W}$  beträgt und bei  $13,56 \text{ MHz}$  arbeitet (Dressler Cesar 136). Im Gegensatz zum ursprünglichen Design der GEC-Zelle ist die Spule durch einen Quarzhut vom Vakuum getrennt [104]. Dadurch werden durch Wirbelströme verursachte Leistungsverluste reduziert, die bei einer metallischen Abschirmung verstärkt auftreten würden. Die Quarzglasdicke des oberen Hutbereiches beträgt  $10 \text{ mm}$  und wirkt für die Spule als dielektrisches Fenster. Der Durchmesser  $d_{el}$  des Quarzhutes beträgt  $d_{el} = 2r_{el} = 131 \text{ mm}$ . Zum Anpassen der Ausgangsimpedanz des Generators an die Entladungsimpedanz wird ein  $\Pi$ -type-Schaltkreis (modifiziertes Dressler VarioMatch 1000) verwendet, um kapazitive Einkopplungen zu verringern [105]. Der  $\Pi$ -type-Schaltkreis ist in Abb. 2.1 (mit „3“ gekennzeichnet) eingezeichnet. Dieser besteht aus den Kondensatoren  $C_T$ ,  $C_L$  und  $C_{sym}$ . Der Symmetriekondensator mit der Kapazität  $C_{sym}$  verringert diese kapazitiven Einkopplungen.  $C_{sym}$  wird nach Ref. [105] bestimmt und ist für die hier vorgestellten Messungen auf einem festen Wert eingestellt.  $C_T$  und

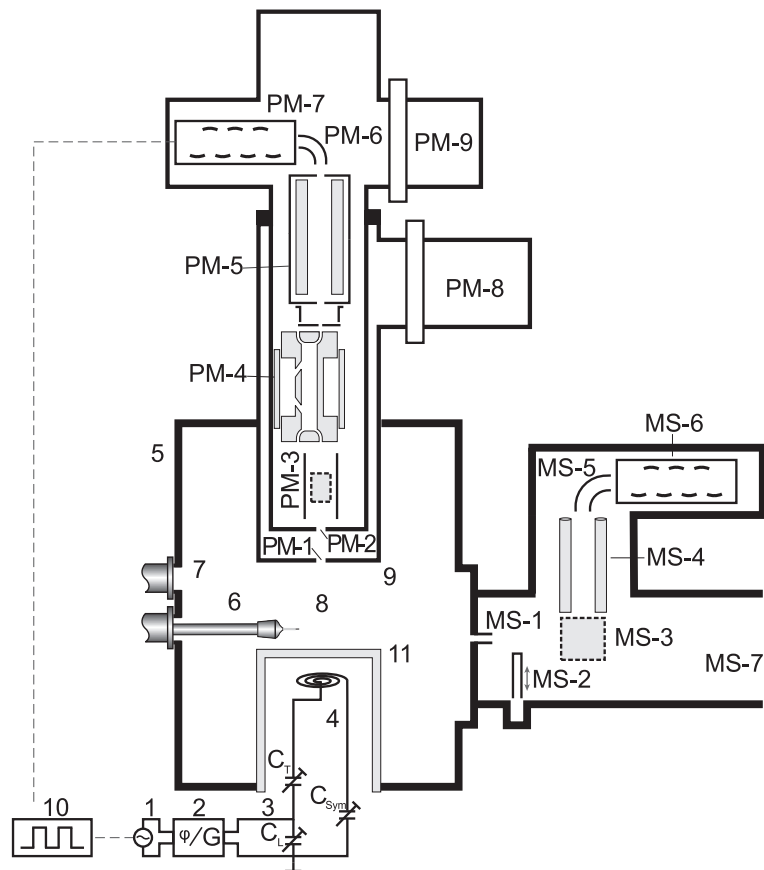


Abbildung 2.1: Experimenteller Aufbau - Seitenansicht: 1 - HF-Generator, 2 - VI-probe, 3- II-type Matchbox, 4 - planare Induktionsspule, 5 - geerdete Vakuumkammer, 6 - Langmuir-Sonde, 7 - Transfersystem für Plasmadiagnostik (GFA), 8 - Plasmazentrum, 9 - Gegen- bzw. PM-Elektrode, 10 - Pulsgeber, 11 - Quarzhut. Aufbau des Plasmamonitor: PM-1 - Blende B1, PM-2 - Blende B2, PM-3 - Ionenoptik und Ionisator, PM-4 - zylindrischer Spiegelanalysator (Energiefilter), PM-5 - Quadrupol (Massenfilter), PM-6 - Umlenkfokussierer mit Faraday-Cup, PM-7 - Sekundärelektronenvervielfacher, PM-8 - 1. Pumpstufe, PM-9 - 2. Pumpstufe. Aufbau des Molekularstrahlmassenspektrometers: MS-1 - Kapillare, MS-2 - Shutter, MS-3 - Crossbeam-Ionenquelle, MS-4 - Quadrupol (Massenfilter), MS-5 - Umlenkfokussierer mit Faraday-Cup, MS-6 - Sekundärelektronenvervielfacher, MS-7 - zum Pumpsystem.

$C_L$  können variiert werden, um die reflektierte Leistung zu minimieren, die durch Messung von HF-Spannung, HF-Strom und Phase zwischen diesen mit hinreichender Genauigkeit am Eingang der Matchbox kontrolliert werden (MKS Instruments VI-probe 4100). Bei der Minimierung der reflektierten Leistung ist es das Ziel die Phase auf 0 und die Generatorimpedanz (Verhältnis aus HF-Spannung zu HF-Strom) auf  $50 \Omega$  einzustellen [105, 106]. Dabei wird mit  $C_T$  die Phase und mit  $C_L$  der Betrag der Gesamtimpedanz variiert, sodass die Gesamtimpedanz an die feste Generatorimpedanz angepasst wird.

Die Plasmakammer wird mit einer Turbomolekularpumpe mit Hohlweckstufe (Modell: TMU 521; Firma Pfeiffer Vacuum; Saugvermögen:  $0,520 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ) gepumpt, um auch für Wasserstoff eine ausreichende Verdichtung zu erhalten. Der mit einer Kaltkathodenröhre gemessene  $\text{N}_2$ -äquivalente Hintergrundgasdruck liegt in der Größenordnung von  $10^{-6}$  Pa. Der Druck in der Plasmakammer wird mit einem Kapazitätsmanometer (Compact Capacitive Gauge CMR 274; Firma Pfeiffer Vacuum) gemessen, welches für den Druckbereich zwischen 0,05 und 100 Pa ausgelegt ist. Die Genauigkeit wird mit einem zweiten Kapazitätsmanometer (Baratron Model 627 BX; Firma MKS) überprüft, dessen Druckbereich zwischen 0,005 und 10 Pa ausgelegt ist.

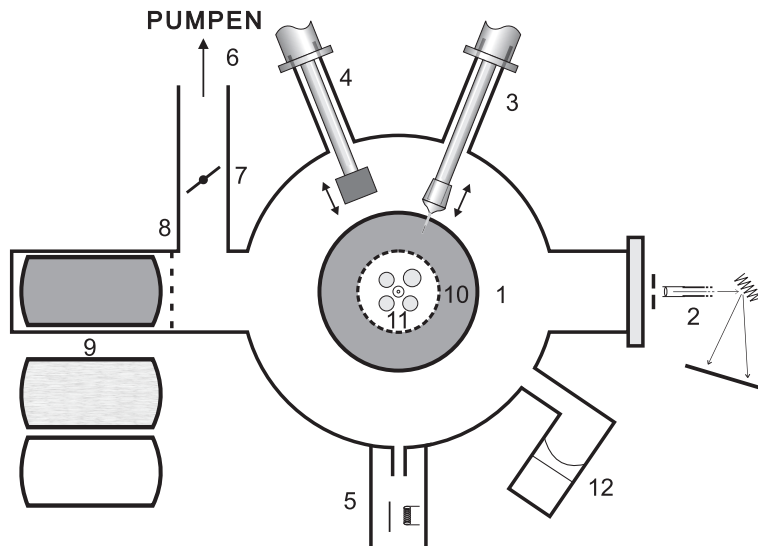


Abbildung 2.2: Experimenteller Aufbau - Draufsicht: 1 - Vakuumpammer, 2 - optische Emissionsspektroskopie, 3 - Langmuir-Sonde, 4 - Gegenfeldanalysator, 5 - Molekularstrahlmassenspektrometer, 6 - Turbomolekularpumpe der Plasmakammer, 7 - Drosselventil, 8 - Ventil zum Transfersystem, 9 - austauschbare Gegenelektroden, 10 - obere Elektrode, 11 - Plasmamonitor, 12 - Kapazitätsmanometer.

Die Drücke beider Messgeräte stimmen im Druckbereich zwischen 0,1 und 2 Pa innerhalb eines Fehlers von maximal 2 % überein. Der Vorteil eines Kapazitätsmanometers gegenüber anderen Druckmessgeräten ist, dass es gasartunabhängig misst. Ein Drosselventil (Butterfly-Ventil Typ 651 C; Firma MKS), welches sich zwischen Hauptkammer und Turbomolekularpumpe befindet, erlaubt die Pumpgeschwindigkeit einzustellen.

Die einströmenden Gasflüsse werden mit Gasflussreglern (mass-flow controller - MFC; Firma: MKS) eingestellt. Einstellbare Flüsse werden in Standardkubikzentimeter pro Minute (sccm) angegeben. 1 sccm ist äquivalent zu einem Teilchenfluss von  $4,48 \cdot 10^{17}$  Teilchen pro Sekunde. Es werden MFCs mit unterschiedlichen Maximaldurchflüssen (10 sccm, 20 sccm, 100 sccm - Werte gelten für Stickstoffmoleküle) verwendet, um auch stark unterschiedliche Gasmischungen einstellen zu können. Der in der Arbeit am häufigsten verwendete Typ ist der mit 100 sccm. Für die Stickstoff- und Argonbeimischung zum  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma werden die MFCs mit 20 sccm ( $N_2$ ) und 10 sccm (Ar) Maximaldurchfluss verwendet.

### 2.1.2 Aufbau des Massenspektrometers

Ein differentiell gepumptes Massenspektrometer mit Crossbeam-Ionenquelle (QMG 422; Firma: Pfeiffer Vacuum), im Folgenden mit 'MBMS' abgekürzt, wird verwendet, um die tatsächlichen Partialdrücke in der Gasmischung zu messen. Das MBMS misst Teilchen durch eine Öffnung am äußeren Plasmakammerdurchmesser in zentraler Ebene. Eine schematische Darstellung des MBMS ist in Abb. 2.1 (gekennzeichnet mit „MS“) enthalten. Das MBMS befindet sich in einer Kammer, die einfach differentiell mit einer Turbomolekularpumpe (Modell: Turbovac 360; Firma Oerlikon Leybold Vacuum; Saugvermögen:  $0,360 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ) mit nachgeschalteter Turbopumpe (Modell: TMU 071; Firma Pfeiffer Vacuum; Saugvermögen:  $0,060 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ) gepumpt wird. Der Hintergrundgasdruck in der MBMS-Kammer liegt in der Größenordnung von  $10^{-7}$  Pa. Bei einem Arbeitsdruck in der Plasmakammer von 1 Pa ergibt sich in der MBMS-Kammer ein Druck von  $1,2 \cdot 10^{-5}$  Pa für Wasserstoff als Arbeitsgas und  $7,2 \cdot 10^{-6}$  Pa für Argon. Diese Kammer ist von der Plasmakammer durch eine Kohlenstoffkapillare mit  $600 \mu\text{m}$  Durchmesser und 12 mm Länge getrennt. Durch die Kapillare wird eine deutliche Reduktion des isotropen Gasunter-

grundanteils in der MBMS-Kammer ermöglicht [69]. Im Kreuzungspunkt des Teilchenstrahls und der Achse des Quadrupolmassenfilters befindet sich der Ionisationsraum für die einströmenden Teilchen (Crossbeam-Anordnung). Im Ionisator werden Elektronen von einem Filament thermisch emittiert und in den Ionisationsraum mit der Kathodenspannung  $V_{cath}$  beschleunigt, in dem die Elektronen die Gasteilchen ionisieren. Nach passieren des Massenfilters gibt es zwei Detektionsmöglichkeiten des Ionenstromes: zum Einen mit einem Faraday-Cup, zum Anderem mit dem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), wobei letzteres in der vorliegenden Arbeit verwendet wird. Die SEV-Spannung wird so eingestellt, dass der SEV im Zählmodus betrieben wird (Details dazu siehe auch Ref. [106]). Der SEV besitzt einen Dynamikbereich von 6 Größenordnungen. Die Linearität in diesem Bereich wird anhand von Isotopenverhältnissen (z.B.:  $Ar^{36}/Ar^{40}|_{theor} = 0,00337$ ) und dem Monitorieren eines Gasabpumpprozesses überprüft. Nach Schließen des Gaseinlasses wird der Abpumpprozess eines Gases mit dem Massenspektrometer im Zählmodus des SEVs monitoriert. Das Signal als Funktion der Zeit zeigt ein exponentielles Abklingverhalten, welches auch erwartet wird. Somit ist die Linearität gezeigt.

Die MBMS-Kammer enthält zusätzlich einen Shutter zwischen der Kapillare und dem Ionisationsraum, um den isotropen Gasuntergrundanteil vom herausgebildeten Molekularstrahl zu unterscheiden. Die Teilchendichte in diesem Molekularstrahl ist proportional zur Teilchendichte in der Plasmakammer [107]. Der Strahlanteil wird durch Subtraktion des Signals bei geschlossenem Shutter vom Signal bei offenem Shutter erhalten. Das Strahl-zu-Untergrund-Verhältnis  $R_{bb}$  wird für verschiedene Drücke im Druckbereich zwischen 0,1 und 10 Pa gemessen und beträgt für Ar  $R_{bb,Ar} = 5,0 \pm 0,3$ , für  $N_2$   $R_{bb,N_2} = 4,4 \pm 0,3$  und für  $H_2$   $R_{bb,H_2} = 1,5 \pm 0,1$ .

### 2.1.3 Aufbau des Plasmamonitor

Zur Messung von energie- und massenaufgelösten Teilchenflüssen wird ein Massenspektrometer verwendet, in dem ein Energiefilter integriert ist. Dies ist der Plasmamonitor, im Folgenden mit 'PM' abgekürzt (Pfeiffer plasma process monitor PPM 422, Inficon AG Balzers). Zum Einen können aus dem Plasma kommende Ionen analysiert werden, zum Anderen Neutrale, die erst in der Ionenquelle ionisiert werden. Bei beiden sind zwei Messmodi möglich: ein Massenscan (Massenmodus) bei fester Diskriminator-Spannung  $V_{PM}$  oder ein Energiescan (Energimodus) bei festem Masse-zu-Ladungsverhältnis  $M_i$  einer Spezies  $i$  (hier werden nur einfach-geladene Ionen angenommen). Mit dem PM können folgende Messungen realisiert werden:

- Ionenenergieverteilungen (IEV) bei einer festen Ionenmasse
- Ionenmassenspektren bei einer festen Ionenenergie
- Neutralgas-Massenspektrum.
- Ionisationsschwellenmassenspektrometrie (ITMS)

Eine schematische Darstellung des Plasmamonitor ist in Abb. 2.1 (gekennzeichnet mit „PM“) enthalten. Der PM ist zweifach differentiell gepumpt. Für beide Pumpstufen wird jeweils eine Turbomolekularpumpe (Modell: TMU 071 P; Firma Pfeiffer Vacuum; Saugvermögen:  $0,06 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ) mit nachgeschalteter Booster-Pumpe (Modell: TPU 060; Firma Pfeiffer Vacuum; Saugvermögen:  $0,06 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ) verwendet. Teilchen aus der Plasmakammer müssen zwei Blenden  $B1$  und  $B2$  durchlaufen, um in den PM eintreten zu können. Der Durchmesser beträgt:  $B1$  -  $100 \mu\text{m}$ ,  $B2$  -  $500 \mu\text{m}$ . Die zwei differentiellen Pumpstufen gewährleisten einen hinreichend niedrigen Druck im PM-System. Bei einem Arbeitsdruck in der Plasmakammer von 1 Pa ergibt sich in der PM-Kammer ein Druck von  $7,7 \cdot 10^{-6}$  Pa für Wasserstoff als Arbeitsgas und  $1,1 \cdot 10^{-6}$  Pa für Argon. Die Blende  $B1$ , welche Kontakt zum Plasma hat, wird auf Erdpotential gehalten. Die Blende  $B2$ , welche die zweite von der ersten Pumpstufe trennt, liegt auf einem Potential von  $-80 \text{ eV}$  bezogen auf das Erdpotential, um positive Ionen anzuziehen. Der PM besteht aus einer Ionenoptik, einem Elektronenstoßionisator zur Messung von neutralen Teilchen, einem zylindrischen Spiegelanalysator (CMA) zur energieaufgelösten Messung, einem Quadrupol-Massenfilter (QMS) und einem Faraday-Cup (FC) (siehe auch Abb. 2.1 PM-3 bis PM-7). Aufgrund der Langzeitstabilität und Reproduzierbarkeit wird für die Ionenmessungen

im H<sub>2</sub>-Ar-Plasma der Faraday-Cup verwendet. Der Dynamikbereich mit dem FC ist abhängig von der Plasmadichte und beträgt für das hier behandelte H<sub>2</sub>-Ar-Plasma 4 Größenordnungen. Der Dynamikbereich beim SEV hat 6 Größenordnungen. Die Ansteuerung des Plasmamoni-tors erfolgt über Steuergeräte ('M-Chassis' für das QMS und 'E-Chassis' für den CMA), deren Parameter über die Software 'Tune-up' oder 'PPM Programm' variiert werden können. Die ver-wendeten Parameter für den Ionen- und den Neutralmodus sind im Anhang aufgeführt (siehe Abschnitt 6.2).

Die Diskriminator-Spannung  $V_{PM}$  beschleunigt oder bremst die einfliegenden Ionen auf eine konstante Durchlassenergie durch den CMA von 15 eV. Dieser Energie entspricht eine Energie-auflösung von  $\Delta E_{PM} = 0,8$  eV (Halbwertsbreite). Der Massenfilter arbeitet bei hoher Massen-auflösung. Bei der Messung von Ionen aus dem Plasma wird - soweit nicht explizit erwähnt - im Energiemodus bei einem festen MassenkanaI  $M_i$  gearbeitet, um die Ionensignale  $S_{PM,i}(V_{PM})$  als Funktion der Diskriminator-Spannung  $V_{PM}$  mit einer Schrittweite von  $\Delta V_{PM,s} = 0,063$  eV zu messen.  $V_{PM}$  und die Ionenenergie  $E_i$  hängen über die Beziehung  $eV_{PM} = E_i + eV_{PM,0}$  zusam-men, wobei  $V_{PM,0}$  eine Offset-Spannung und  $e$  die Elementarladung sind. Das entsprechende  $M_i$  wird mit einem vorausgegangenen Massenscan bestimmt. Das Signal  $S_{PM}$  ist definiert als  $S_{PM} = I_{PM}/\Delta V_{PM,s}$ , wobei  $I_{PM}$  der mit dem Faraday-Cup bei der Spannung  $V_{PM}$  gemessene Strom ist.

Im Folgenden werden die Einstellungen des PM für die ITMS aufgeführt. Bei der Messung von Neutralen kann die Energie der ionisierenden Elektronen durch Variation der Kathodenspan-nung  $V_{cath}$  variiert werden. Da der PM auf die Messung von Ionen ausgelegt ist sowie Blenden mit kleinem Durchmesser und mehrere Pumpstufen verwendet werden, wird bei Neutralen ein im Vergleich zur Ionenmessung deutlich geringeres Signal erhalten. Eine Verbesserung der Messsignalgenauigkeit kann durch eine größere Integrationszeit erreicht werden. Für die ITMS-Messung wird wegen des größeren Dynamikbereiches und der höheren Flexibilität und Sen-sitivität der SEV verwendet. Plasmaionen werden im Neutralmodus nicht registriert, da die Eintrittslinse des PM auf eine Spannung von +100 V gelegt ist und diese somit eine Barriere für Plasmaionen darstellt, welche Energien von  $\sim 20$  eV in den untersuchten Plasmen besitzen.

#### 2.1.4 Aufbau des Gegenfeldanalysators

Eine weitere Möglichkeit zur Messung der Ionenenergieverteilung bietet neben dem PM der planare Gegenfeldanalysator (GFA). Da dieser keinen Massenfilter besitzt, ist die IEV massen-integriert. Der GFA kann um seine eigene Achse gedreht werden und ist radial und axial ver-schiebbar. Nur für GFA-Messungen befand sich der GFA-Kopf im Plasma, ansonsten außerhalb des Plasmas, um Messungen mit anderen Diagnostiken nicht zu beeinflussen. Der GFA misst den Ionenstrom durch eine Öffnung mit einem Durchmesser von  $d_{GFA} = 2r_{GFA} = 1,5$  mm. Sein 4-Gitter-Design ist nach dem Vorbild von Conway et al. [108] konstruiert. Damit das Plasma nicht in den GFA eindringt, befindet sich ein geerdetes Goldgitter mit 1000 Linien/Zoll hin-ter der Öffnung und liegt auf Erdpotential. Das zweite Gitter mit 100 Linien/Zoll und einem Potential von -54 V wird benutzt, um Elektronen aus dem Plasma abzuhalten. Am dritten Git-ter (100 Linien/Zoll) liegt die Gegenfeldspannung  $V_{GFA}$  an. Das vierte Gitter (100 Linien/Zoll und einem Potential von -82 V) dient dazu Sekundärelektronen, die auf dem Kollektor (Poten-tial: -73 V) durch auftreffende Ionen aufgelöst werden, zurückzuhalten. Die Ansteuerung und Strommessung des GFAs erfolgt über ein Strom-Spannungsmessgerät (Typ: Keithley Elektrome-terverstärker 6517A), das auch sehr geringe Ströme bis in den pA-Bereich messen kann. Der GFA misst Ionenflüsse als Funktion der Gegenfeldspannung  $V_{GFA}$ . Die Ionenenergieverteilung wird aus der Ableitung des gemessenen Ionenflusses bezüglich  $V_{GFA}$  erhalten. Die geometri-sche Transmissionswahrscheinlichkeit der Ionen wird zu  $T_{GFA} = 0.19$  ermittelt. Der Gesamtio-nenstrom wird bei  $V_{GFA} = 0$  V gemessen. Der Ionenfluss ist mit dem gemessenen Strom  $I_{GFA}$



über folgende Beziehung verknüpft:

$$j_{\text{GFA}} = \frac{I_{\text{GFA}}}{\pi r_{\text{GFA}}^2 \cdot e \cdot T_{\text{GFA}}}. \quad (2.1)$$

Der miniaturisierte GFA wurde so konstruiert, dass der Einfluss von Stößen auf das Signal möglichst gering ist. Daher beträgt der Abstand zwischen der Eintrittsöffnung und der Kollektorplatte 2,4 mm. Bei einem Druck von 1 Pa beträgt die mittlere freie Weglänge von  $\text{Ar}^+$ -Ionen mit einer Energie von 20 eV 18 mm (bei einem Gesamtwirkungsquerschnitt von  $4,7 \cdot 10^{-19} \text{m}^2$  [109] und einer Gastemperatur von 600 K). Demzufolge sollte der Einfluss von Stößen gering sein. Für Wasserstoff und Helium ist die mittlere freie Weglänge der Ionen ähnlich [109, 110]. Messungen zeigen, dass unterhalb von 1,5 Pa alle drei Gasarten Ionenflüsse bei  $V_{\text{GFA}} = 0$  liefern, die gleich zu denen der Langmuir-Sonde sind. Bei steigendem Argondruck sinkt der Gesamtionenfluss in den GFA, obwohl ein konstanter oder sogar ansteigender Ionenfluss mit der Langmuir-Sonde gemessen wird. Der selbe Effekt wurde in [111] beobachtet und ein empirischer Korrekturfaktor abgeleitet. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Druckeffekt nicht korrigiert, sondern es wird sich auf einen Maximaldruck von 1,5 Pa (Ar) beschränkt, bei dem die Ionenflussmessungen noch druckunabhängig sind. Bei Wasserstoff und Helium beginnt der Effekt der druckabhängigen Ionenflussmessung bei höheren Drücken ( $p > 5$  Pa, siehe Abschnitt 2.6.1).

### 2.1.5 Aufbau der Langmuir-Sonde

Zur Messung der Elektronendichte und Elektronenenergie wird eine Langmuir-Sonde verwendet. Diese kann radial hinein- und herausgefahren werden und axial zwischen den beiden Elektroden bewegt werden (siehe Abb. 2.1, mit „6“ gekennzeichnet). Die Sonde besteht aus einem einzelnen zylindrischen Wolframdraht mit einer Länge von  $l_p = 3$  mm und einem Radius von  $r_p = 25 \mu\text{m}$  (Werte für Messungen im  $\text{H}_2$ -Ar-Plasma). Der Draht wurde vor der  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$ -Ar-Messkampagne erneuert, wobei sich die Abmessungen auf  $l_p = 4$  mm und  $r_p = 40 \mu\text{m}$  änderten. Die Referenzelektrode mit einem Durchmesser von 8 mm ist im Sondenkopf integriert. Um den Einfluss des Sondenkopfes auf die Randschicht um den Draht zu minimieren, trennt ein dünnes keramisches Rohr mit einer Länge von 5,5 mm und einem Durchmesser von 1 mm den Sondenkopf vom Draht. Zusätzlich ist die Vorderseite des Sondenkopfes mit einer keramischen Deckschicht versehen. Die Sonde ist mit einem passiven, resonanten HF-Kompensations-Schaltkreis ausgestattet [112]. Das floatende Referenzelektroden-Design ist dem APS-3-System ähnlich [113]. Die Strom-Spannungs-Charakteristik wird durch die Kontroll- und Messeinheit 'PlasmaMeter' [114, 115] aufgenommen. Mit Ausnahme der radialen und axialen Messungen befindet sich die Langmuir-Sonde während der Messung mit dieser in der axialen Mitte der Plasmakammer 20 mm oberhalb des Quarzhutes. Während Messungen mit dem Plasmamonitor oder der optischen Emissionsspektroskopie durchgeführt werden, wird die Sonde zurückgefahren. Die Sonde wird gereinigt, indem die Sonde vor der jeweiligen Messkampagne 10 s lang bei einer hohen negativen Spannung von -100 V gehalten wird. Es wird keine signifikante Änderung der gemessenen Langmuir-Sondenwerte bei gereinigter im Vergleich zur ungereinigten Sonde beobachtet.

### 2.1.6 Aufbau der optischen Emissionsspektroskopie

Die Gastemperatur und die Radikalteilchendichten werden mit der optischen Emissionsspektroskopie bestimmt. Das vom Plasma emittierte Licht durchquert ein BK7 Glasfenster, welches das Vakuum von Atmosphärendruck trennt, sowie eine Öffnung mit 1 mm Durchmesser. Eine plan-konvexe Linse fokussiert das Licht in ein Quarzfaserkabel. Dieses Licht wird von den angeregten Plasmaspezies radial circa 20 mm über dem Quarzhut sichtstrahlgemittelt in einem sich leicht aufweitenden Kegel mit ungefähr 10 mm Durchmesser in der Kammermitte emittiert.

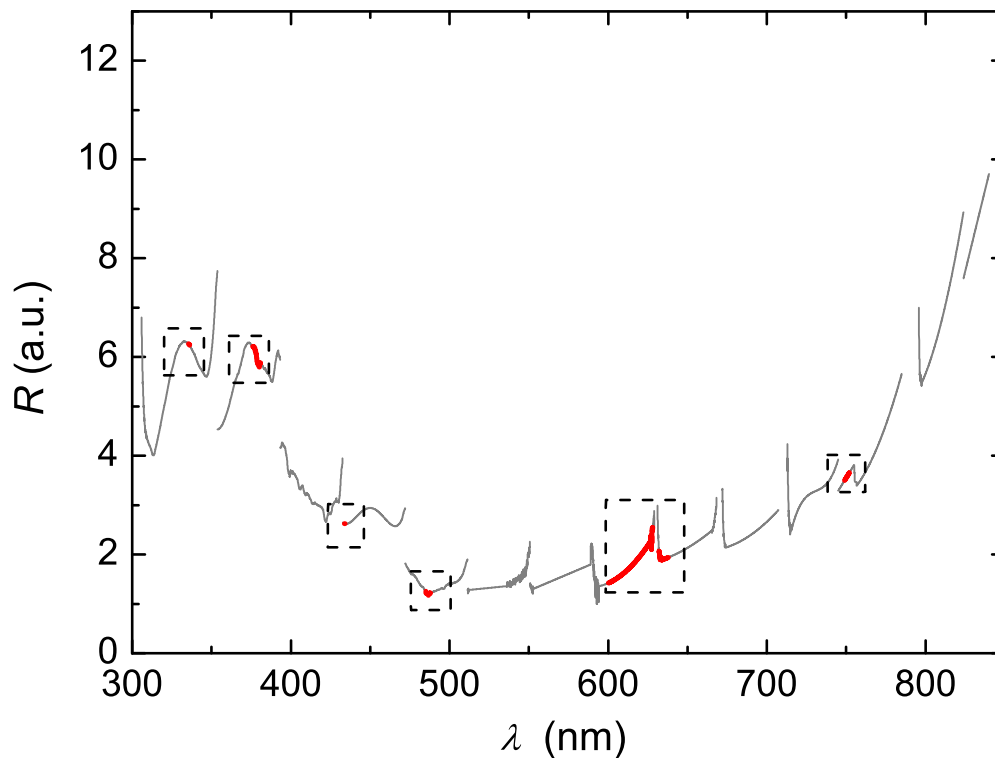


Abbildung 2.3: Sensitivitätskurve zur Relativkalibrierung  $R_{calib}(\lambda)$  (rote Kurvenabschnitte, welche zur besseren Sichtbarkeit mit Quadraten umrahmt sind) und zugrunde liegende Messkurve (in grau) als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$ .  $R_{calib}(\lambda)$  wurde mittels einer Lichtquelle erhalten, die aus einer Halogenlampe und einer  $D_2$  Bogenentladung besteht.

Der Integrationsbereich wird überprüft, indem ein Laser an das Spektrometerende des Quarzfaserkabels angeschlossen wird und der Laserstrahlfleck in der Plasmakammer beobachtet wird. Dieser Fleck, welcher sich auf der gegenüberliegenden Seite des Glasfensters befindet, ist ca. 5 cm groß. Das detektierte Licht stammt daher aus einem Raumkegel, dessen Spitze die Blende ist, dessen Grundfläche einen Durchmesser von ca. 5 cm hat und dessen Höhe der Durchmesser der Plasmakammer entspricht. Das detektierte Licht ist sichtstrahlungsgemittelt.

Das Quarzfaserkabel leitet das Licht in ein Czerny-Turner Spektrometer (Acton SpectraPro 275) mit einer Brennweite von 275 mm. Für die Breite des Eintrittsspalt werden  $40 \mu\text{m}$  eingestellt. Das Spektrometer ist mit 3 automatisch wechselbaren Gittern ausgestattet: 150, 600 und 1800 Linien pro mm. Die hier gezeigten Ergebnisse werden alle mit dem 1800 l/mm-Gitter ermittelt, welches eine gemessene Auflösung von 0,11 nm bei  $\lambda = 600 \text{ nm}$  besitzt. Das Licht wird durch ein CCD-Array detektiert (EEV 256x1024 OE CCD30, PIXIS, Princeton Instruments).

Das gemessene Signal  $D(\lambda)$  (in willkürlichen Einheiten) ergibt sich aus der emittierten Photonenzahl als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  im Zeitintervall  $t_{int}$ . Das Signal wird durch Multiplizieren mit der relativen Sensitivitätskurve (Relativkalibrierung)  $R_{calib}(\lambda)$  relativ quantifiziert.  $R_{calib}(\lambda)$  wird für den hier verwendeten experimentellen Aufbau mittels einer Lichtquelle ermittelt, die aus einer Halogenlampe und einer  $D_2$  Bogenentladung besteht.  $R_{calib}(\lambda)$  wird erhalten, indem die theoretische Emissivität der Kalibrierlampe durch das mit dem hier verwendeten Spektrometer gemessene Spektrum geteilt wird. Die Kalibrierung wird für den Wellenlängenbereich von 310 bis 840 nm durchgeführt. Mit dem verwendeten 1800 l/mm-Gitter sind die Einzelspektren ca. 40 nm breit. Der Bereich zwischen 310 bis 840 nm wird in 40 nm-Schritten

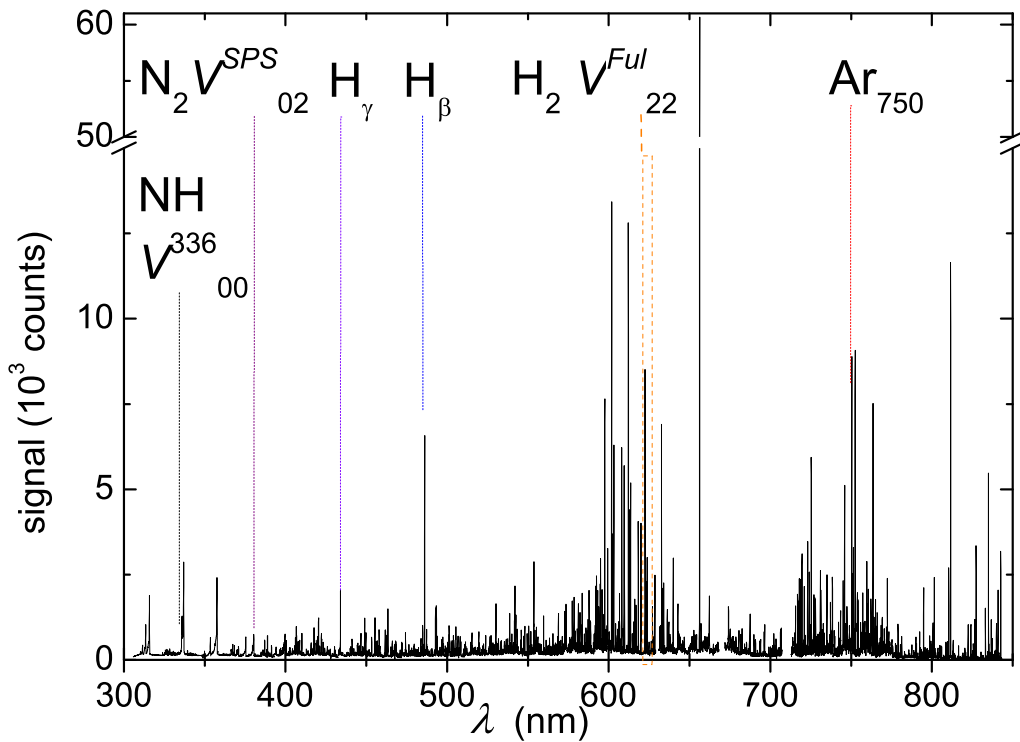


Abbildung 2.4: Spektrum eines H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasmas. Plasmaparameter:  $p = 1,5$  Pa,  $P = 200$  W,  $f_{N_2} = 3,4$  %,  $f_{Ar} = 1,5$  %. Die Integrationszeit betrug 3 s. In der Abbildung sind zusätzlich die Linien und Banden markiert, die für die vorliegende Arbeit von besonderer Relevanz sind. Diese Linien und Banden sind in vergrößerter Darstellung in Abb. 2.5 enthalten.

eingeteilt und jeweils aufgenommen.  $R_{calib}(\lambda)$  (rote Kurvenabschnitte) und die zugrunde liegende Messkurve (in grau) sind in Abb. 2.3 als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  dargestellt. Die zugrunde liegende Messkurve weist ein Minimum im Bereich von 500-600 nm auf. An den Rändern der 40 nm breiten Einzelspektren steigt diese Messkurve deutlich im Vergleich zu den Messpunkten bei den jeweiligen Zentralwellenlängen an.

Das Plasma kann als Lichtquelle einer gewissen Länge  $d_{plasma}$  betrachtet werden. Durch radial aufgelöste Langmuir-Sondenmessungen kann  $d_{plasma}$  auf 0,25 m abgeschätzt werden. Um die experimentelle Linienintensität  $\dot{N}^m$  (Index „m“: Messung) einer Emissionslinie bei einer Wellenlänge  $\lambda_0$  mit der Gesamtbreite  $\Delta\lambda$  zu ermitteln, wird das Integral berechnet:

$$\dot{N}^m \propto \frac{1}{t_{int} \cdot d_{plasma}} \int_{\lambda_0 - \Delta\lambda/2}^{\lambda_0 + \Delta\lambda/2} (D(\lambda) - D_{bg}(\lambda)) \cdot R_{calib}(\lambda) d\lambda, \quad (2.2)$$

mit dem Untergrundsignal  $D_{bg}$ , das vom Signal  $D$  abgezogen werden muss. Ein Spektrum des H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasmas ist in Abb. 2.4 für die Plasmaparameter  $p = 1,5$  Pa,  $P = 200$  W, einem N<sub>2</sub>-Anteil von 3,4 % und einem Ar-Anteil von 1,5 % dargestellt. Bei dieser geringen Beimischung von N<sub>2</sub> und Ar zum H<sub>2</sub>-Gas besteht das Spektrum im Wesentlichen aus H<sub>2</sub>- und H-Linien. Deutlich erkennbar ist die H $_{\alpha}$ -Linie bei 656,28 nm, welches die höchste Intensität aufweist. Der Bereich der Fulcherlinien des H<sub>2</sub>-Moleküls zwischen 600 und 640 nm ist zum Einen wegen der hohen Intensität und zum Anderen wegen des Linienreichtums deutlich zu erkennen. Die H $_{\beta}$ -Linie bei 486,12 nm ist deutlich erkennbar. Die N<sub>2</sub>-Banden des Zweiten positiven Systems zwischen 300 und 500 nm weisen eine deutlich geringere Intensität als die genannten Linien des

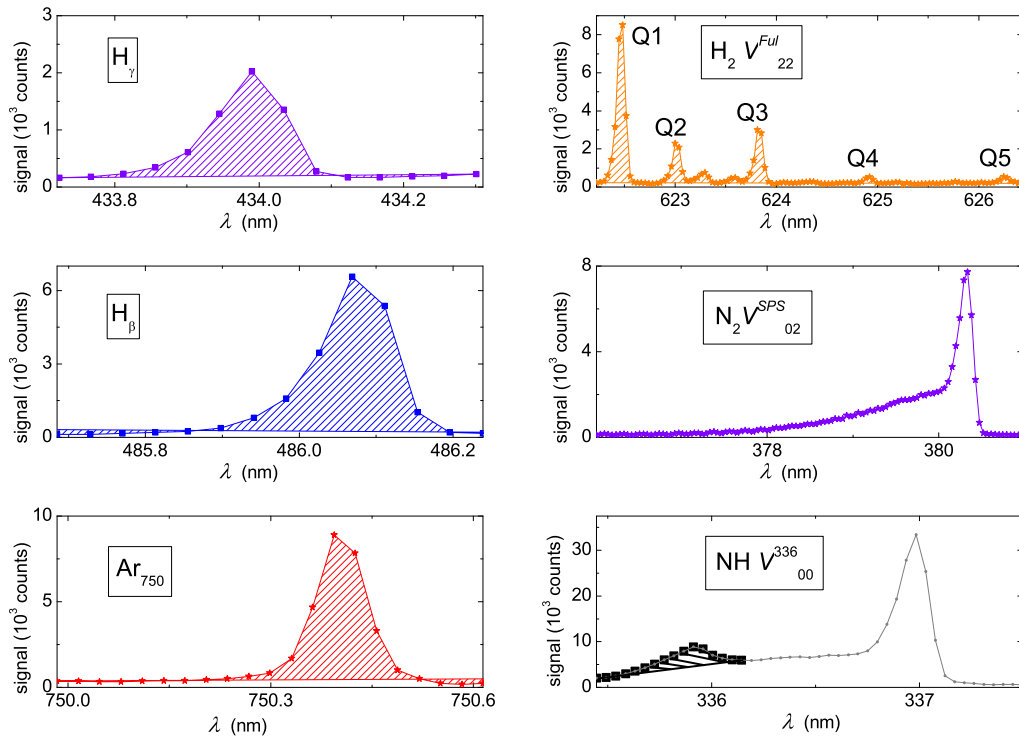


Abbildung 2.5: Untersuchte Linien und Banden aus Abb. 2.4 in vergrößerter Darstellung sowie deren Integrationsbereich  $\Delta\lambda$  (schraffiert):  $H_\gamma$  bei der theoretischen Wellenlänge von 434,05 nm,  $H_\beta$  bei der theoretischen Wellenlänge von 486,12 nm,  $Ar_{750}$  bei 750,39 nm, die ersten 5 Rotationslinien  $Q_1 - Q_5$  von  $V_{22}^{Ful}$  des  $H_2$ -Moleküls zwischen 622 und 627 nm, die  $N_2$  Bande  $V_{02}^{SPS}$  zwischen 376 und 381 nm und die NH Bande  $V_{00}^{336}$  zwischen 335 und 337 nm. Weitere Hinweise dazu, siehe Text.

Wasserstoffs auf. Für große Wellenlängen ( $\lambda > 700$  nm) stammen die Linien von atomarem Argon. Dabei sind die wichtigsten Vertreter die Linie  $Ar_{750}$  bei 750,39 nm und  $Ar_{811}$  bei 811,53 nm, deren Intensität im betrachteten Spektrum im Bereich der Fulcher-Intensitäten liegt.

In der Abb. 2.5 sind die Linien und Banden in vergrößerter Darstellung sowie deren Integrationsbereiche  $\Delta\lambda$  (siehe Gleichung 2.2) enthalten, die für die vorliegende Arbeit von besonderer Relevanz sind:  $H_\gamma$  (Übergang des Atomelektrons vom Energieniveau 5 auf das Energieniveau 2 des H-Atoms) bei der theoretischen Wellenlänge von 434,05 nm,  $H_\beta$  (Übergang des Atomelektrons vom Energieniveau 4 auf das Energieniveau 2 des H-Atoms) bei der theoretischen Wellenlänge von 486,12 nm,  $Ar_{750}$  bei 750,39 nm (Übergang des Valenzelektrons vom Energieniveau  $2p^1$  auf das Energieniveau  $1s^2$  des Ar-Atoms in Paschennotation), die NH-Bande des Übergangs  $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$  mit  $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$  bei 336 nm ( $V_{00}^{336}$ ), die  $N_2$  Bande  $V_{02}^{SPS}$  des Übergangs  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ,  $v' = 0 \rightarrow v'' = 2$  zwischen 376 und 381 nm und die ersten 5 Rotationslinien  $Q_1 - Q_5$  im Schwingungsband  $v' = 2 \rightarrow v'' = 2$  des Fulcher- $\alpha$  Übergangs  $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$  des  $H_2$ -Moleküls ( $V_{22}^{Ful}$ ) zwischen 622 und 627 nm. Die in der Abb. 2.5 vergrößerten Banden von  $N_2$  und NH wurden in einem  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma bei  $f_{N_2} = 56\%$  mit  $p = 1,5$  Pa und  $P = 200$  W aufgenommen, um ein genügend hohes und untergrundarmes Signal zur besseren Sichtbarkeit zu zeigen. Die ersten 5 Linien von  $V_{22}^{Ful}$  und die  $N_2$ -Bande  $V_{02}^{SPS}$  werden zur Bestimmung der Gastemperatur verwendet (siehe Abschnitt 2.3). Die Linien  $H_\beta$  und  $Ar_{750}$  sowie die Bande NH  $V_{00}^{336}$  werden zur Radikalteilchendichtebestimmung verwendet (siehe Abschnitt 2.4).

### 2.1.7 Afterglow-Messungen im gepulsten Plasma

Im Plasma-Afterglow werden mit der Ionisationsschwellenmassenspektrometrie (ITMS, siehe Abschnitt 2.7) relative Radikalteilchendichten gemessen. Afterglow ist der Plasmazustand unmittelbar nach Ausschalten des von außen angelegten elektromagnetischen Feldes. Im Afterglow ist die Produktionsreaktion der Radikalteilchen (Dissoziation durch Elektronenstoß) innerhalb von wenigen Mikrosekunden ausgeschaltet, da  $T_e$  auf dieser Zeitskala stark absinkt [116, 117]. Der Verlustprozess der Radikalteilchen ( $\approx 1$  ms) ist um Größenordnungen langsamer als das Abklingen von  $T_e$ . Im Afterglow finden somit nach einigen  $\mu$ s nur noch Verlustprozesse der Radikalteilchen statt. Mit der ITMS wird das Abklingverhalten der Radikalteilchen im Afterglow studiert. Bei der ITMS ist die Kathodenspannung sehr niedrig (siehe Abschnitt 2.7). Das hat ein niedriges Messsignal zur Folge, da in diesem Elektronenenergiebereich der Wirkungsquerschnitt gegen Null geht. Ziel ist es die Radikalteilchendichte im Afterglow, der nur einige Millisekunden anhält, zu messen. Um möglichst viele Messereignisse zu bekommen, wird ein sogenanntes gepulstes Plasma verwendet. Dabei wird das Plasma angeschaltet, ein Gleichgewichtszustand angestrebt, danach das Plasma ausgeschaltet und nach genügend langer Zeit im Afterglow diese Messung wiederholt. Ein gepulstes Plasma besteht aus einer Leistungs-an-Phase ( $P_{on}$ ) und einer Leistungs-aus-Phase ( $P_{off}$ ). Um eine ausreichende Signalthöhe und Zählstatistik zu erhalten, werden  $P_{on} + P_{off}$  mit der Cycle-Anzahl  $m_{cycle}$  wiederholt. Die Wiederholungsrate liegt je nach Messsignal zwischen  $10^3$  und  $10^6$ . Das bedeutet, dass die Messungen einen längeren Zeitraum in Anspruch nehmen (einige 10 Minuten bis hin zu mehreren Tagen).

Für das gepulste Plasma wird ein Pulsgeber verwendet, der zum Einen den HF-Generator ein- und ausschaltet und zum Anderen das Triggersignal zur Massenspektrometermessung gibt. Um mit dem Massenspektrometer zeitaufgelöst zu messen, wird nicht wie im ungepulsten (steady-state) Plasma mit der Zählinheit und der Software der Firma Pfeiffer Vacuum gearbeitet, sondern der Signalpuls des SEV direkt an eine Zählerkarte weitergegeben: die Multi-Channel-Scaler-Karte (MCS; 65536 Kanäle; Firma: Ortec). Die MCS-Karte sortiert diese Zählereignisse der Zeit nach in bis zu 65536 Kanäle ab dem Triggersignal ein. Die Zeitauflösung pro Kanal ist zwischen 100 ns und 1,3 s wählbar. Dadurch, dass mit der MCS eine beliebige Anzahl von Pulsen  $m_{cycle}$  aufsummiert werden kann, erlaubt sie bei geringen Signalintensitäten pro Puls trotzdem eine ausreichende Zählstatistik.

Das Ergebnis (= Signal) wird durch  $m_{cycle}$  und die Integrationszeit geteilt, um counts pro Sekunde (cps) zu erhalten.

## 2.2 Massenspektrometrische Bestimmung der Partialdrücke einer Gasmischung

Im Folgenden wird die Bestimmung der Zusammensetzung eines Gasgemisches beschrieben. Bei Messkampagnen, in denen das Mischungsverhältnis variiert wird, wird ein konstanter Gesamtdruck  $p$  sowie ein fester Leitwert des Drosselventils eingestellt.  $p$  wird am Kapazitätsmanometer nach Einlassen aller betrachteten Gasarten für eine vorgesehene Messkampagne vor Zündung des Plasmas abgelesen. Für die gewählte Drosselventilposition, die für Messkampagnen von Gasmischungsvariationen konstant bleibt, wird bei Einzelgaseinlass der maximale Gasfluss  $\Phi_{max,j}$  der Gasspezies  $j$  so gewählt, dass der Gesamtdruck erreicht wird. In der Mischung von zwei Gasen ( $j = 1$  und  $2$ ) wird der Gasfluss in Schritten von  $\Delta\Phi/\Phi_{max}$  variiert.

Untersuchungen mit einem Massenspektrometer ergeben, dass die Flussverhältnisse der Gase 1 und 2 nicht deren Partialdruckverhältnissen für die vorliegenden experimentellen Bedingungen entsprechen. In Ref. [107, 77] wird gezeigt, dass der gerichtete Strahlanteil des MBMS-Signals proportional zur Dichte in der Plasmakammer vor der MBMS-Kammer ist, solange Molekularströmung vorherrscht. Entmischung muss deshalb nicht berücksichtigt werden. Im Folgenden

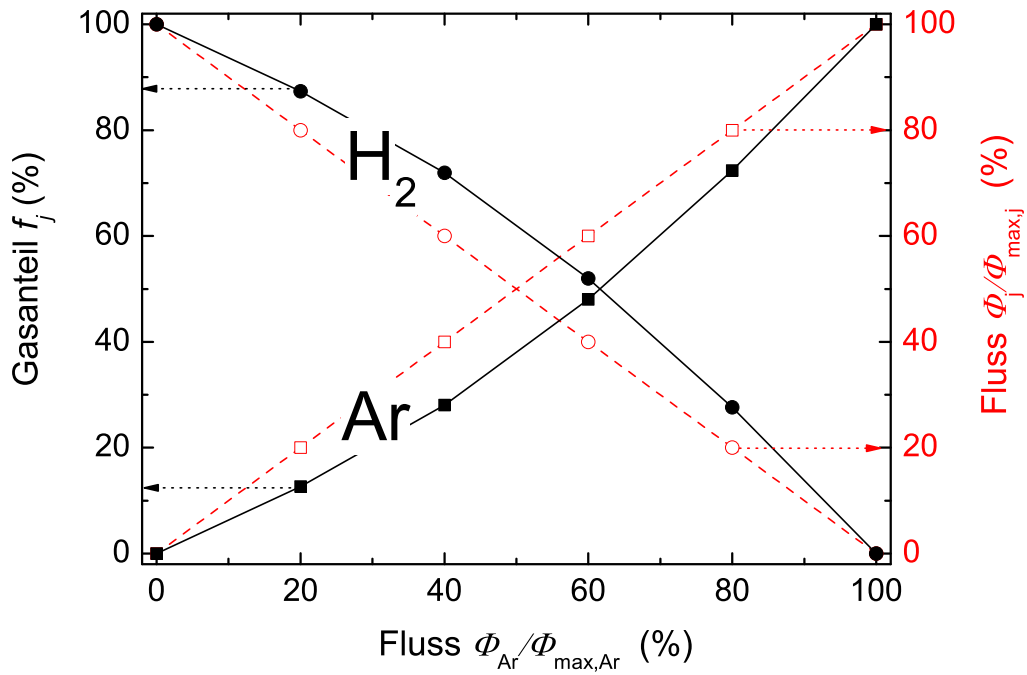


Abbildung 2.6: Die mit dem MBMS gemessenen Gasanteile  $f_j$  (linke Skala; durchgezogene Kurven) von  $j = H_2$  (Dreiecke) und Ar (Quadrate) sowie die eingelassenen relativen Gasflüsse  $\Phi_j/\Phi_{max,j}$  (rechte Skala; gestrichelte Kurven) als Funktion des eingelassenen Ar-Gasflusses  $\Phi_{Ar}/\Phi_{max,Ar}$ . Weitere Bedingungen in der Plasmakammer: Druck  $p = 1,0$  Pa und Butterflyposition 79,8 %.

wird ein Verfahren zur Bestimmung des Anteils  $f_j$  einer Gasspezies  $j$  am Gesamtdruck beschrieben. Ein bestimmter Fluss eines einzelnen Gases in die Plasmakammer entspricht bei einer festen Drosselventilposition einem bestimmten Druck in der Plasmakammer. Dieser Plasmakammerdruck entspricht wiederum dem Strahlanteil, der mit dem MBMS gemessen wird. Die MBMS-Strahlanteile der einzeln eingelassenen Gase werden gegen den Plasmakammerdruck kalibriert, welcher mit dem Kapazitätsmanometer gemessen wird. Die Kalibrierung des MBMS wird für den gesamten Druckbereich durchgeführt, welcher in den einzelnen Experimentserien verwendet wird. Das auf diese Weise kalibrierte MBMS wird in der Arbeit verwendet, um die Partialdrücke der Gasspezies im Gasgemisch zu messen. Die Abweichung der Partialdrücke  $p_j$  der Gasmischung von den Gasflussverhältnissen  $\Phi_j/\Phi_{max,j}$  ist auf die Pumpcharakteristik der Gasmischung im Knudsen-Strömungsbereich zurückzuführen, falls die Gasspezies deutlich unterschiedliche Massen besitzen. Ähnliche Beobachtung dazu gibt es von Poschenrieder [118]. Der Anteil  $f_j$  einer Gasspezies  $j$  an dem Gesamtdruck  $p = \sum_j p_j$  ist definiert mit:

$$f_j = \frac{p_j}{p} = \frac{p_j}{\sum_j p_j}. \quad (2.3)$$

Zur Veranschaulichung der Abweichung zwischen  $f_j$  und  $\Phi_j/\Phi_{max,j}$  sind für  $j = H_2$  und Ar Messergebnisse bei 1,0 Pa und einer Butterflyposition von 79,8 % in Abb. 2.6 dargestellt (siehe auch Abschnitt 4.1.1). Zu sehen ist darin, dass in der gewählten Auftragung mit  $\Phi_{Ar}/\Phi_{max,Ar}$  als x-Achse  $\Phi_j/\Phi_{max,j}$  für  $j = H_2$  und Ar eine lineare Abhängigkeit aufweisen,  $f_j$  aber nichtlinear mit  $\Phi_{Ar}/\Phi_{max,Ar}$  zusammenhängt. Bei einem festen  $\Phi_{Ar}/\Phi_{max,Ar}$  ist der Ar-Anteil tatsächlich geringer und der  $H_2$ -Anteil höher als es die Flussverhältnisse erwarten lassen würden. Dies

wird dem Pumpverhalten des Gasgemischs zugeschrieben, welcher im Knudsenströmungsbereich auftritt: Wenn ein Gas bestehend aus Teilchen mit hoher Masse (hier Ar mit 40 amu) in einem Gas bestehend aus Teilchen mit geringer Masse (hier H<sub>2</sub> mit Masse  $M = 2$  amu) gemischt ist, beschleunigen die leichten und somit schnellen Teilchen die schweren, langsameren Teilchen, sodass die schweren Teilchen besser abgepumpt werden [118]. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, dass weniger Ar und mehr H<sub>2</sub> in der Plasmakammer verbleibt, sodass sich  $p_j$  entsprechend ändert.

Die Partialdrücke sind wichtige Eingangsparameter in die Modellrechnung. Die Modellrechnung berechnet Dichten, welche während des Plasmabetriebes vorhanden sind. Daher ist es entscheidend, die Partialdrücke während des Plasmabetriebes zu kennen. Die Partialdrücke werden mit dem MBMS während des Plasmabetriebes bestimmt. Für das H<sub>2</sub>-Ar-Plasma zeigte sich, dass es keinen merklichen Unterschied zwischen Plasmabetrieb  $P_{on}$  und Nicht-Plasmabetrieb  $P_{off}$  gibt. Im Gegensatz dazu gibt es im H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma einen merklichen Unterschied, da durch das Plasma NH<sub>3</sub> im erheblichen Maß ( $f_{NH_3}$  im 10-Prozent-Bereich) produziert wird (siehe Abschnitt 4.2.1).

## 2.3 Gastemperatur

Im Allgemeinen wird aus dem gemessenen Partialdruck  $p_j$  der stabilen Spezies  $j$  über die ideale Gasgleichung:

$$p_j = n_j k_B T_g \quad (2.4)$$

( $k_B$  - Boltzmannkonstante) die Dichte  $n_j$  der Spezies  $j$  berechnet. Daher ist die Gastemperatur  $T_g$  von fundamentaler Bedeutung für die Dichtecharakterisierung eines Plasmas.  $T_g$  wird in der vorliegenden Arbeit aus der Rotationstemperatur  $T_{rot}^M$  von Molekülen  $M$  bestimmt. Das zu untersuchende Plasma besteht vorwiegend aus H<sub>2</sub>-Gas. Daher wird eine Methode angewandt, mit der die Rotationstemperatur  $T_{rot}^{H_2}$  von H<sub>2</sub> bestimmt werden kann. Diese Methode wird im ersten folgenden Unterabschnitt (Abschnitt 2.3.1) vorgestellt. Weiterhin werden H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Plasmen untersucht. Hier kann die gängige Methode der Bestimmung von  $T_{rot}^{N_2}$  von N<sub>2</sub> angewandt und mit der erstgenannten Methode verglichen werden. Die Methode zur Bestimmung von  $T_{rot}^{N_2}$  wird im zweiten Unterkapitel (Abschnitt 2.3.2) vorgestellt.

### 2.3.1 Rotationstemperatur von H<sub>2</sub>

Die Gastemperatur  $T_g$  in einem H<sub>2</sub>-Plasma wird aus der Rotationstemperatur  $T_{rot}^{H_2}$  des H<sub>2</sub>-Moleküls bestimmt. Diese wird aus der relativen Linienintensitätsverteilung der ersten 5 Rotationslinien  $Q_1 - Q_5$  im Schwingungsband  $v' = v'' = 2$  des Fulcher- $\alpha$ -Übergangs  $d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g^+$ , im Folgenden mit  $V_{22}^{Ful}$  abgekürzt, berechnet. Um die Gastemperatur mit der Besetzung des elektronischen Zustands  $d^3\Pi_u$  in Beziehung zu setzen, müssen einige Annahmen gemacht und diskutiert werden. Für den oberen Zustand wird angenommen, dass dieser nur durch direkte Elektronenstoßanregung aus dem elektronischen Grundzustand  $X^1\Sigma_g^+$  mit  $v = 0$  besetzt wird, welche nicht die Rotationsverteilungsbesetzung ändert. Diese Bedingung ist in Niederdruckentladungen erfüllt [119, 120]. Die Rotationsbesetzung des Grundzustandes wird aufgrund von Stößen mit anderen Teilchen als thermisch besetzt angenommen.

Fantz [121] verglich in einem H<sub>2</sub>-He-Mikrowellenplasma unter Zugabe einer geringen Menge von N<sub>2</sub> im Druckbereich zwischen 10 und 100 Pa die experimentell ermittelte Rotationstemperatur des hier betrachteten Fulcher- $\alpha$  Übergangs mit der Rotationstemperatur aus dem Übergang  $C^3\Pi_u(v' = 0) \rightarrow B^3\Pi_g(v'' = 2)$  des molekularen Stickstoffs. Es wurde gezeigt, dass die N<sub>2</sub> Rotationstemperatur des  $C^3\Pi_u$  Zustands der Gastemperatur entspricht [122, 123] (siehe auch Abschnitt 2.3.2). Das Ergebnis in Fantz [121] ist, dass die Temperatur im Schwingungsband  $V_{22}^{Ful}$  des Fulcher- $\alpha$  Übergangs mit der Rotationstemperatur vom Stickstoff am besten übereinstimmt

(siehe dazu auch Ergebnis in Abschnitt 4.2.3). Untersuchungen zusätzlicher Schwingungssysteme  $V_{00}^{Ful}$ ,  $V_{11}^{Ful}$  und  $V_{33}^{Ful}$  zeigten, dass das  $V_{33}^{Ful}$ -System eine ähnliche, aber geringfügig geringere Rotationstemperatur ergibt während die anderen zwei Systeme deutlich höhere Temperaturen ergaben. Die beobachteten Unterschiede sinken mit fallendem Gasdruck. Auf Grundlage dieser Diskussion wird die Rotationstemperatur des Fulcher- $\alpha$   $V_{22}^{Ful}$  Übergangs als eine Abschätzung der Gastemperatur verwendet.

Im Folgenden wird eine kurze Beschreibung zur Bestimmung von  $T_{rot}^{H_2}$  basierend auf [119, 120] gegeben. Im Allgemeinen ist die Linienintensität  $\dot{N}_{p''v''J''}^{p'v'J'}$  eines Übergangs das Produkt aus Besetzungsdichte  $n^{p'v'J'}$  des oberen Zustands und der Übergangswahrscheinlichkeit  $A_{p''v''J''}^{p'v'J'}$ . Innerhalb eines Schwingungsübergangs  $v' \rightarrow v''$  eines elektronischen Übergangs vom oberen Zustand  $p'$  (in diesem Fall  $d^3\Pi_u$ ) in den unteren Zustand  $p''$  (in diesem Fall  $a^3\Sigma_g^+$ ) sind die einzigen Größen, die von der Quantenzahl des oberen Zustands  $J'$  abhängen, das statistische Gewicht  $\gamma_{J'}$ , der Hönl-London Faktor  $S_{J'}$ , die Wellenlänge  $\lambda_{p''v''J''}^{p'v'J'}$  und die Rotationsenergie  $E_{J'}$ . Die Linienintensität ist daher proportional zu:

$$\dot{N}_{p''v''J''}^{p'v'J'} \propto (\lambda_{p''v''J''}^{p'v'J'})^{-3} \cdot \gamma_{J'} S_{J'} \cdot \exp\left(-\frac{E_{J'}}{k_B T_{rot}^{v'=2}(d^3 \Pi_u)}\right). \quad (2.5)$$

Hierbei ist die Energie  $E_{J'}$  bezogen auf den Zustand  $J' = 1$  und aus [124] entnommen. In Tabelle 2.1 sind die verwendeten Werte für  $E_{J'}$ ,  $S_{J'}$  and  $\gamma_{J'}$  zusammengefasst. Nach Logarithmieren der Gleichung 2.5 ergibt dies:

$$\ln\left(\frac{\dot{N}_{p''v''J''}^{p'v'J'} (\lambda_{p''v''J''}^{p'v'J'})^3}{\gamma_{J'} S_{J'}}\right) = -\frac{\Delta E_{J'}}{k_B T_{rot}^{v'=2}(d^3 \Pi_u)} + \text{const.} \quad (2.6)$$

Das Auftragen der linken Seite der Gleichung 2.6 als Funktion der Rotationsenergie-differenz  $\Delta E_{J'} = E_{J'} - E_{J'=1}$  im oberen angeregten elektrischen Zustand  $d^3\Pi_u$  des Schwingungszustands  $v' = 2$  ergibt eine Gerade, falls die Rotationszustände thermisch besetzt sind. Der Kehrwert des Anstiegs dieser Linie entspricht der Rotationstemperatur des angeregten Zustands  $T_{rot}^{v'=2}(d^3 \Pi_u)$ . Die Rotationsbesetzungsverteilung des Grundzustands steht mit der Rotationsbesetzungsverteilung des Zustandes  $d^3 \Pi_u$  in folgendem Zusammenhang [119]:

$$T_{rot}^{v=0}(X^1\Sigma_g^+) = \frac{B_{v=0}(X^1\Sigma_g^+)}{B_{v'=2}(d^3 \Pi_u)} T_{rot}^{v'=2}(d^3 \Pi_u). \quad (2.7)$$

Dabei sind  $B_{v=0}(X^1\Sigma_g^+)$  und  $B_{v'=2}(d^3\Pi_u)$  die Rotationskonstanten des niedrigsten Schwingungszustands des Grundzustands bzw. vom Schwingungszustand  $v' = 2$  des angeregten Zustands  $d^3\Pi_u$ . In der vorliegenden Arbeit wird ein  $B_{v=0}(X^1\Sigma_g^+)/B_{v'=2}(d^3 \Pi_u)$  von 2,24 verwendet [125].

Leider treten im  $H_2$ -Plasma bei Ar-Beimischung zusätzliche Linien um  $Q_4$  herum auf, die zum Teil mit  $Q_4$  überlappen, sodass  $Q_4$  nicht ausgewertet werden kann. Hinzu kommt, dass die Linie  $Q_5$  auch in reinem  $H_2$  dazu tendiert von der oben erwähnten Geraden abzuweichen, wie in [120] gezeigt. Daher werden nur die ersten drei Linien  $Q_1$  bis  $Q_3$  zur Bestimmung von  $T_{rot}^{H_2}$  herangezogen.

### 2.3.2 Rotationstemperatur von $N_2$

Eine häufig verwendete Methode zur Bestimmung der Gastemperatur ist die Messung der Rotationstemperatur des angeregten Molekülzustandes  $N_2 C^3\Pi_u$  [113, 121, 123, 122, 126, 127]. Im Folgenden wird der Zusammenhang zwischen  $T_{rot}^{N_2}$  und  $T_g$ , sowie die Ermittlung von  $T_{rot}^{N_2}$  aus der Linienintensität des Rotationsspektrums erläutert. Stöße mit Gasmolekülen bestimmen die Translationsenergie eines  $N_2$ -Moleküls. Es findet eine schnelle Thermalisierung zwischen Translation und Rotation statt, so dass  $T_{rot}^{N_2} \approx T_g$  [123, 122, 126, 128]. Durch Elektronenstoßanregung



Linien	$J'$	$\Delta E^{J'}$ (cm <sup>-1</sup> )	$S^{J'}$	$\gamma^{J'}$	$\lambda$ (nm)
Q <sub>1</sub>	1	0	0,75	3	622,48
Q <sub>2</sub>	2	117,77	1,25	1	623,03
Q <sub>3</sub>	3	293,27	1,75	3	623,84
Q <sub>4</sub>	4	525,13	2,25	1	624,92
Q <sub>5</sub>	5	811,57	2,75	3	626,25

Tabelle 2.1: Rotationsparameter der Linien Q1 - Q5 des Schwingungsbands  $v' = v'' = 2$  des Zustands  $d^3\Pi_u$  in H<sub>2</sub>. Werte aus [120, 124].

$p$	$B_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	$D_e$ (cm <sup>-1</sup> )
$X^1\Sigma_g^+$	1,998	0,0173	0,00000573
$B^3\Pi_g$	1,63772	0,01816	0,00000584
$C^3\Pi_u$	1,82677	0,024	0,00000511

Tabelle 2.2: Verwendete molekülspezifische Parameter von N<sub>2</sub> für verschiedene elektronische Zustände  $p$  (Quelle: [130]).

des Grundzustandes wird die Rotationsbesetzungsverteilung direkt in den angeregten Zustand abgebildet, da das Elektron zu leicht ist, um den Rotationsdrehimpuls zu ändern. Eine detailliertere Diskussion über die Bedingungen dieser Methode kann bei Biloiu et al. [128] gefunden werden.

Der hier beobachtete Übergang des N<sub>2</sub>-Spektrums ist der des zweiten positiven Systems (SPS), d.h. der elektronische Übergang von  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ . Von diesem wird der etablierte vibratorische Übergang  $v' = 0 \rightarrow v'' = 2$  betrachtet [123, 122], welcher im Folgenden mit  $V_{02}^{SPS}$  abgekürzt wird. Die Linienintensität  $\dot{N}_{p''v''J''}^{p'v'J'}$  in der Einheit Photonen pro (m<sup>3</sup>s) ist das Produkt aus der Übergangswahrscheinlichkeit  $A_{p''v''J''}^{p'v'J'}$  vom Zustand  $p'v'J'$  in den Zustand  $p''v''J''$  und der Besetzungsdichte  $n^{p'v'J'}$  des Zustandes  $p'v'J'$ . In einem vibratorischen Übergang eines elektronischen Übergangs unterscheiden sich die Linienintensitäten  $\dot{N}_{J''}^{J'}$  der Rotationsbanden des betrachteten Übergangs nur durch folgende Größen [122, 127, 129]:

$$\dot{N}_{p''v''J''}^{p'v'J'} \propto (\lambda_{p''v''J''}^{p'v'J'})^{-3} \cdot S_{J''}^{J'} \cdot \exp\left(-\frac{E_{rot}^{J'}}{k_B T_{rot}^{v'}(C^3\Pi_u)}\right) \equiv \dot{N}_{J''}^{J'}. \quad (2.8)$$

Hierbei bedeuten:  $\lambda_{p''v''J''}^{p'v'J'}$  - Wellenlänge des Übergangs,  $E_{rot}^{J'}$  - Rotationsenergie,  $T_{rot}$  - Rotationstemperatur,  $S_{J''}^{J'}$  - Hönl-London Faktor. Die Rotationsenergie wird folgendermaßen ausgedrückt:

$$E_{rot}^J = B_v J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2, \quad (2.9)$$

wobei

$$B_v = B_e - \alpha(v+1/2) \quad (2.10)$$

ist.  $B_e$ ,  $\alpha$  und  $D_e$  sind molekulare Konstanten der einzelnen elektronischen Zustände, deren verwendete Werte in Tabelle 2.2 zu finden sind.

Die Kopplung der Rotation und Elektronenbewegung folgt für den betrachteten Übergang nach dem Hundschen Fall a [131]. Die Hönl-London Faktoren sind aus [127] entnommen und werden wie folgt ausgedrückt:

$$S_{J''}^{J'+1} = 6(J+1) - 10/(J+1) \quad (2.11)$$

$$S_{J''}^J = 10/J + 10/(J+1) \quad (2.12)$$

$$S_{J''}^{J-1} = 6J - 10/J. \quad (2.13)$$

In Gleichung 2.8 ist erkennbar, dass  $\dot{N}_{J''}^J$  mit Ausnahme von molekülspezifischen Konstanten nur von  $T_{rot}^{N_2}$  abhängt. Daher kann ein Spektrum berechnet werden, das über die Variation von  $T_{rot}^{N_2}$  an das gemessene Spektrum angepasst wird. Die gemessene Linienintensität  $\dot{N}^m$  weist eine Messgeräte bedingte Linienverbreiterung auf. Im Folgenden wird eine Methode basierend auf Biloiu et al. [128] beschrieben, die diese Linienverbreiterung berücksichtigt. Jede einzelne berechnete Linie  $\dot{N}_{J''}^J$  wird dabei mit einer Apparatefunktion  $f$  multipliziert. Zur Verbreiterung wird eine Gaußfunktion verwendet:

$$f(w, \lambda_x, \lambda_{0,J,\Delta J}) = \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} \exp\left[-\frac{4 \ln 2}{w^2} (\lambda_x - \lambda_0)^2\right] \quad (2.14)$$

Hierbei sind  $\lambda_0$  die theoretische Wellenlängenposition der betrachteten Rotationslinie und  $\lambda_x$  die Wellenlänge, auf der im Spektrometer gemessen wird.  $w$  ist die Linienbreite (full width at half maximum - FWHM). Berechnet werden die Intensitäten des P, Q und R-Zweiges für die Quantenzahlen  $J = 0 - 70$ . Um die berechneten Intensitäten  $\dot{N}_x^c$  mit den gemessenen Intensitäten  $\dot{N}_x^m$  vergleichen zu können, werden alle Beiträge der einzelnen Intensitäten auf einer Wellenlänge  $\lambda_x$  betrachtet:

$$\dot{N}_x^c = \sum_{P,Q,R} \sum_{J=1'}^{70} f(w, \lambda_x, \lambda_{0,J''}^{J'}) \cdot \dot{N}_{J''}^{J'}(\lambda_{0,J''}^{J'} T_{rot}^{N_2}). \quad (2.15)$$

$\lambda_x$  wird von der Spektrometermessung vorgegeben. Das berechnete und gemessene Spektrum werden auf die jeweilige Maximalintensität  $\dot{N}_{max}$  normiert. Bei dem experimentellen Spektrum wird die Wellenlängenskala verschoben, sodass die Maxima von berechnetem und gemessenem Spektrum übereinstimmen. Die auf ihre jeweiligen Maxima normierten Spektren werden verglichen und das  $\chi^2$  berechnet:

$$\chi^2 = \sum_{x=1}^Z \left[ \frac{\dot{N}_x^m / \dot{N}_{max}^m - \dot{N}_x^c / \dot{N}_{max}^c (T_{rot}^{N_2}, w)}{\Delta(\dot{N}_x^m / \dot{N}_{max}^m)} \right]^2 \quad (2.16)$$

mit  $\dot{N}_x^m / \dot{N}_{max}^m$  - relative Linienintensität des gemessenen Spektrums,  $\Delta(\dot{N}_x^m / \dot{N}_{max}^m)$  - dazugehöriger Fehler des gemessenen Spektrums ( $\Delta(\dot{N}_x^m / \dot{N}_{max}^m) / (\dot{N}_x^m / \dot{N}_{max}^m) = 5\%$ ),  $\dot{N}_x^c / \dot{N}_{max}^c$  - relative Linienintensität des berechneten Spektrums,  $x$  - Index der eingestellten Wellenlänge im Spektrometer,  $Z$  - Anzahl der betrachteten Wellenlängenintervalle des gemessenen Spektrums. Die Rotationstemperatur des gemessenen Spektrums wird ermittelt, indem  $\chi^2$  durch Variation von  $T_{rot}^{N_2}$  und  $w$  in Gleichung 2.16 minimiert wird. Betrachtet wird für den vibratorischen Übergang  $v' = 0 \rightarrow v'' = 2$  der Wellenlängenbereich zwischen 377,24 nm und 380,75 nm mit  $Z = 78$ . Für die Berechnung des Spektrums ist die Rotationstemperatur im angeregten Zustand  $T_{rot}^{v'}(C^3\Pi_u)$  entscheidend (siehe auch Gleichung 2.8). Für die Prozesse im Plasma ist jedoch die Rotationstemperatur im Grundzustand maßgebend. Daher wird analog zu Gleichung 2.7 umgerechnet:

$$T_{rot}^{v=0}(X^1\Sigma_g^+) = \frac{B_{v=0}(X^1\Sigma_g^+)}{B_{v'=0}(C^3\Pi_u)} T_{rot}^{v'=0}(C^3\Pi_u). \quad (2.17)$$

Dabei sind  $B_{v=0}(X^1\Sigma_g^+)$  und  $B_{v'=0}(C^3\Pi_u)$  die Rotationskonstanten des niedrigsten Schwingungszustands des Grundzustands bzw. von  $V_{02}^{SPS}$ . In der vorliegenden Arbeit wird ein  $B_{v=0}(X^1\Sigma_g^+) / B_{v'=0}(C^3\Pi_u)$  von 1,10 verwendet, welches aus Daten von Ref. [130] berechnet wird. In dieser Arbeit wird immer  $T_{rot}^{N_2}$  für den Grundzustand von  $N_2$  angegeben.

Der Fehler der Rotationstemperatur  $\Delta T_{rot}^{N_2}$  beträgt 30 K (siehe Ref. [113, 123]).

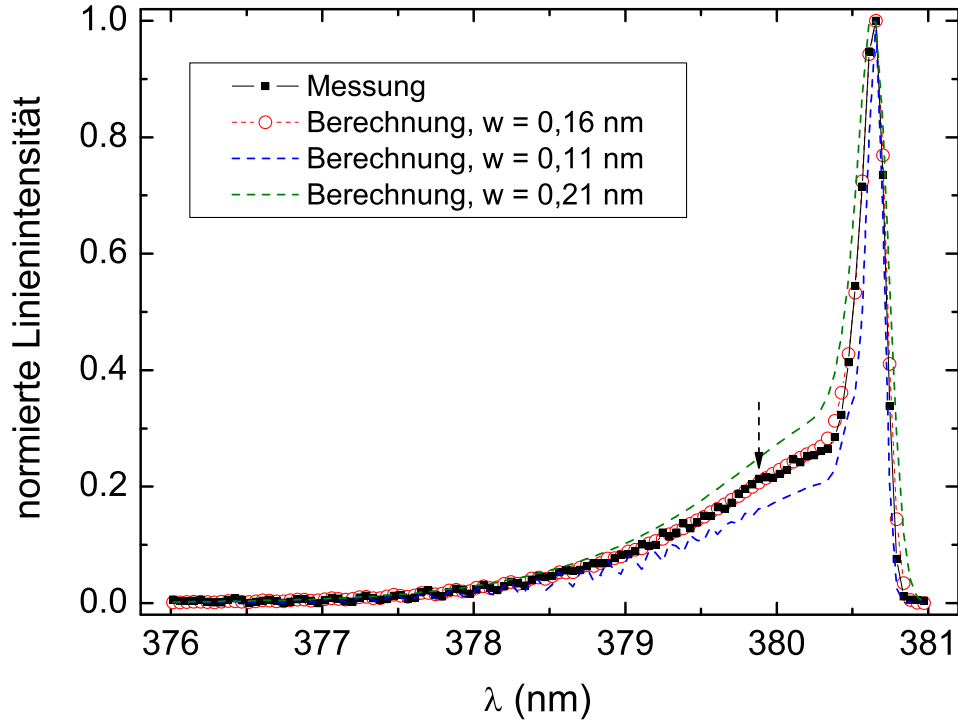


Abbildung 2.7: Vergleich zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum des Übergangs  $v' = 0 \rightarrow v'' = 2$  des zweiten positiven Systems ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ) von  $N_2$ . Die eingestellten Plasmaparameter sind  $p = 1,5$  Pa,  $P = 200$  W und  $f_{N_2} = 56$  %. Die Parameter der Simulation betragen  $w = 0,16$  nm und  $T_{rot}^{N_2} = 480$  K, für die  $\chi^2$  minimal ist. Zusätzlich sind berechnete Spektren für Linienbreiten von  $w = 0,11$  nm und  $w = 0,19$  nm eingezeichnet ( $T_{rot}^{N_2} = 480$  K).

### 2.3.3 Berechnetes und gemessenes Spektrum von $N_2$ ( $V_{02}^{SPS}$ )

In Abb. 2.7 sind ein gemessenes Spektrum mit dem dazugehörigen berechneten Spektrum für  $V_{02}^{SPS}$  von  $N_2$  gezeigt. Die Messung erfolgt im  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma bei  $f_{N_2} = 56$  %,  $p = 1,5$  Pa und  $P = 200$  W. Mit der in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Methode, bei der ein  $\chi^2$  unter Variation von  $T_{rot}^{N_2}$  und  $w$  minimiert wird, werden ein  $T_{rot}^{N_2}$  von 480 K und ein  $w$  von 0,16 nm ermittelt ( $\chi_{min}^2 = 9,2 \cdot 10^{-7}$ ). Übereinstimmend mit dem gemessenen Spektrum sind die Lage des Maximums bei  $\lambda < 380,66$  nm sowie die gleiche Höhe des Knicks bei  $\lambda = 380,4$  nm. Weiterhin liegen die berechneten Intensitäten in der rechten Flanke des Maximums bei  $380,66 < \lambda < 380,88$  nm in der Nähe der gemessenen Intensitäten. Diese näherungsweise Übereinstimmung ist für größere und kleinere Werte von  $w$  nicht der Fall. Auch die Form des Ausläufers im Wellenlängenbereich von  $\lambda < 380,35$  nm beschreibt die gemessenen Intensitäten gut.

Um zu sehen, ob das somit ermittelte  $w$  sinnvoll für das verwendete Spektrometer ist, wird die Linienbreite mit einer anderen Methode bestimmt. In Biloiu et al. [128] wird dazu die atomare Ar I Linie bei 415,86 nm vermessen. Basierend auf dieser Methode wird in der vorliegenden Arbeit ein  $w$  von  $0,11 \pm 0,01$  nm bestimmt. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung, aber deutlich unterhalb des Wertes, der über die  $\chi^2$ -Minimierung erhalten wird.

Es werden Spektren mit einem kleineren und mit einem größeren Wert von  $w$  berechnet, um die Kurvenform des berechneten Spektrums zu analysieren. Diese Kurven sind auch in Abb. 2.7

dargestellt. Für ein  $w$  von 0,11 nm weist der Ausläufer bei  $\lambda < 380,35$  nm eine alternierende Struktur zwischen  $377,0 \lesssim \lambda \lesssim 379,5$  nm, d.h. bei hohem  $J$ , auf. Diese alternierende Struktur wird jedoch mit dem verwendeten Spektrometer nicht beobachtet. Dies schließt auf eine tatsächlich geringere Auflösung des Spektrometers. Für  $w = 0,21$  nm weichen im Bereich von  $379,0 \lesssim \lambda \lesssim 380,5$  nm die Kurvenform zwischen dem experimentellen und dem berechneten Spektrum voneinander ab. Eine Abweichung von  $w = 0,16$  nm um 0,05 nm führt daher zu einer Abweichung der Kurvenform und somit zu einem höheren  $\chi^2$ . Es wird daher geschlussfolgert, dass das durch das  $\chi^2$  minimierte  $w = 0,16$  nm die tatsächliche Spektrometerrauflösung ist.

In Abb. 2.7 ist ein Spektrum der  $N_2$ -Bande  $V_{02}^{SPS}$  in einem  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma bei  $f_{N_2} = 56$  % gemessen. Im beobachteten Spektrum beginnen bei  $\lambda \approx 379,8$  nm zusätzliche Linien aufzutreten, die nicht zu der Bande  $V_{02}^{SPS}$  gehören. Bei hohem  $N_2$ -Anteil ist dieser Beitrag vernachlässigbar (siehe Pfeil in Abb. 2.7). Für sinkendes  $f_{N_2}$  nimmt der Beitrag der zusätzlichen Linien zu, so dass für  $f_{N_2} < 10$  % es nicht mehr möglich ist, ein berechnetes an ein gemessenes Spektrum anzupassen.  $T_{rot}^{N_2}$  wird daher nur für die Plasmabedingungen  $f_{N_2} = \{20 \%, 36 \%, 56 \%\}$  sowie für ein reines  $N_2$  Plasma bei  $p = 1,5$  Pa und  $P = 200$  W bestimmt.

## 2.4 Optische Aktinometrie

Die Radikalteilchendichte von H wird in der vorliegenden Arbeit mit der optischen Emissionsspektroskopie ermittelt. Bei der optischen Aktinometrie wird üblicherweise ein Edelgas bekannter Konzentration in das Plasma eingelassen, um die unbekannt Konzentration der molekularen oder Radikalteilchenspezies bestimmen zu können [68]. Das emittierte Licht zweier benachbarter Emissionslinien, die des Aktinometers—das eingelassene Edelgas—und die der Radikalteilchenspezies unbekannter Teilchendichte, werden gemessen. Die Dichte der Radikalteilchenspezies kann aus dem Linienverhältnis, der bekannten Konzentration des Aktinometers und einer Konstanten berechnet werden. Diese Konstante beinhaltet die dazugehörigen Ratenkoeffizienten für direkte Elektronenstoßanregung. Zwei Bedingungen müssen zur erfolgreichen Anwendung der Aktinometrie erfüllt werden: Zum Einen wird der angeregte Zustand überwiegend durch Elektronenstoßanregung aus dem Grundzustand besetzt. Zum Anderen wird der angeregte Zustand dominant über spontane Emission abgeregt. Die Anregungsenergie der beiden verwendeten Linien sollte ähnlich sein, um Unwägbarkeiten durch die Bestimmung der EEDF bzw.  $T_e$  zu minimieren. In dieser Arbeit wird die optische Aktinometrie dafür verwendet die Dichte des atomaren Wasserstoffs in einem  $H_2$ -Ar- und  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Mischplasma zu bestimmen. Es ist daher nicht nötig ein Aktinomer zusätzlich einzulassen, da in der Gasmischung schon Ar mit bekannter Konzentration  $f_{Ar}$  enthalten ist.

Die Grundlage für die hier verwendete Methode der Aktinometrie bildet das Modell des Koronagleichgewichts [78]. Im Gleichgewicht entspricht die Elektronenstoßanregungsrate der Abregungsrate durch spontane Emission in energetisch niedrigere Atomzustände:

$$n_1 \cdot n_e \cdot K_{1 \rightarrow i} = n_i \cdot \sum_{l < i} A_l^i. \quad (2.18)$$

Hierbei ist  $n_1$  die Dichte des Atoms im Grundzustand,  $n_e$  die Elektronentemperatur und  $K_{1 \rightarrow i}$  der Ratenkoeffizient für inelastischen Elektronenstoß, bei dem das Atom vom Grundzustand 1 in den oberen Zustand  $i$  angeregt wird.  $A_l^i$  ist die Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission vom Zustand  $i$  in niedrigere Zustände  $l$ , wobei Licht der Wellenlänge  $\lambda_l^i$  emittiert wird. Die Linienintensität  $\dot{N}_j^i$  ist die Anzahl emittierter Photonen einer gewissen Wellenlänge  $\lambda_j^i$  aus dem Übergang  $i \rightarrow j$  mit  $i > j$ , die pro Volumen und Zeit in den gesamten Raum ausgestrahlt wird:

$$\dot{N}_j^i = n_i \cdot A_j^i. \quad (2.19)$$

Der Zustand  $i$  ist mit der Dichte  $n_i$  bevölkert. Mit den Gleichungen 2.18 und 2.19 erhält man:

$$\dot{N}_j^i = \frac{n_1 \cdot n_e \cdot K_{1 \rightarrow i} \cdot A_j^i}{\sum_{l < i} A_l^i} = n_1 \cdot n_e \cdot K_{1 \rightarrow i}^{eff} \quad (2.20)$$

wobei  $K_{1 \rightarrow i}^{eff}$  der effektive Ratenkoeffizient ist. Der Ratenkoeffizient  $K_{1 \rightarrow i}$  wird aus  $K_{1 \rightarrow i} = \langle \sigma_{1 \rightarrow i} v_e \rangle$  bestimmt, wobei  $\sigma_{1 \rightarrow i}$  der dazugehörige Wirkungsquerschnitt und  $v_e$  die Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen ist. Dieser gemittelte Wert  $K_{1 \rightarrow i}$  ist eine Funktion von  $T_e$ .

Für den atomaren Wasserstoff wird die  $H_\beta$ -Linie bei 486,1 nm verwendet, da diese durch direkten Elektronenstoß aus dem Grundzustand und nicht durch dissoziative Anregung erzeugt wird (siehe weiter unten). Gleichung 2.20 ergibt für die  $H_\beta$ -Linie des Wasserstoffs:

$$\dot{N}_{H_\beta} = n_H \cdot n_e \cdot K_{H_\beta}^{eff} \quad (2.21)$$

$n_H$  ist die Dichte des atomaren Wasserstoffs. Der effektive Ratenkoeffizient wird direkt aus [132] entnommen. Für Ar wird die Linie bei 750,4 nm verwendet, da diese vorwiegend durch direkte Anregung aus dem Grundzustand erzeugt wird [133]. Aus Gleichung 2.20 wird somit:

$$\dot{N}_{Ar750} = n_{Ar} \cdot n_e \cdot K_{Ar750}^{eff} \quad (2.22)$$

Der Wirkungsquerschnitt stammt aus [134]. Der Ratenkoeffizient wird in der vorliegenden Arbeit unter der Annahme einer Maxwell-Verteilung der EEDF gemittelt (siehe dazu auch Abschnitt 3.5). Das Verzweigungsverhältnis (branching ratio)  $A_j^i / \sum_{l < i} A_l^i$  des angeregten Zustands ist 1 (siehe zum Beispiel [135]). Die verwendeten Fitfunktionen für  $K_{H_\beta}^{eff}$  und  $K_{Ar750}^{eff}$  sind in Abschnitt 6.3 aufgeführt.

Mit den Gleichungen 2.21 und 2.22 sowie den gemessenen (Index  $m$ ) relativen Linienintensitäten  $\dot{N}_{H_\beta}^m$  und  $\dot{N}_{Ar750}^m$  wird die atomare Wasserstoffdichte berechnet. Das Verhältnis von atomarer zu molekularer Wasserstoffdichte, das im Folgenden mit Dissoziationsgrad bezeichnet wird, ist demnach gegeben durch:

$$\frac{n_H}{n_{H_2}} = \frac{\dot{N}_{H_\beta}^m \cdot K_{Ar750}^{eff} \cdot n_e \cdot n_{Ar}}{\dot{N}_{Ar750}^m \cdot K_{H_\beta}^{eff} \cdot n_e} \cdot \frac{1}{n_{H_2}} = \frac{\dot{N}_{H_\beta}^m \cdot K_{Ar750}^{eff}}{\dot{N}_{Ar750}^m \cdot K_{H_\beta}^{eff}} \cdot \frac{f_{Ar}}{1 - f_{Ar}} \quad (2.23)$$

Für diese Auswertung wird angenommen, dass sich das Verhältnis der Ar-Dichte zur  $H_2$ -Dichte nicht ändert, wenn das Plasma gezündet wird. Diese Annahme wird dadurch erfüllt, dass - wie sich gezeigt hat - der Dissoziationsgrad sehr gering ist und für das  $H_2$ -Ar-Plasma experimentell keine Druckänderung beobachtet wird, sobald das Plasma angeschaltet wird. Gleichung 2.23 zeigt, dass das Verhältnis von atomarer zu molekularer Dichte proportional zum Verhältnis der experimentell ermittelten Linienintensitäten ist. Daher ist es hinreichend, relative Linienintensitäten zu messen, da sich jeglicher Skalierungsfaktor für absolute Werte herauskürzt. Weiterhin reicht es aus das Ar-zu- $H_2$ -Druckverhältnis zu messen, nicht jedoch das der absoluten Dichten, welches die Kenntnis der Gastemperatur benötigen würde. Dies würde eine zusätzliche Unsicherheit bedeuten.

Die Ratenkoeffizienten sind stark von der Elektronentemperatur abhängig. Das Verhältnis von  $K_{Ar750}^{eff}$  zu  $K_{H_\beta}^{eff}$  hingegen variiert im relevanten  $T_e$ -Bereich nur geringfügig mit  $T_e$ , da die Form der zwei zugehörigen Wirkungsquerschnitte sowie die Schwellenenergien zueinander ähnlich sind.

Eine weitere Annahme, die in Gleichung 2.23 gemacht wird, ist, dass die Dichteprofile von H und Ar im Plasmareaktor ähnlich sind. Dies ist jedoch für reaktive Spezies nicht notwendigerweise erfüllt. H wird im Plasmavolumen durch Elektronenstoßdissoziation produziert und geht an der Kammerwand verloren (siehe Abschnitt 3.6.2). In der Region oberhalb der Spule weisen

$n_e$  und  $T_e$  ein flaches radiales Profil auf (siehe Abschnitt 4.1.7), sodass die Produktionsrate von H im Plasmavolumen als konstant über diese Region angenommen werden kann. Außerhalb des Plasmavolumens fällt die H-Dichte aufgrund von Wandverlusten ab und weicht somit von der Ar-Dichte ab. Aber weil in diesem Bereich auch die Plasmaparameter  $n_e$  und  $T_e$  abfallen (siehe Abschnitt 4.1.7), trägt dieser Bereich nicht wesentlich zur Emission der  $H_{\beta}$ - und  $Ar_{750}$ -Linie bei. Daher wird angenommen, dass dieser Effekt nicht maßgeblich die gemessene H-Dichte beeinflussen wird.

Um die Anwendung des Koronamodells (siehe Gleichung 2.18) zu rechtfertigen, wird im Folgenden ein einfaches Stoß-Strahlungsmodell für das angeregte Wasserstoffatom mit der Hauptquantenzahl  $n = 4$  betrachtet. Zwei konkurrierende Prozesse zur Besetzung dieses angeregten Zustandes werden angenommen [81]: zum Einen die direkte Anregung durch inelastischen Elektronenstoß von H aus dem Grundzustand mit dem Ratenkoeffizienten  $K_1$  und zum Anderen die dissoziative Anregung von  $H_2$  durch inelastischen Elektronenstoß mit dem Ratenkoeffizienten  $K_2$ , wobei ein angeregtes H, ein H im Grundzustand und ein Elektron erzeugt werden. Die zugehörigen Raten sind  $R_1 = n_e n_H K_1$  und  $R_2 = n_e n_{H_2} K_2$ . Im Modell des Koronagleichgewichts wird angenommen, dass die direkte Anregung gegenüber der dissoziativen Anregung deutlich überwiegt:  $R_1 \gg R_2$ . Dies führt zur Bedingung  $n_H/n_{H_2} \gg K_2/K_1$ . Um die Annahme zu rechtfertigen, auf der Gleichung 2.18 basiert, sollte  $K_1$  viel größer als  $K_2$  sein. Wie in den Ergebnissen gezeigt wird, beträgt  $n_H/n_{H_2}$  ungefähr 1-3 % und  $T_e$  variiert für das  $H_2$ -Ar-Plasma zwischen 3 und 5 eV. Das Verhältnis  $K_2/K_1$  für diese Elektronentemperaturen liegt zwischen 0,0013 und 0,0026 [136], sodass die Bedingung  $n_H/n_{H_2} \gg K_2/K_1$  für die betrachteten Bedingungen erfüllt ist. Für die hier betrachteten experimentellen Bedingungen können andere Effekte wie Quenching oder Selbstabsorption aufgrund des niedrigen Druckes vernachlässigt werden. Das Plasma kann als optisch dünn betrachtet werden [137].

Der Fehler des Dissoziationsgrades (Gleichung 2.23) besteht aus drei Anteilen. Der Erste ist der Fehler am Messsignal  $\Delta D(\lambda) \leq 10 \%$ , welcher durch Wiederholung der Messkampagne abgeschätzt wird. Der Zweite ist die Unsicherheit und die radiale Variation der Elektronentemperatur  $\Delta T_e$ .  $\Delta T_e$  wirkt sich auf die Unsicherheit des Ratenkoeffizientenverhältnisses aus:  $\Delta(K_{Ar_{750}}^{eff}/K_{H_{\beta}}^{eff})(\Delta T_e) \leq 13 \%$ . Der dritte Anteil ist der Fehler der Sensitivitätskurve  $R(\lambda)$ .  $R(\lambda)$  besitzt einen Messfehler von ca. 10 %. Für die Wellenlänge von  $Ar_{750}$   $\lambda = 750$  nm wird kein  $R(\lambda)$  ermittelt. Daher wird zwischen angrenzenden  $R(\lambda)$  (Bereiche  $720 < \lambda < 740$  nm und  $757 < \lambda < 780$  nm in Abb. 2.3) eine Kurve interpoliert. Die Unsicherheit dieser interpolierten Kurve beträgt 15 %. Für  $R(\lambda)$  ergibt sich daher ein Fehler von:  $\Delta(R(\lambda_{H_{\beta}})/R(\lambda_{Ar_{750}})) \leq 18 \%$ . Für die H-Atomdichte im  $H_2$ -Ar-Plasma wird somit eine Gesamtunsicherheit von 24 % durch die Fehlerfortpflanzung nach Gauß erhalten.

In der Arbeit werden neben den Mischplasmen auch Reinplasmen untersucht, v.a., um die Wandverlustzeit der Radikalteilchen im Afterglow zu bestimmen. Um einen Vergleichswert zu erhalten, kann mithilfe des Modells und des gemessenen Dissoziationsgrades sowie der Plasmaparameter  $n_e$  und  $T_e$  diese Wandverlustzeit berechnet werden. Dazu muss der Dissoziationsgrad auch in einem  $H_2$ -Reinplasma bestimmt werden können. Dies ist möglich, wenn  $H_2$  selber das Aktinomer ist. Es wird hierzu die relative Intensität der gesamten Fulcherbande  $\dot{N}_{H_2^{Ful}}^m$  verwendet. Hierzu zählen alle Linien aus dem P-, Q- und R-Zweig des Fulcher- $\alpha$ -Übergangs. Tatsächlich werden aber nur die ersten 5 Linien ( $J' = 1 - 5$ ) im Q-Zweig für  $V_{00}^{Ful}$ ,  $V_{11}^{Ful}$ ,  $V_{22}^{Ful}$  und  $V_{33}^{Ful}$  gemessen, da die weiteren Linien zu geringe Intensitäten aufweisen und somit nicht gemessen werden können.  $V_{00}^{Ful} - V_{33}^{Ful}$  befinden sich im Wellenlängenbereich zwischen 600 und 640 nm. Die Umwandlung der Messdaten ist aufwendig und es wird hierfür auf die Arbeit von Manhard [138] verwiesen. Bei dem Auswerteprozess werden anhand der gemessenen Linien zuerst die Rotationstemperaturen des jeweiligen vibratorischen Übergangs für das angeregte Niveau berechnet. Damit wird die Strahlung des P-, Q-, und R-Zweiges des jeweiligen vibratorischen Übergangs auf hinreichend viele  $J'$  unter Berücksichtigung von Gleichung 2.5 extrapoliert. Die somit erhaltenen relativen Linienintensitäten des P-, Q-, und R-Zweiges eines vibratorischen

Übergangs werden zusammenaddiert und mit der gemessenen  $Q_1$ -Linienintensität multipliziert, um die Gesamtintensität eines vibratorischen Übergangs zu erhalten. Diese vier Werte (für jedes  $V_{v',v''}^{Ful}$  ein Wert) werden wiederum addiert und mit einem Skalierungsfaktor  $f_{vib}$  auf die Gesamtfulcherintensität extrapoliert.  $f_{vib}$  variiert nur geringfügig mit der Vibrations- und Elektronentemperatur. Es wird der Wert  $f_{vib} = 2,21$  verwendet, welcher aus einem Vibrationsbesetzungsmodell [139, 138] stammt. Das somit erhaltene  $\dot{N}_{H_2^{Ful}}^m$  kann nun verwendet werden, um über die Aktinometergleichung 2.23 den Dissoziationsgrad zu berechnen. Nach Ersetzen des Aktinometers in dieser Gleichung ergibt dies:

$$\frac{n_H}{n_{H_2}} = \frac{\dot{N}_{H_\gamma}^m \cdot K_{H_2^{Ful}}^{eff}}{\dot{N}_{H_2^{Ful}}^m \cdot K_{H_\gamma}^{eff}}. \quad (2.24)$$

Es wird die Linie  $H_\gamma$  verwendet [138].  $K_{H_2^{Ful}}^{eff}$  wurde mit einem Stoß-Strahlungsmodell berechnet [140]. Das Verhältnis der effektiven Ratenkoeffizienten beträgt [140]:

$$\frac{K_{H_2^{Ful}}^{eff}}{K_{H_\gamma}^{eff}} = 1,66 + 0,036 \cdot T_e - 0,0125 \cdot T_e^2. \quad (2.25)$$

Gleichung 2.25 gilt für einen  $T_e$ -Bereich zwischen 3 und 6 eV sowie einem  $n_e$  im Bereich von  $10^{16} \text{ m}^{-3}$ . Der Dissoziationsgrad aus der  $H_2$ -Aktinometrie wird vorrangig für das Reinplasma  $H_2$  eingesetzt. Für das Mischplasma wird die Ar-Aktinometrie angewandt. Es werden auch die Ergebnisse aus der  $H_2$ -Aktinometrie für das Mischplasma gezeigt, um diese Methode (= Dissoziationsgrad nach Gleichung 2.24) zu überprüfen (siehe Abschnitt 4.1.3).

In  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasmen kommen neben dem atomaren Wasserstoff die Radikalteilchenspezies N, NH und  $NH_2$  vor. Es wird versucht die jeweiligen Dichten mittels Aktinometrie zu bestimmen. Dazu wird eine entsprechend geeignete Linie bzw. Bande der jeweiligen Spezies benötigt. Leider werden bei N und  $NH_2$  keine solche Linien bzw. Banden identifiziert.

Die N-I-Linie bei 746,83 nm ist prinzipiell eine geeignete Aktinometerlinie für atomaren Stickstoff [135], aber im untersuchten  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma bei  $p = 1,5 \text{ Pa}$  wird diese Linie jedoch nicht beobachtet.  $NH_2$  hat ein recht komplexes Bandenspektrum zwischen 516 und 662 nm [141]. Da zum Einen die  $NH_2$ -Banden recht schwach ausgebildet und zum Anderen die  $NH_2$ -Banden von anderen Linien (vor allem mit den Fulcher-Linien) überlagert werden, werden die  $NH_2$ -Linien nicht näher betrachtet.

Im Gegensatz zum N-Radikal wird für das NH-Radikal eine geeignete Bande beobachtet. Es handelt sich dabei um die NH-Bande  $NH V_{00}^{336}$  bei 336 nm. Der zugehörige Übergang ist  $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-, v' = 0 \rightarrow v'' = 0$  [141, 142, 143]. Aus der gemessenen relativen Intensität dieser Bande  $\dot{N}_{NH336}^m$  wird nur die relative und nicht die absolute Grundzustandsdichte berechnet, da kein absoluter Ratenkoeffizient vorliegt. Daher wird ein relativer Ratenkoeffizient basierend auf der allgemeinen Form  $K \propto e^{-E_{exc}/T_e}$  (siehe Abschnitt 3.5.1) angenommen. Dabei ist  $E_{exc}$  die Anregungsenergie vom Grundzustand in den angeregten Zustand NH ( $A^3\Pi$ ). Um die Grundzustandsdichte  $n_{1,rel}^m$  zu erhalten wird Gleichung 2.20 unter Berücksichtigung von  $K \propto e^{-E_{exc}/T_e}$  umgeformt zu:

$$n_{1,rel}^m \propto \frac{\dot{N}_{NH336}^m}{n_e e^{-E_{exc}/T_e}}. \quad (2.26)$$

NH ( $A^3\Pi$ ) kann aus dem Grundzustand von zwei molekularen Spezies angeregt werden: Zum Einen aus NH mit  $E_{exc} = 3,7 \text{ eV}$  [142] und zum Anderen aus  $NH_3$  mit  $E_{exc} = 7,6 \text{ eV}$  [144]. Im Ergebnisteil der vorliegenden Arbeit werden beide Möglichkeiten ausgewertet und diskutiert (siehe Abschnitt 4.2.6).

Die NH-Bande bei 336 nm wird von der  $N_2$ -Bande bei 337 nm (SPS,  $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ ) überlagert (siehe Abb. 2.4). Der Untergrund der  $N_2$ -Bande wird von der NH-Bande abgezogen (siehe Vergrößerung der NH- und  $N_2$ -Bande in Abb. 2.4).

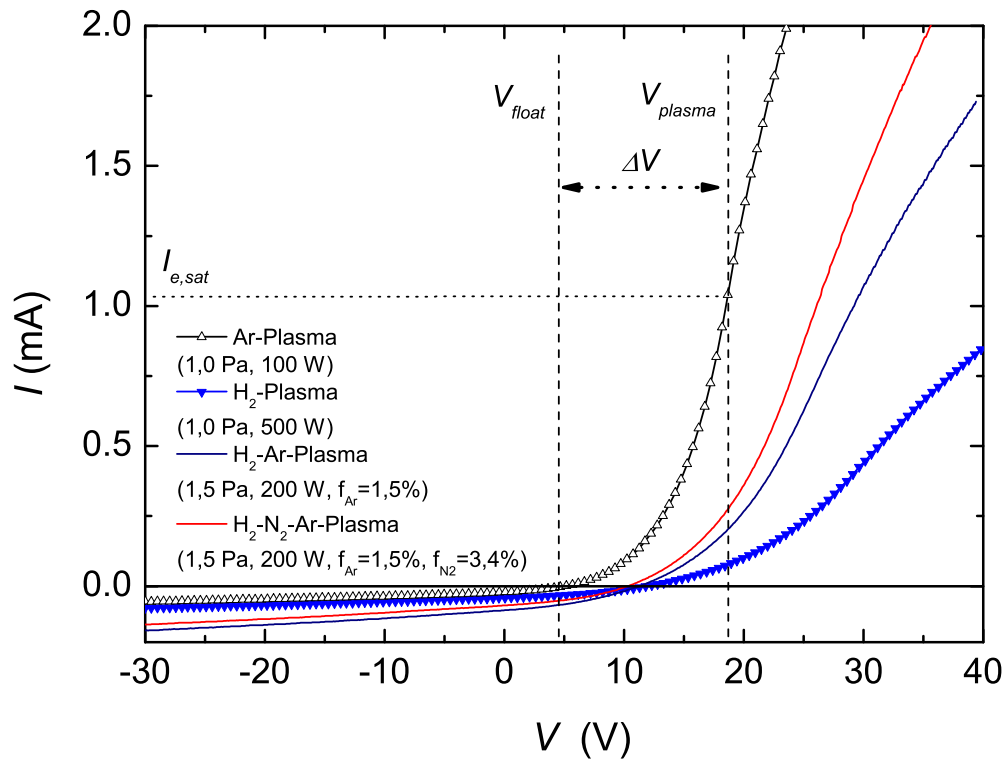


Abbildung 2.8: Gemessene  $I/V$ -Charakteristik für die folgenden Plasmen: Ar-Plasma ( $p = 1,0 \text{ Pa}$ ,  $P = 100 \text{ W}$ ),  $\text{H}_2$ -Plasma ( $p = 1,0 \text{ Pa}$ ,  $P = 500 \text{ W}$ ),  $\text{H}_2$ -Ar-Plasma ( $p = 1,5 \text{ Pa}$ ,  $P = 200 \text{ W}$ ,  $f_{\text{Ar}} = 1,5 \%$ ) und  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$ -Ar-Plasma ( $p = 1,5 \text{ Pa}$ ,  $P = 200 \text{ W}$ ,  $f_{\text{Ar}} = 1,5 \%$ ,  $f_{\text{N}_2} = 3,4 \%$ ). Für das reine Ar-Plasma sind das Floatingpotential  $V_{float}$ , das Plasmapotential  $V_{pl}$  und der Elektronen-sättigungsstrom  $I_{e,sat}$  eingezeichnet.

## 2.5 Plasmaparameter aus Langmuir-Sondenmessungen

Die Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEDF), die Elektronentemperatur  $T_e$  und die Elektronendichte  $n_e$  werden mit dem Langmuir-Sondensystem ermittelt. Für die Herleitung von  $T_e$  und  $n_e$  aus der Strom-Spannungs-Charakteristik ( $I/V$ -Charakteristik) existieren mehrere Methoden. Diese sind aus Lieberman and Lichtenberg [78] entnommen. Die Elektronendichte wird als Plasmadichte verwendet, welche aufgrund der Quasineutralität mit der Dichte der positiven Ladungsträger identisch ist. Typischerweise wird die  $I/V$ -Charakteristik zwischen  $-30 \text{ V}$  und  $+40 \text{ V}$  mit einer Schrittweite von  $0,5 \text{ V}$  für das  $\text{H}_2$ -Ar-Plasma bzw.  $0,1 \text{ V}$  für das  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$ -Ar-Plasma gemessen. Für ausgewählte Plasmen ist die  $I/V$ -Charakteristik in Abb. 2.8 dargestellt. Positive Ströme werden durch Plasmaelektronen und negative Ströme durch Ionen aus dem Plasma verursacht. Im negativen Strombereich ( $I < 0$ ) sinkt der negative Strom langsam, aber monoton. Im positiven Strombereich ( $I > 0$ ) steigt der Strom stark an. Im Ar-Plasma bei  $p = 1,0 \text{ Pa}$  und  $P = 100 \text{ W}$  ist der Strom im Elektronenanziehungsbereich deutlich höher als im  $\text{H}_2$ -Plasma bei dem selben Druck, aber  $P = 500 \text{ W}$ . Dieser Unterschied ist auf die unterschiedliche Elektronendichte in den beiden Plasmen zurückzuführen (siehe Abschnitt 4.1.6).

Die zweite Ableitung des gemessenen Stroms  $I$  ist proportional zur Elektronenenergiewahr-



scheinlichkeitsfunktion (EPPF)  $g_p(E)$ :

$$g_p(E) = \frac{\sqrt{8m_e e}}{A_p e^2} \cdot \partial^2 I / \partial E^2, \quad (2.27)$$

wobei  $m_e$  für die Elektronenmasse und  $A_p$  für die Sondenfläche steht. Die Elektronenenergie  $E$  wird über die Beziehung  $E = eV_{pl} - eV$  bestimmt. Das Plasmapotential  $V_{pl}$  ist wie folgt definiert:  $\partial^2 I / \partial E^2|_{V_{pl}} = 0$ .  $\partial^2 I / \partial E^2$  ist die zweite Ableitung der  $I/V$ -Charakteristik nach der Elektronenenergie und wird durch eine numerische Differentiation der gemessenen  $I/V$ -Charakteristik berechnet, die in McNeely et al. [115] beschrieben ist. Dabei wird  $\partial^2 I / \partial E^2$  an einer Stelle  $E$  durch Glätten über ein Glättungsintervall  $\Delta E_{inter}$ , in dessen Mitte sich  $E$  befindet, erhalten. Die Ableitung an dieser Stelle wird durch den Anstieg aus einer Gerade bestimmt, welche aus einer linearen Regression der gesamten Daten innerhalb von  $\Delta E_{inter}$  stammt. Der Grad der Glättung wird durch  $\Delta E_{inter}$  eingestellt. In der vorliegenden Arbeit werden die Kurven mit  $\Delta E_{inter} = 2 V$  geglättet.

Die Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEDF) wird aus der EPPF durch Multiplikation mit der Wurzel der Elektronenenergie erhalten.

Die erste Methode zur Bestimmung der Elektronentemperatur ( $T_{e,slope}$ ) ist den Kehrwert der Steigung der EPPF im Elektronen-Retardierungsbereich zu ermitteln. Für diese Auswertung wird in dieser Arbeit der niederenergetische Bereich betrachtet (siehe auch Abb. 4.4). Der höherenergetische Bereich, welcher sich auf der rechten Seite eines Knicks befindet, kann nicht ausgewertet werden, da dieser Bereich durch ein starkes Rauschen beeinträchtigt ist.

Eine zweite Methode  $T_e$  und  $n_e$  zu ermitteln geht direkt über die  $I/V$ -Charakteristik.  $T_e$  wird aus der Potentialdifferenz  $\Delta V = V_{pl} - V_{fl}$  berechnet, wobei  $V_{pl}$  für das Plasmapotential und  $V_{float}$  für das Floatingpotential stehen.  $V_{float}$  ist als die Spannung definiert, an der der Sondenstrom  $I$  null ist. Bei einer planaren Sonde mit stoßfreier Randschicht kann die Elektronentemperatur  $T_{e,V_{pl}}$  gemäß Lieberman and Lichtenberg [78] wie folgt bestimmt werden:

$$k_B T_{e,\Delta V} = \frac{2e\Delta V}{(\ln M_{eff} - \ln(2\pi m_e))}. \quad (2.28)$$

$M_{eff}$  steht für die effektive Ionenmasse.  $M_{eff}$  muss eingeführt werden, um den Gesamtionenfluss  $j_{tot}$  auf die umgebenden Wände aus der Gesamtionendichte  $n_{tot}(x_0)$  an der Randschichtkante für den Fall, dass mehrere Ionenspezies  $i$  im Plasma vorhanden sind, zu berechnen. Die Summe der einzelnen Ionenflüsse  $j_i$  wird dem Gesamtionenfluss  $j_{tot}$  gleichgesetzt:

$$j_{tot} = n_{tot}(x_0) \cdot \sqrt{\frac{k_B T_e}{M_{eff}}} = \sum_i j_i. \quad (2.29)$$

$j_i$  entspricht  $n_i(x_0) \cdot v_{B,i}$  (siehe auch die Gleichung 2.40), wobei  $n_i$  für die Dichte der Ionenspezies  $i$  und  $v_{B,i}$  für die Bohmgeschwindigkeit stehen. Um  $M_{eff}$  bestimmen zu können ist es ausreichend die relativen massenaufgelösten Ionenflüsse  $j_{PM,i,rel}$  oder Dichten  $n_{PM,i,rel}$  zu kennen, welche mit dem Plasmamonitor bestimmt werden (siehe Abschnitt 2.6.3). Wenn Gleichung 2.29 nach  $M_{eff}$  aufgelöst wird, ergibt sich (siehe auch Kimura und Kasugai [81]):

$$\frac{1}{\sqrt{M_{eff}}} = \frac{\sum_i n_{PM,i,rel} \cdot h_{l,i} \cdot \frac{1}{\sqrt{M_i}}}{\sum_i n_{PM,i,rel} \cdot h_{l,i}} = \frac{\sum_i j_{PM,i,rel}}{\sum_i \sqrt{M_i} \cdot j_{PM,i,rel}}. \quad (2.30)$$

Für Gleichung 2.28 wird eine planare Sonde angenommen, die Gleichung wird jedoch auch für zylindrische Sonden verwendet. Es sei darauf hingewiesen, dass in Gleichung 2.28 die Annahme einer Maxwell'schen EEDF gemacht worden ist.

Die dazugehörige Elektronendichte  $n_e$  wird aus dem Elektronensättigungsstrom  $I_{e,sat}$  berechnet.

$I_{e,sat}$  ist als der Strom definiert, an dem  $V = V_{pl}$  ist (siehe auch Abb. 2.8) und somit alle Plasmaelektronen die Sonde erreichen können. Die Elektronendichte  $n_{e,Iesat}$  ist proportional zu  $I_{e,sat}$  (Ref. [78]):

$$n_{e,Iesat} = \frac{I_{e,sat}}{e\bar{v}_e A_p / 4} = \frac{I_{e,sat}}{e A_p \sqrt{\frac{k_B T_{e,slope}}{2\pi m_e}}}, \quad (2.31)$$

wobei  $A_p$  und  $\bar{v}_e$  die geometrische Sondenoberfläche bzw. die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen im Plasma sind. In Gleichung 2.31 wird  $T_{e,slope}$  verwendet, da dies die Elektronentemperatur im niederenergetischen Bereich der EEPF ist, in dem auch  $I_{e,sat}$  gemessen wird.

Die dritte Methode  $n_e$  und  $T_e$  zu bestimmen ist die Momente der EEDF zu berechnen [145]. Bei dieser Methode müssen keine Annahmen über die Form der EEDF gemacht werden.  $T_{e,eff}$  und  $n_{e,EEPF}$  werden folgendermaßen bestimmt:

$$k_B T_{e,eff} = \frac{2}{3n_e} \int_0^\infty E \cdot g_e(E) dE. \quad (2.32)$$

$$n_{e,EEPF} = \int_0^\infty g_e(E) dE \quad (2.33)$$

Die unterschiedlichen Methoden, die zur Ermittlung von  $T_e$  und  $n_e$  verwendet werden, werden in den Abschnitten 4.1.5 und 4.1.6 anhand der Ergebnisse des H<sub>2</sub>-Ar-Plasmas bei 1,0 Pa diskutiert. Es wird dabei gezeigt werden, dass  $T_{e,\Delta V}$  vertrauenswürdiger als  $T_{e,eff}$  und  $T_{e,slope}$  ist. Daher werden bei den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, soweit nicht anders erwähnt, für die gemessene Elektronentemperatur die Werte  $T_{e,\Delta V}$  nach Gleichung 2.28 gezeigt. Für die gemessene Elektronendichte wird das Moment der EEDF nach Gleichung 2.33 gezeigt. Diese Methode wird verwendet, da diese ohne eine zuvorige Bestimmung von  $T_e$  auskommt und somit eine geringere Ungenauigkeit besitzt.  $T_e$  und  $n_e$  werden, soweit nicht anders angegeben, in der Plasmakammer an der Position  $r = 0$  mm und  $l = 20$  mm gemessen.

## 2.6 Ionendichten aus Plasmamonitor-Messungen

Im Folgenden wird ein Verfahren vorgestellt, mit dem Plasmamonitor (PM) gemessene Signalintensitäten  $S_{PM,i}$  einer Ionenspezies  $i$  in Ionendichten  $n_{PM,i}$  zu transformieren. Im ersten Schritt wird gezeigt, wie gemessene Signale  $S_{PM}$  mit dem Ionenfluss auf die Blende B1 zusammenhängen. Dafür wird die Nachweisempfindlichkeit untersucht. Im zweiten Schritt werden die relativen Flüsse in Ionendichten umgewandelt. Diese Umwandlung basiert auf einem Randschichtmodell, in dem ein bestimmtes Ionendichteprofil im Plasma angenommen wird. Für den Umwandlungsprozess wird die Elektronendichte  $n_e$  aus Langmuir-Sondenmessungen sowie die Gastemperatur  $T_g$  aus OES-Messungen verwendet (siehe Abschnitt 2.6.3).

### 2.6.1 Gesamtnachweisempfindlichkeit des Plasmamonitors

Um absolute Ionenflüsse mit dem PM zu messen, muss die Gesamtnachweisempfindlichkeit  $\eta_{PM}$  bekannt sein, welche im Folgenden experimentell bestimmt wird. Im Allgemeinen wird  $\eta_{PM}$  durch die Eigenschaften des Ionenstrahls wie Ionenenergie, Ionendichte, Ionenmasse und Winkelverteilung beeinflusst, welche von den Plasmabedingungen wie z.B. Druck, HF-Leistung und Gasspezieszusammensetzung abhängen. Der komplexe Aufbau des PM, welcher aus Ionenoptiken, dem zylindrischen Spiegelanalysator (CMA) und dem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) besteht, erlaubt a priori keine allgemeingültige Bestimmung der Abhängigkeiten. Im Folgenden wird aber versucht generelle Trends aufzuzeigen. Zur Bestimmung von  $\eta_{PM}$  bräuhete man idealerweise eine Ionenquelle mit variabler Energie und bekanntem und variablen Fluss sowie Winkelverteilung, das experimentell nahezu unmöglich erscheint (siehe dazu auch Referenz [74]).

Ionenenergieverteilungen werden mit dem Plasmamonitor gemessen, indem die Durchlasenergie durch den CMA konstant gehalten wird, um konstante Energieauflösung zu erhalten [146]. Daraus folgt, dass der CMA nicht zu einem energieabhängigen Effekt beiträgt. Energieabhängige Effekte können durch einen begrenzten Öffnungswinkel des Systems sowie durch chromatische Abberationen auftreten, die durch Abbremsung oder Beschleunigung der Ionen in der Ionenoptik verursacht werden [147, 75]. Raumladungsbegrenzungen können bei hohen Dichten oder niedrigen Energien der Ionen im PM auftreten. Ionen können mit den Hintergrundgasteilchen zusammenstoßen, während sie die Plasma-Randschicht oder das Innere des PM-Systems durchqueren. Massenabhängige Effekte können vor allem im QMS auftreten (siehe Abschnitt 2.6.2).

In diesem Abschnitt wird  $\eta_{\text{PM}}$  durch eine Variation des Gasdrucks und der HF-Leistung charakterisiert. Durch eine Änderung im Druck wird die Elektronentemperatur  $T_e$  geändert, welche das Plasmapotential und somit die Ionenenergie modifiziert. Leider wird bei einer Druckvariation auch die Plasmadichte  $n_e$  geändert. Bei der Druckvariation wird daher  $n_e$  durch eine mit steigendem  $p$  sinkende HF-Leistung konstant gehalten. Bei einer zweiten Variation wird die HF-Leistung bei konstantem Druck variiert, um die Plasmadichte, jedoch nicht die Ionenenergie zu beeinflussen.

Bei der Ionenenergievariation wird in einem Helium-Plasma der Druck zwischen 1,0 und 6,0 Pa und in einem Wasserstoff-Plasma der Druck zwischen 2,0 und 7,5 Pa geändert. Die Elektronendichte wird auf  $(5,5 \pm 1,5) \cdot 10^{15} \text{m}^{-3}$  für das He- und  $(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{16} \text{m}^{-3}$  für das H<sub>2</sub>-Plasma konstant gehalten.

Obwohl die Elektronendichte  $n_e$  konstant gehalten wird, ändert eine Druckvariation jedoch den Ionenfluss  $j$ , da die Ionenenergie verändert wird. Um dies zu berücksichtigen, wird der Gesamtionenfluss  $j_{Lprobe}$  aus  $n_e$  und  $T_e$  berechnet, welche mit der Langmuir-Sonde bestimmt werden. An der Randschichtkante beträgt der Gesamtionenfluss  $j_{Lprobe} = n_e \exp(-0.5) \sqrt{k_B T_e / M}$  [78], wobei  $M$  für die Ionenmasse steht.

Um zu überprüfen, ob der Ansatz  $\eta_{\text{PM}}$  experimentell mit einer Druck- und HF-Leistungsvariation zu ermitteln zulässig ist, wird diese Methode zuerst auf die GFA-Messergebnisse angewandt. Der GFA ist eine Diagnostik, bei der die Nachweisempfindlichkeit konstant ist. Dies liegt am Design des GFA. Das Design erlaubt einen großen Akzeptanzwinkel und keine chromatische Abberation, da keine Ionenoptik vorhanden ist. Dieser Miniatur-GFA ist so konstruiert, dass Stöße der Ionen am Hintergrundgas im GFA-Volumen auftreten können. Bei zu hohen Drücken, d.h. zu kurzen mittleren freien Weglängen, kann der Gesamtstrom beeinträchtigt werden [111]. Für den maximal verwendeten Druck von 7,5 Pa beträgt die mittlere freie Weglänge von H<sub>3</sub><sup>+</sup> in H<sub>2</sub> 28 mm, welche mit einem Wirkungsquerschnitt von [109]  $4 \cdot 10^{-20} \text{m}^2$  bei 20 eV Ionenenergie und einer Gastemperatur von 600 K berechnet wird. Diese mittlere freie Weglänge übersteigt die Dimension des GFA (2,4 mm vom Eingangsspalt bis zum Kollektor) um ein Vielfaches, sodass demzufolge Stöße für Wasserstoff vernachlässigt werden können. Analog ergibt sich für das Helium-Plasma eine mittlere freie Weglänge von 2 mm bei 6,0 Pa für He<sup>+</sup> an He, welche mit einem Wirkungsquerschnitt von [110]  $9 \cdot 10^{-19} \text{m}^2$  berechnet wird. Das bedeutet, dass bei Helium Stöße die Messungen für Drücke über 5 Pa beeinflussen können.  $j_{\text{GFA}}/j_{Lprobe}$  wird in Abb. 2.9 als Funktion der wahrscheinlichsten Energie der IEV gezeigt. Die wahrscheinlichste Energie ist die Energie, bei der die IEV maximal ist.  $j_{\text{GFA}}$  wird über Gleichung 2.1 berechnet. Der normierte GFA-Fluss bleibt innerhalb der Messgenauigkeit für beide Gase konstant. Die gute Übereinstimmung sowohl für He als auch für H<sub>2</sub> deutet darauf hin, dass unter diesen Bedingungen Stöße noch keine Rolle spielen. Ferner sei angemerkt, dass die absoluten Werte von  $j_{\text{GFA}}/j_{Lprobe}$  um 1 liegen. Dies ist ein Indiz darauf, dass die Diagnostiken GFA und Langmuir-Sonde richtig kalibriert sind.

Die auf den GFA angewandte Prozedur wird nun mit den Messungen des Plasmamonitors wiederholt. Die Ionenenergieverteilungen  $\eta$  von He<sup>+</sup> und H<sub>3</sub><sup>+</sup> werden in einem reinen He bzw. H<sub>2</sub>-Plasma gemessen. Im Fall des H<sub>2</sub>-Plasmas werden die H<sub>2</sub><sup>+</sup>- und H<sup>+</sup>-Ionen vernach-

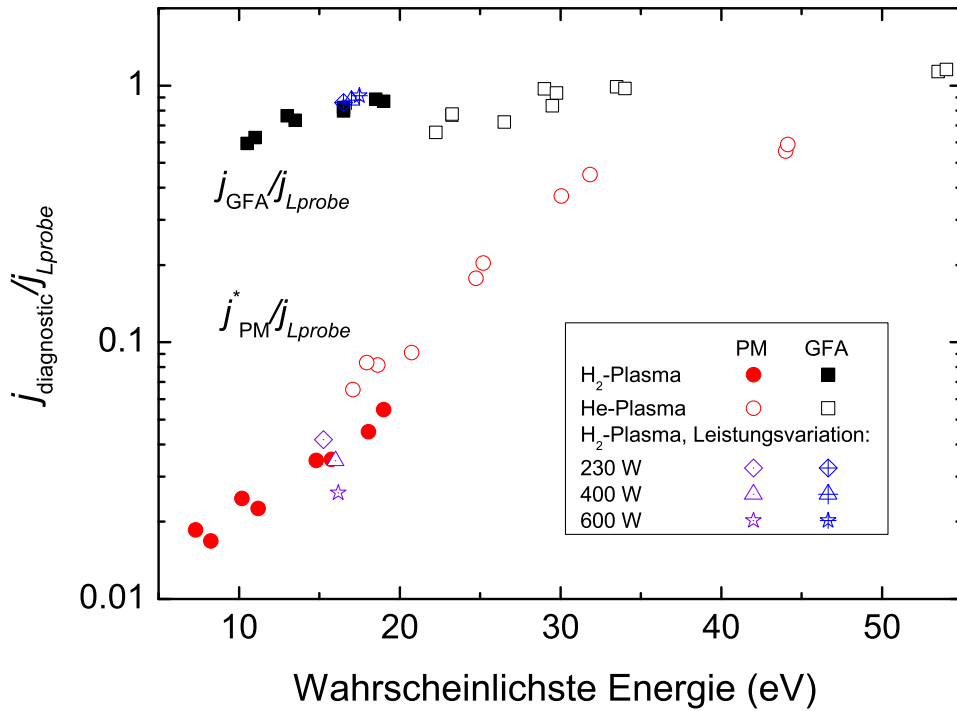


Abbildung 2.9: PM- und GFA-Flüsse  $j_{PM}^*$  bzw.  $j_{GFA}$  für ein reines H<sub>2</sub>- bzw. He-plasma normiert auf den dazugehörigen Gesamtionenfluss  $j_{Lprobe}$ , welcher mit der Langmuir-Sonde gemessen wurde. Die HF-Leistung wurde variiert, um die Elektronendichte konstant zu halten. Die Raute, das Dreieck und der Stern zeigen die Ergebnisse bei konstantem H<sub>2</sub>-Druck von 3 Pa und unterschiedlicher HF-Leistung von 230, 400 bzw. 600 W an.

lässigt, da der Anteil an H<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen zum Gesamtionenstrom in diesem Druckbereich stets über 86 % liegt. Das Signal des PM  $S_{PM,i}$  ist über die Diskriminatorspannung  $V_{PM}$  integriert worden. Der resultierende Wert  $j_{PM}^* = \int S_{PM,i} dV_{PM} / A_{PM}$  wird auf  $j_{Lprobe}$  normiert. Die Fläche  $A_{PM}$  der Blende  $B_1$  wird berücksichtigt, um den Gesamtionenfluss  $j_{PM}^*$  auf den PM abzuschätzen.  $\eta_{PM} = j_{PM}^* / j_{Lprobe}$  ist die Gesamtnachweisempfindlichkeit des PM. Diese Ergebnisse sind auch in Abb. 2.9 als Funktion der wahrscheinlichsten Energie dargestellt. Im Gegensatz zu den GFA-Messungen steigt  $\eta_{PM}$  mit der Energie im Energiebereich zwischen 5 und 35 eV über mehr als eine Größenordnung an. Die Steigung von  $\eta_{PM}$  nimmt für  $V_{PM} > 35$  eV ab, das auf eine Sättigung hinweist. Der höchste Wert von  $\eta_{PM} = 59$  % ist nahe 100 % Effizienz für eine Energie von 43 eV. Es sei jedoch erwähnt, dass diese funktionelle Abhängigkeit im Gegensatz zu Messungen von Pecher [148] steht, welcher einen Abfall proportional zu  $E^{-1.2}$  ermittelt hat. Bei dem verwendeten Plasma von Pecher handelt es sich aber um ein Elektron-Zyklotron-Resonanz-Plasma bei deutlich geringerem Druck. Weiterhin wurde ein PM anderen Typs verwendet. Somit ist durchaus eine andere funktionelle Abhängigkeit als bei Pecher möglich.

Bei einer Druckvariation wird neben der Ionenenergie auch die mittlere freie Weglänge der Ionen und die Randschichtdicke geändert. Falls die Abnahme von  $\eta_{PM}$  durch Stöße verursacht würde, würde man erwarten, dass die  $\eta_{PM}$ -Werte des H<sub>2</sub>-Plasmas größer als die des He-Plasmas sind, da - wie bereits oben erwähnt - die mittlere freie Weglänge von H<sub>3</sub><sup>+</sup> in H<sub>2</sub> viel größer als jene von He<sup>+</sup> in He ist. Dies wird aber nicht beobachtet. Weiterhin würden Stöße in der Randschicht zu einer breiteren Winkelverteilung der Ionen führen. Falls Stöße in der Randschicht

eine entscheidende Rolle spielen würden, würde in der Ionenenergieverteilung ein Ausläufer zu niedrigen Energien zu sehen sein. Bei den untersuchten Bedingungen wird aber kein derartiger Ausläufer beobachtet (siehe auch Abschnitt 4.1.8). Daraus wird geschlossen, dass auch für die PM-Messungen Stöße von Ionen am Hintergrundgas während der Beschleunigung in der Randschicht vernachlässigt werden können.

Um zu überprüfen, welchen Einfluss die Plasmadichte auf  $\eta_{PM}$  hat, wird die HF-Leistung in einem H<sub>2</sub>-Plasma bei 3,0 Pa variiert. Diese Datenpunkte sind durch die Symbole Raute, Dreieck und Stern in Abb. 2.9 dargestellt, welche für drei verschiedene HF-Leistungen stehen: 230, 400 und 600 W. Die Elektronentemperatur und somit auch die Ionenenergie ändern sich kaum, was für induktive Plasmen zu erwarten ist. Der Haupteffekt ist ein Anstieg von  $n_e$  von  $1,1 \cdot 10^{16} \text{m}^{-3}$  auf  $2,7 \cdot 10^{16} \text{m}^{-3}$ .  $n_e$  wird mit der Langmuir-Sonde gemessen. Mit steigendem  $n_e$  sollte auch  $S_{PM}$  ansteigen und  $\eta_{PM}$  daher konstant bleiben. Aber wie in Abb. 2.9 deutlich zu sehen ist, ist dies nicht eingetreten. Stattdessen sinkt  $\eta_{PM}$  mit steigender HF-Leistung. Diese Abweichung der Abhängigkeit zwischen  $n_e$  und  $\eta_{PM}$  von der Leistung wird Raumladungsbegrenzungen im PM zugeschrieben, die eine Änderung im Akzeptanzwinkel verursachen.

Das zeigt, dass die PM-Nachweisempfindlichkeit selbst in diesem engen Parameterbereich neben der Ionenenergie auch von der Ionendichte abhängt. Das bedeutet weiterhin, dass keine globale Nachweisempfindlichkeit  $\eta_{PM}$  für beliebige Plasmabedingungen bestimmt werden kann. Daher ist es im Allgemeinen nicht möglich zwei PM-Signale  $S_{PM,i}$  weder von verschiedenen Plasmabedingungen noch von unterschiedlichen Spezies  $i$  miteinander quantitativ zu vergleichen.

Im Folgenden werden Sonderfälle dargestellt, bei denen zumindest *relative Flüsse* bestimmt werden können. Bei diesen relativen Flüssen ist es möglich, sie entweder untereinander zu vergleichen oder absolute Werte zu erhalten, wenn andere Diagnostiken herangezogen werden. Anders formuliert ist die hier dargestellte Herangehensweise  $\eta_{PM}$  in einzelne, unabhängige Funktionen bekannter Parameter, wie zum Beispiel die Ionenmasse  $M$  oder die Ionenenergie  $E$ , zu zerlegen:

$$\eta_{PM} = T_{md} \cdot T_{ed} \cdot \dots \quad (2.34)$$

wobei  $T_{md}$  die sogenannte massenabhängige Transmission und  $T_{ed}$  die energieabhängige Transmission ist. Um verschiedene Spezies  $i$  einer festen Plasmabedingung vergleichen zu können, muss die massenabhängige  $T_{md}$  Transmission bekannt sein. Um für eine Spezies  $i$  verschiedene Plasmabedingungen vergleichen zu können, muss die energieabhängige  $T_{ed}$  Transmission bekannt sein. Daher kann der relative Fluss  $j_{PM,i,rel}$  wie folgt ausgedrückt werden:

$$j_{PM,i} \propto j_{PM,i,rel} = 1/T_{md}(M) \int_0^\infty 1/T_{ed}(V_{PM}) \cdot S_{PM,i}(V_{PM}) dV_{PM}. \quad (2.35)$$

Üblicherweise werden die PM-Rohsignale über die Energie integriert, wie es zum Beispiel in Ref. [79, 36] gehandhabt wird. Dabei wird implizit angenommen, dass  $T_{ed}$  konstant ist. Wenn diese Annahme nicht gilt, dann ist das integrierte Signal nicht proportional zum jeweiligen Ionenfluss  $j_{PM,i}$  einer Ionenspezies  $i$  auf die Blende des PM-Systems. Weil die tatsächliche IEV für ein zu untersuchendes Plasma a priori nicht bekannt ist, existiert kein objektives Kriterium, das angewendet werden kann, um allein mit PM-Messungen die Ionenoptik zu optimieren. In günstigen Fällen, wie zum Beispiel Edelgasplasmen bei relativ geringen Drücken, sollte es möglich sein  $T_{ed}$  aus einem Vergleich zwischen GFA- und PM-Messungen der IEVs zu bestimmen. In den zwei Referenzen [74, 75] wird diskutiert, dass die Transmission durch den PM von der Ionenenergie abhängt und dass sich die energieabhängige Transmission in Abhängigkeit von den Einstellungen der Ionenoptik ändern kann. Bei ihren Studien verwendeten sie ein in Bezug auf die vorliegende Arbeit unterschiedliches PM-System und zwar das energieauflösende Massenspektrometer HIDEN EQP 300. Beide Studien entwickelten aufwändige Optimierungsverfahren, um die 'echte' IEV durch Auffinden von Parametersätzen für die Ionenoptik zu messen, die eine flache  $T_{ed}$  erzeugen.

Im vorliegenden Fall sind die IEVs bei einer einzigen Plasmabedingung (Druck, HF-Leistung, Gasart, Plasmaquelle) ähnlich in Position und Form. In erster Näherung variiert mit  $i$  nur die Höhe  $h_{PM,i}$  der IEV-Kurven. Dies impliziert, dass Gleichung 2.35 folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$j_{PM,i,rel} \approx 1/T_{md}(M) \cdot h_{PM,i} \cdot \text{const} \quad (2.36)$$

wobei das Integral und somit auch das unbekannte  $\eta_{PM}/T_{md}$  in der Proportionalitätskonstante enthalten sind. Unter dieser Bedingung können PM Signale in relative Flüsse umgewandelt werden und diese untereinander verglichen werden. Diese relativen Flüsse können im Folgenden auf den Gesamtfluss normiert werden, um normierte Flüsse  $j_{PM,i,norm}$  zu erhalten:

$$j_{PM,i,norm} = \frac{j_{PM,i,rel}}{\sum_i j_{PM,i,rel}}. \quad (2.37)$$

Durch einen Vergleich mit anderen Diagnostiken, die absolute, aber massenintegrierte Flüsse messen, kann  $j_{PM,i,rel}$  in absolute und massenaufgelöste Flüsse  $j_{PM,i}$  umgewandelt werden.

## 2.6.2 Massenabhängige Transmission

Üblicherweise treten massenabhängige Effekte weder an den Blenden noch an den elektrostatischen Linsen, sondern nur durch den Quadrupol und/oder den Teilchendetektor auf. Für die Messungen von Plasmaionen wird anstatt des SEVs ein Faraday-Cup verwendet. Da der Faraday-Detektor massenunabhängige Daten liefert, bleibt der Quadrupol als einziges Element übrig, welcher eine massenabhängige Transmission aufweist. Die massenabhängige Transmission  $T_{md}(M_i)$  wird in der vorliegenden Arbeit über die Neutralgasmassenspektrometrie ermittelt. Diese Methode kann als gültig angenommen werden, sofern die Bedingung erfüllt ist, dass die kinetische Energie der Ionen im Quadrupol sowohl für Plasmaionen als auch für Ionen, die erst im Elektronenstoßionisator des PMs erzeugt werden, gleich ist. Für den verwendeten PM ist diese Bedingung erfüllt. Unter dieser Bedingung kann die mit der Neutralgasmassenspektrometrie ermittelte Transmission auf den Fall von Plasmaionen angewendet werden [148].

Zur Messung der massenabhängigen Transmission wird die Plasmakammer mit einer einzelnen Gassorte  $j$  mit Masse der Gasteilchen  $M$  bei dem Druck  $p_j$  befüllt.  $p_j$  wird mit einem Absolutdruckmessgerät bestimmt. Da hinter der Blende B1 ein Strahl geformt wird, ist die Dichte im Ionisator des PM gemäß der Molekularströmung definiert und somit proportional zum Gasdruck in der Plasmakammer [107]. Im Ionisator werden die Teilchen der Gasspezies  $j$  ionisiert, wobei die Ionenspezies  $i$  erzeugt wird. Das Signal  $S_{PM}$  wird durch den dazugehörigen Neutralgasdruck  $p_j$  und durch den Wirkungsquerschnitt für Elektronenstoßionisation  $\sigma_{ion}(eV_e)$  für die verwendete Elektronenenergie im PM von  $eV_e = 70$  eV ( $\sigma_{ion}$  wird aus [149, 150] entnommen) dividiert. Somit wird eine Größe erhalten, die nur von der Ionenmasse  $M_i$  abhängt [151]. Bei Spezies mit verschiedenen Isotopen muss die natürliche Häufigkeit  $\alpha_i$  berücksichtigt werden.  $T_{md}(M_i)$  ergibt sich somit zu:

$$T_{md}(M_i) = \frac{S_{PM}(M_i)}{\alpha_i \cdot p_j \cdot \sigma_{ion}} \quad (2.38)$$

Die Abb. 2.10 zeigt die experimentellen Ergebnisse der massenabhängigen Transmission als Funktion von  $M_i$  für Wasserstoff, Helium, Neon und Argon. Bei Wasserstoff wird nur  $H_2^+$  berücksichtigt, das durch direkte Ionisation durch Elektronenstoß gebildet wird.  $H^+$  wird nicht mit in Betracht gezogen, da dies durch dissoziative Ionisation entsteht und somit zusätzliche kinetische Energie aus dem Dissoziationsprozess besitzt, die im Allgemeinen zu unterschiedlichen Transmissionen führt [152]. Zusätzlich wird auf der rechten Achse die auf Argon normierte massenabhängige Transmission  $T_{M,norm}$  gezeigt.  $T_{M,norm}$  ist für  $H_2^+$  viermal höher als für  $Ar^+$ . Anders ausgedrückt: wenn  $T_{md}(M_i)$  nicht berücksichtigt werden würde, würde bei

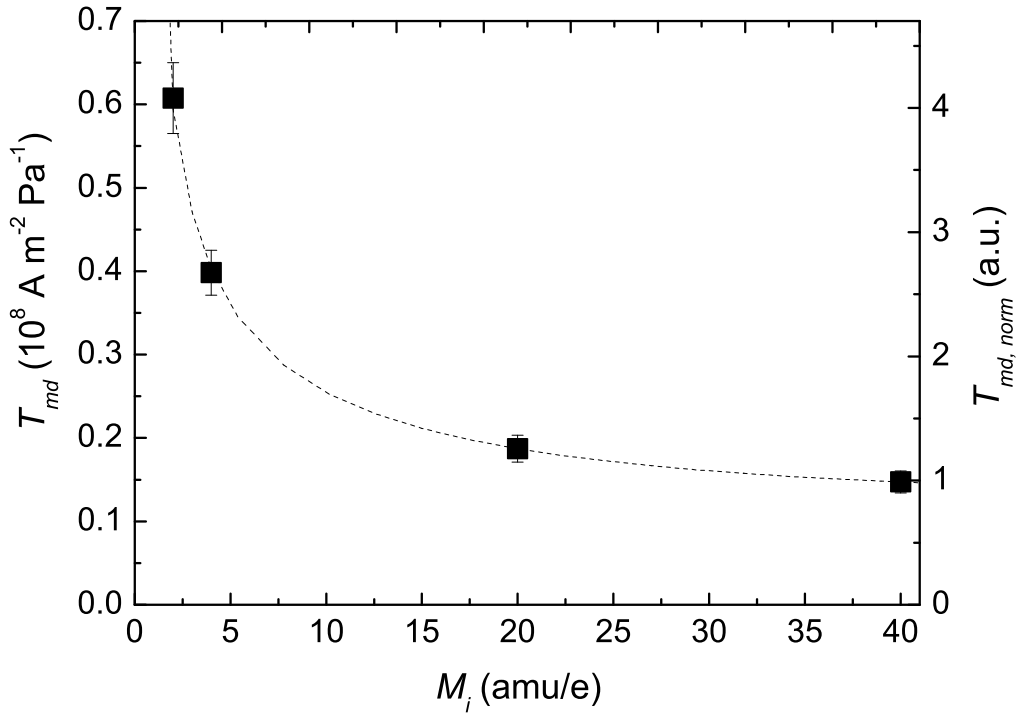


Abbildung 2.10: Massenabhängige Transmission des Plasmamonitor, welche aus Neutralgas-massenspektrometrie erhalten wurde, als Funktion des Masse-zu-Ladungsverhältnisses  $M_i$ . Die rechte Achse ist auf den Wert von Argon normiert. Die gestrichelte Linie zeigt die Regressionskurve gemäß Gleichung 2.39.

einem direkten Vergleich der Signalintensitäten Ar um einen Faktor 4 unterbewertet werden. Eine Regressionskurve  $T_{md}^{fit}(M_i)$  wird an die gemessenen Werte gefittet:

$$T_{md}^{fit}(M_i) = \frac{1}{\sqrt{-0,60242 + 1,74803 \cdot M_i - 0,01451 \cdot M_i^2}} \quad (2.39)$$

mit einer aus der Regressionskurve stammenden relativen Unsicherheit  $\Delta T/T$  von 10 %.  $T_{md}^{fit}(M_i)$  ist auch in Abb. 2.10 dargestellt.

Im vorigen Abschnitt wurden die Voraussetzungen abgeleitet, um relative Ionenflüsse  $j_{PM,i,rel}$  ermitteln zu können. Nur wenn diese erfüllt sind, können Ionenspezies  $i$  quantitativ untereinander verglichen werden. Mit einer unabhängigen Diagnostik, wie zum Beispiel der Langmuir-Sonde oder einem GFA, können die relativen Flüsse in absolute Ionenflüsse umgewandelt werden.

### 2.6.3 Absolute Ionendichten

Das Ziel dieser Arbeit ist es, Ionendichten experimentell zu bestimmen. Dafür müssen die relativen Flüsse des PM in relative Ionendichten umgewandelt werden. Dies wird unter Berücksichtigung eines einfachen Randschichtmodells erreicht, in dem in der Randschicht der Ionenfluss als konstant angenommen wird. An der Randschichtkante  $x_0$  kann der Ionenfluss  $j_{PM,i}$  einer

Ionenspezies  $i$  über die Bohmgeschwindigkeit  $v_{B,i}$  und die Ionendichte ausgedrückt werden  $n_{PM,i}(x_0)$ :

$$j_{PM,i} = n_{PM,i}(x_0) \cdot v_{B,i}, \quad (2.40)$$

wobei  $v_{B,i} = \sqrt{k_B T_e / M_i}$  verwendet wird. Gemäß Godyak [153] besteht zwischen der gewünschten Ionendichte im Plasmazentrum  $n_i$  und der Dichte an der Randschichtkante  $n_{PM,i}(x_0)$  folgende Beziehung, welche auf einem einfachen Modell für zylindrische Geometrie basiert:

$$n_{PM,i} = \frac{n_{PM,i}(x_0)}{h_{l,i}}, \quad (2.41)$$

mit  $h_{l,i}$ :

$$h_{l,i} = \frac{0.86}{\sqrt{3 + \frac{l}{2\lambda_i}}}, \quad (2.42)$$

wobei  $l$  der Abstand zwischen beiden Elektronen ist und  $\lambda_i$  die mittlere freie Weglänge:

$$\frac{1}{\lambda_i} = \sum_j n_j \sigma_j. \quad (2.43)$$

$\sigma_i$  ist der Gesamtwirkungsquerschnitt, welcher sich aus elastischen Stößen und Ladungsaustauschstößen zwischen der Ionenspezies  $i$  und der Hintergrundgasspezies  $j$  zusammensetzt.  $\sigma_i$  ist eine Funktion der Teilchenenergie  $E_{ij}$ . Diese wird im Schwerpunktsystem mit  $E_{ij} = 1,5k_B T_g$  berechnet, wobei  $T_g$  die gemeinsame Gastemperatur für Ionen und Gasteilchen ist (siehe auch Abschnitt 3.5). Die verwendeten  $\sigma_i$  befinden sich in Abschnitt 3.6.1.

Die einzelnen Ionendichten im Plasmazentrum  $n_{PM,i}$  berechnen sich nach Einfügen von 2.40 und 2.42 in Gleichung 2.41:

$$n_{PM,i} \propto n_{PM,i,rel} = \sqrt{M_i} / h_{l,i} \cdot j_{PM,i,rel}. \quad (2.44)$$

Der nächste Schritt ist  $n_{PM,i,rel}$  aller einzelnen Spezies  $i$  zu summieren, um die massenintegrierte relative Ionendichte  $n_{PM,rel}$  zu erhalten:

$$n_{PM,rel} = \sum_i n_{PM,i,rel}. \quad (2.45)$$

Der letzte Schritt, um absolutquantifizierte Ionendichten  $n_{PM,abs}$  zu erhalten, ist die Normierung der Ergebnisse von Gleichung 2.45 auf die Elektronendichte  $n_e$  aus Langmuir-Sondenmessungen. Unter Berücksichtigung der Quasineutralität  $n_e = \sum_i n_i$  wird die Elektronendichte im Plasmazentrum  $n_e$  zur Bestimmung der PM-Kalibrierkonstanten  $C_{calib}$  verwendet:

$$n_{PM,abs} = C_{calib} \cdot n_{PM,rel} \equiv n_e. \quad (2.46)$$

Beachtet werden muss, wie schon bereits in Abschnitt 2.6.1 erwähnt, dass diese Auswertung der PM-Signale nur vollzogen werden darf, wenn  $T_{ed}$  und  $T_{md}$  bekannt sind (siehe Gleichung 2.35) sowie andere Abhängigkeiten bzgl.  $\eta_{PM}$  über den zu betrachtenden Parameterraum als konstant angenommen werden können. Wenn  $T_{ed}$  nicht bekannt sein sollte und die verschiedenen Ionenspezies unterschiedliche Ionenenergieverteilungen hätten, könnten keine quantitativen Ionendichten aus den PM-Signalen abgeleitet werden. Erfreulicherweise gibt es Fälle, in denen die IEVs verschiedener Ionenspezies in Position und Form in erster Näherung vergleichbar sind. Für diese Fälle ist es möglich normierte Ionendichten aus den relativen Dichten abzuleiten, da sich die Nachweisempfindlichkeit beim Normierungsprozess herauskürzt (siehe Gleichung 2.37). Die normierten Dichten ergeben sich somit zu:

$$n_{PM,i,norm} = \frac{n_{PM,i,rel}}{n_{PM,rel}}. \quad (2.47)$$



## 2.6.4 Linearität und Reproduzierbarkeit des Plasmamonitor

Aufgrund der bereits erwähnten Sättigungserscheinungen der PM-Signale bei hohen Plasmadichten wird die Linearität des PM in separaten Experimenten getestet. Eine Neonentladung wird untersucht, da Ne Isotope mit der Masse 20 und 22 amu mit einer natürlichen Häufigkeit von  $^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne} = 0.102$  besitzt. Dies erlaubt die Linearität innerhalb einer Größenordnung in einem Experiment zu testen. Um diesen Bereich zu erweitern, werden Druck und HF-Leistung variiert. Somit kann die Signalintensität  $S_{\text{PM,Ne}}$  der Neonionen um zwei Größenordnungen verändert werden. Dieser Bereich der Signalintensität entspricht gleichzeitig dem untersuchten Intensitätsbereich der  $\text{H}_2$ -Ar-Ionenmessungen. Für diese Plasmabedingungen wird das Verhältnis  $\tilde{S}_{\text{PM},22}/\tilde{S}_{\text{PM},20}$  von  $^{22}\text{Ne}^+$  und  $^{20}\text{Ne}^+$  bestimmt, wobei  $\tilde{S}_{\text{PM}}$  das über die Diskriminatorspannung integrierte Signal ist. Der gemessene Mittelwert des Verhältnisses, welcher über den gesamten untersuchten Parameterbereich gemittelt wird, beträgt  $\langle \tilde{S}_{\text{PM},22\text{Ne}}/\tilde{S}_{\text{PM},20\text{Ne}} \rangle = 0.096$  mit einer Standardabweichung von 0.004. Unter Berücksichtigung von  $T_{md}$  beträgt der Wert des Verhältnisses 0.101. Aus der Standardabweichung wird geschlossen, dass die Unsicherheit des Intensitätsverhältnisses in dem betrachteten Bereich weniger als 4 % beträgt.

Die Reproduzierbarkeit des PM wird durch eine Wiederholungsmesskampagne der  $\text{H}_2$ -Ar-Messungen an zwei aufeinanderfolgenden Tagen unter sonst gleichen Bedingungen geprüft. Die Standardabweichung der relativen Änderungen der einzelnen PM-Signalintensitäten beträgt 8 %.

## 2.6.5 Messung der Ionensignale im $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$ -Ar-Plasma

Im untersuchten  $\text{H}_2$ -Ar-Plasma werden die IEVs für jede einzelne Plasmabedingung ( $f_{\text{Ar}}$ ) und jede einzelne Ionenspezies gemessen. Da im  $\text{H}_2$ -Ar-Plasma nur 5 Ionenspezies mit messbarem Signal vorhanden sind, kann die Messung der jeweiligen IEVs innerhalb eines Messtages realisiert werden. Im Gegensatz dazu befinden sich im  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$ -Ar-Plasma deutlich mehr Ionenspezies (insgesamt 12). Daher ist es nicht möglich die IEVs für alle Ionenspezies  $i$  und alle Plasmabedingungen innerhalb eines Messtages - und somit ohne Unterbrechung des Leistungs-An-Zustands - aufzunehmen. Um die Messzeit zu reduzieren wird für jede Plasmabedingung ein analoges Massenspektrum der Plasmaionen ( $i\text{MS}$ ) bei einer festen Diskriminatorspannung aufgenommen. Nach den Bemerkungen am Ende von Abschnitt 2.6.1 und Gleichung 2.36 ist dies prinzipiell zulässig, um normierte Ionenflüsse zu erhalten, da der Spezialfall vorliegt, dass die Form aller IEVs gleich ist. Weiterhin wird zur Messung des  $i\text{MS}$  der SEV (und nicht der Faraday-Cup) verwendet. Daher müssen zwei Dinge beachtet werden, um die Peakhöhe des  $i\text{MS}$   $h_{\text{PM},i}^{\text{MS}}$  einer Ionenspezies  $i$  mit der Peakhöhe der IEV  $h_{\text{PM},i}$  gleichsetzen zu können. Zum Einen muss der Unterschied zwischen dem Maximum der  $i\text{MS}$  und dem Integral der IEV beachtet werden. Dies ist vor allem der Fall, falls die Positionen des Maximums der IEV für verschiedene  $i$  voneinander abweichen, da das analoge Massenspektrum nur bei einer festen Diskriminatorspannung  $V_{\text{PM}}$  gemessen wird. Dieses  $V_{\text{PM}}$  ist so gewählt, dass es der durchschnittlichen Maximumposition der IEVs aller betrachteten Ionenspezies  $i$  bei einer festen Plasmabedingung entspricht. Zum Anderen muss auch der Unterschied zwischen der Messung der  $i\text{MS}$  mit dem SEV und dem Faraday-Cup beachtet werden, da der SEV eine von den Ionenmassen abhängige Empfindlichkeit besitzt. Vergleichende Messungen des PM der einzelnen Fälle ( $i\text{MS}$  vs. IEV; SEV vs. Faraday-Cup) ergeben, dass sich nur für die 3 leichtesten Ionenspezies ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$  und  $\text{H}_3^+$ ) Unterschiede ergeben. Für Ionen höherer Ionenmasse wird kein signifikanter Unterschied festgestellt. Für die 3 leichtesten Ionenspezies werden aus den vergleichenden Messungen Korrekturfaktoren  $C_i$  bestimmt, sodass  $h_{\text{PM},i} = C_i \cdot h_{\text{PM},i}^{\text{MS}}$  erreicht wird.

## 2.7 Ionisationsschwellenmassenspektrometrie

### 2.7.1 ITMS-Prinzip zur Messung von Radikalteilchendichten

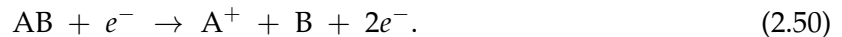
Bei der Ionisationsschwellenmassenspektrometrie (ITMS) misst das Massenspektrometer (im vorliegenden Fall der PM) im Neutralgasmodus. Im Ionisator werden neutrale Gasteilchen ionisiert, um diese nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis im QMS separieren zu können. Üblicherweise geschieht dies mit einem Elektronenstrahl, der eine Energie von 70 eV besitzt. Es können einfache, mehrfache, direkte und dissoziative Ionisationen auftreten. Das Signal  $I_{PM}$  ist proportional zum Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  der Elektronenstoßreaktion und zur Dichte  $n$  der Teilchen im Ionisationsraum (siehe z.B. Ref. [152, 154]):

$$I_{PM} \propto \sigma \cdot n. \quad (2.48)$$

Bei der Messung der Radikalteilchenspezies A, die aus einem Muttermolekül AB hervorgeht, sind zwei Prozesse entscheidend, die zu einem Signal auf dem Massenkanal von A führen. Zum Einen die direkte Ionisation:



mit der Schwellenenergie  $E_{thr1}$  und zum Anderen die dissoziative Ionisation:



mit der Schwellenenergie  $E_{thr2}$ . Hierbei ist  $E_{thr1} < E_{thr2} = E_{thr1} + E_{diss}(A-B)$ , wobei  $E_{diss}(A-B)$  die Bindungsenergie zwischen A und B ist. Ein Energieschema ist in Abb. 2.11 am Beispiel von Stickstoff und Wasserstoff gezeigt. Um die dissoziative Ionisation zu unterdrücken, sodass das gemessene Signal nur noch aus direkter Ionisation stammt, muss die zu verwendende Elektronenenergie  $E_{MS}$  im Massenspektrometer somit im Bereich  $E_{thr1} < E_{MS} < E_{thr2}$  liegen. Typische Werte von  $E_{MS}$  bei Einfachionisation liegen im Bereich von 10 bis 20 eV. Dagegen wird üblicherweise im Standard-Quadrupol-Massenspektrometer eine Elektronenenergie von 70 eV verwendet, da in diesem Energiebereich in der Regel die Ionisationswirkungsquerschnitte maximal sind. Ein Nachteil dieser geringen Energie  $E_{MS}$  im Vergleich zu den standardmäßigen 70 eV ist die Signalreduktion, da der Wirkungsquerschnitt der Elektronenstoßreaktion im Bereich von  $E_{thr1}$  sehr gering ist. Andererseits ist bei 70 eV Elektronenenergie zwar genug Signal vorhanden, da aber in den meisten Fällen die Dichte von AB viel größer als die Dichte von A ist, ist der Beitrag der dissoziativen Ionisation zum Signal meist dominant. Deshalb ist bei 70 eV ein quantitativer Nachweis der Radikalteilchen aus dem Plasma im Allgemeinen nicht möglich. Ionisierungs- und Schwellenenergien für die betrachteten Spezies sind in Tabelle 2.3 zusammengestellt.

In der vorliegenden Arbeit wird der PM verwendet, da sich dieser näher als das MBMS am untersuchten Plasma befindet. Zur Absolutkalibrierung müssen die Strahlanteile der Signale der Radikalteilchen sowie des Kalibriergases bekannt sein (siehe dazu auch Referenzen [152, 162, 70, 69]). Für eine Absolutkalibrierung von Radikalteilchendichten ist der PM nicht ausgelegt. Dies liegt zum Einen daran, dass kein Hintergrundanteil vom Signal für stabile Neutrale ermittelt werden kann und zum Anderen an einem Signaldriften des PM in Neutralmodus. Mit dem PM werden nur relative Radikalteilchendichten bestimmt. Eine Absolutkalibrierung ist für die Messung der Abklingzeit der Radikalteilchendichte im Afterglow nicht nötig.

### 2.7.2 Bestimmung der Kathodenspannung (PM) und Identifizierung der Radikalteilchen

Die grundlegenden Effekte und Einstellungen der ITMS werden vorrangig an Stickstoffradikalen in einem Stickstoffplasma sowie an Wasserstoffradikalen in einem Wasserstoffplasma untersucht. An diesen Radikalteilchenspezies werden die grundlegenden Effekte diskutiert. Die

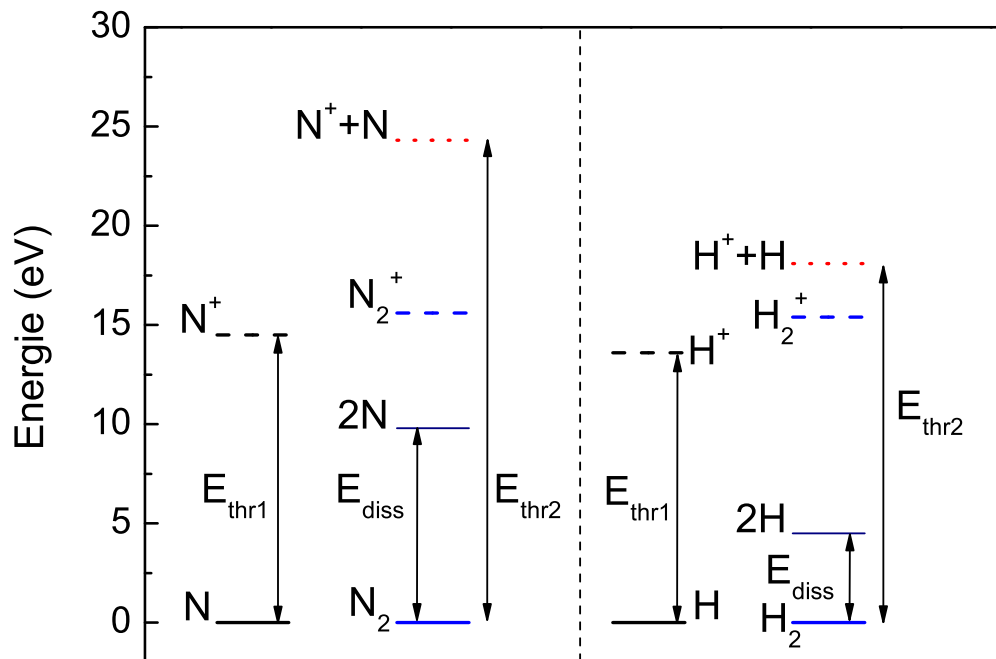


Abbildung 2.11: Energieschema am Beispiel von Stickstoff und Wasserstoff. Schwellenenergien:  $E_{thr1}$  - Energie zur Ionisation des Radikalteilchens,  $E_{thr2}$  - Energie zur dissoziativen Ionisation des Muttermoleküls,  $E_{diss}$  - Bindungsenergie des Muttermoleküls.

in einem  $H_2$ - $N_2$ -Mischplasma zusätzlich auftauchenden Radikalteilchenspezies  $NH$  und  $NH_2$  werden auch, jedoch nicht in der Intensität wie die Reinplasmen untersucht.

Im Gegensatz zu unreaktiven Gasteilchen können Radikalteilchen schon beim ersten Wandkontakt aufgrund ihrer Reaktivität verloren gehen. Daher ist es entscheidend, dass der Teilchenstrahl aus dem Plasma keinen Wandkontakt auf dem Weg zum Ionisator hat. Dies ist im vorliegenden Fall des Plasmamonitor gewährleistet, dessen Ionisationskammer sich in Sichtlinie zum Plasma befindet und durch zwei Blenden von der Plasmakammer getrennt ist (siehe Abschnitt 2.1).

In einem reinen  $N_2$ - bzw.  $H_2$ -Plasma ( $p = 3 \text{ Pa}$ ,  $p = 300 \text{ W}$ ) werden auf den Massenkanälen 14 und 1 amu/e die jeweiligen Signale von  $N^+$  und  $H^+$  gemessen, die in Abb. 2.12 und 2.13 dargestellt sind. Dabei wird die Kathodenspannung  $V_{cath}$  der Elektronen des PM-Ionisators variiert. Zusätzlich zu den Signalen sind in Abb. 2.12 und 2.13 die Wirkungsquerschnitte für direkte und dissoziative Ionisation eingezeichnet. Die Messungen werden für einen festen Wert  $V_{cath}$  mit der MCS-Karte im gepulsten Modus durchgeführt (siehe dazu Abschnitte 2.1.7 und 2.7.3). Die  $P_{on}$ -Messung erfolgt am Ende der  $P_{on}$ - und die  $P_{off}$ -Messung am Ende der  $P_{off}$ -Phase.

In Abb. 2.12 ist zu sehen, dass das Messsignal von  $N^+$  mit sinkendem  $V_{cath}$  abnimmt. Unterhalb von  $V_{cath} = (27 \pm 1) \text{ V}$  gibt es für die zwei unterschiedlichen Zustände (Plasma ein und aus) deutlich unterscheidbare Signale. Der Unterschied im Signal zwischen Plasma-an- und Plasma-aus-Messung für  $V_{cath} < 27 \text{ V}$  ist größer als ein Faktor 20. Für  $V_{cath} \leq 27 \text{ V}$  fällt das Signal, das während  $P_{off}$  gemessen wird, mit sinkendem  $V_{cath}$  deutlich ab. Für  $16 \leq V_{cath} \leq 27 \text{ V}$  ist das Signal, das während  $P_{on}$  gemessen wird, annähernd konstant. Für  $V_{cath} \leq (16 \pm 1) \text{ V}$  gibt es einen deutlichen Signalabfall mit sinkendem  $V_{cath}$ . Das Signal wird bis zu  $V_{cath} = 14 \text{ V}$  aufgenommen.

Die ITMS-Messung des  $H^+$ -Signals (Abb. 2.13) im  $H_2$ -Plasma (Plasma-an) und im  $H_2$ -Gas

Reaktion	$E$ (eV)	Quelle
$e^- + H \rightarrow H^+ + 2e^-$	13,6	[78]
$e^- + H_2 \rightarrow H^+ + H + 2e^-$	18,1	[78]
$e^- + H_2 \rightarrow H_2^+ + 2e^-$	15,4	[78]
$e^- + H_2 \rightarrow 2H + e^-$	4,5	[78]
$e^- + N \rightarrow N^+ + 2e^-$	14,5	[70]
$e^- + N \rightarrow N(D) + e^-$	2,4	[155]
$e^- + N \rightarrow N(P) + e^-$	3,6	[155]
$e^- + N_2 \rightarrow N^+ + N + 2e^-$	24,3	[70]
$e^- + N_2 \rightarrow N_2^+ + 2e^-$	15,6	[156]
$e^- + N_2 \rightarrow N_2(v = 10) + e^-$	2,7	[156]
$e^- + N_2 \rightarrow N_2(A) + e^-$	6,2	[70]
$e^- + N_2 \rightarrow 2N + e^-$	9,8	[156]
$e^- + NH_3 \rightarrow NH_3^+ + 2e^-$	10,4 (10,3)	[157] ([158])
$e^- + NH_3 \rightarrow NH_2^+ + H + 2e^-$	16,5 (15,9)	[157] ([158])
$e^- + NH_3 \rightarrow NH^+ + 2H + 2e^-$	22,9	[157]
$e^- + NH_3 \rightarrow N^+ + 3H + 2e^-$	29,5	[157]
$e^- + NH_3 \rightarrow H^+ + NH_2 + 2e^-$	23,0	[157]
$e^- + NH_3 \rightarrow NH_2 + H + e^-$	5,6	[159]
$e^- + NH_3 \rightarrow NH + 2H + e^-$	8,6	[159]
$e^- + NH_3 \rightarrow NH + H_2 + e^-$	3,9	[159]
$e^- + NH_2 \rightarrow NH_2^+ + 2e^-$	11,5 (10,2)	[158] ([160])
$e^- + NH_2 \rightarrow NH^+ + H + 2e^-$	18,3	[158]
$e^- + NH_2 \rightarrow NH + H + e^-$	3,9	[160]
$e^- + NH \rightarrow NH^+ + 2e^-$	13,6 (13,1)	[158] ([160])
$e^- + NH \rightarrow N^+ + H + 2e^-$	18,3	[158]
$e^- + NH \rightarrow N + H + e^-$	4,1 (3,3)	[161] ([160])
$e^- + Ar \rightarrow Ar^+ + 2e^-$	15,8	[78]
$e^- + He \rightarrow He^+ + 2e^-$	24,6	[78]

Tabelle 2.3: Schwellen- bzw. Bindungsenergien  $E$  für Ionisation, Anregung und Dissoziation von ausgewählten Spezies.

(Plasma-aus) weist die gleichen qualitativen Merkmale wie bei der Messung an  $N^+$  auf. Jedoch ist bei der  $H^+$ -Messung der Energiebereich, in dem es einen signifikanten Unterschied zwischen der Plasma-an- und der Plasma-aus-Messung gibt, geringer als bei der  $N^+$ -Messung, da jedes Atom und Molekül eigene, charakteristische Schwellenenergien besitzt. Weiterhin ist der Signalunterschied zwischen Plasma-an- und Plasma-aus-Messung ungefähr ein Faktor 3 und somit deutlich niedriger als bei der  $N_2$ -Messung.

Aufgrund von Potentialdurchgriffen der Ionenoptik in den Ionisator eines Massenspektrometers kann es zu Abweichungen zwischen der angelegten Kathodenspannung  $V_{cath}$  und der tatsächlichen Elektronenenergie  $E_{cath}$  kommen. Ein Vergleich der beobachteten Schwellenenergien mit den Ionisierungsenergien aus Tabelle 2.3 ergibt eine Verschiebung um  $\Delta V_{cath}$  von -2 V:

$$E_{cath} = e \cdot (V_{cath} + \Delta V_{cath}). \quad (2.51)$$

Im Folgenden werden die Schwellwerte im Einzelnen diskutiert. Die theoretischen Schwellenenergien für direkte und dissoziative Ionisation werden mit  $E_{thr1}$  bzw. mit  $E_{thr2}$  bezeichnet. Die Form der Signale  $I_{PM}$  als Funktion von  $E_{cath}$  werden durch die Form von  $\sigma$  als Funktion von  $E_{cath}$  bestimmt, da  $I_{PM} \sim \sigma$  (siehe Gleichung 2.48). In den Abb. 2.12 und 2.13 sind die Wirkungsquerschnitte für die direkte und die dissoziative Ionisation eingezeichnet, wobei Kurven

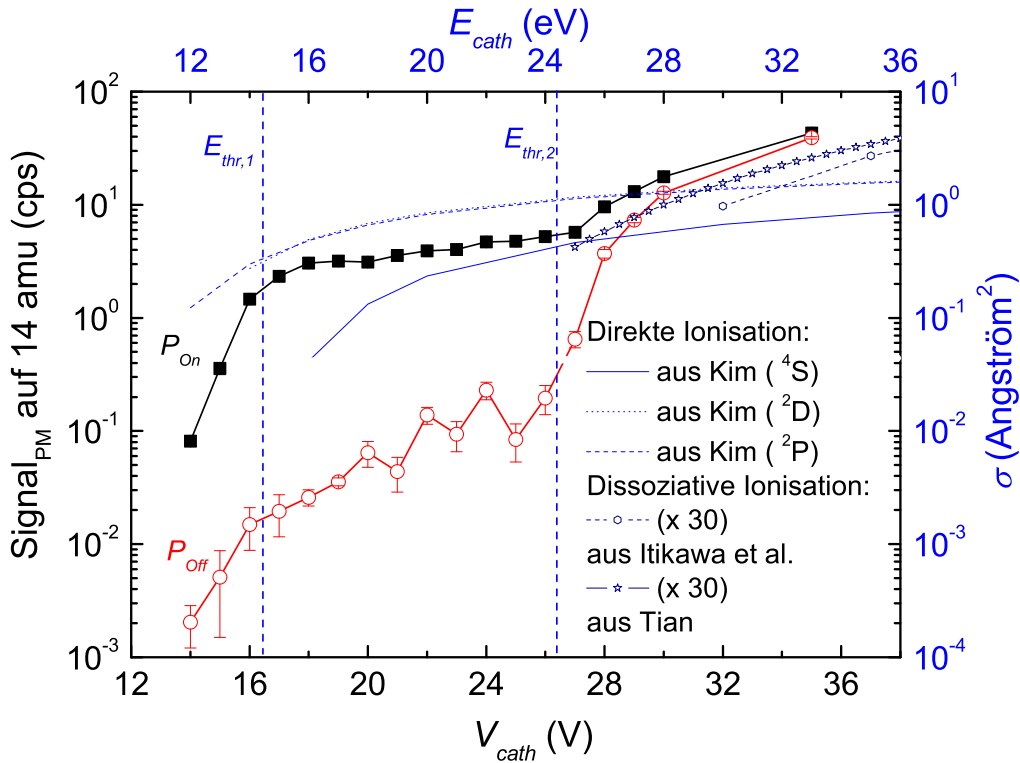


Abbildung 2.12: ITMS von  $N^+$  auf Massenkanal 14 amu/e im Plasma-an- ( $P_{on}$ ) und Plasma-aus-Zustand ( $P_{off}$ ) einer  $N_2$ -Entladung bei 3 Pa, 300 W (gepulster Modus: 10ms an und 10 ms aus) mit dem Plasmamonitor (PM) gemessen. Weiterhin sind die Wirkungsquerschnitte für direkte (aus [163]) und dissoziative (aus [164, 165]) Ionisation eingezeichnet. Die blauen gestrichelten Linien geben die theoretischen Schwellenenergien für direkte ( $E_{thr,1}$ ) und dissoziative ( $E_{thr,2}$ ) Ionisation an.

$\sigma(E_{cath})$  von mehreren Literaturquellen gezeigt werden. Die Kurven  $\sigma(E_{cath})$  für eine einzelne Reaktion unterscheiden sich deutlich in Form und absoluten Werten für unterschiedliche Literaturquellen. Dies liegt daran, dass die in der Literatur experimentell bestimmten  $\sigma(E_{cath})$  nahe der Schwellenenergie schwierig zu bestimmen sind. Im Folgenden werden anstatt der Form von  $\sigma$  als Funktion von ( $E_{cath}$ ) die theoretischen Schwellenenergiepositionen aus Tabelle 2.3 mit den experimentellen Kurven  $I_{PM}$  als Funktion von ( $E_{cath}$ ) verglichen, um die Radikale N (Abb. 2.12) und H (Abb. 2.13) eindeutig zu identifizieren.

### Messung von atomarem Stickstoff

Für das  $N^+$ -Signal liegt die experimentell ermittelte Schwelle bei  $E_{cath} = 25 \pm 1$  eV. Dies stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit der theoretischen Schwelle von  $E_{thr2}(N^+) = 24,3$  eV überein (siehe Tab. 2.3). Ein Signal wird bis  $E_{cath} = 12$  eV gemessen. Eine deutliche Abnahme des Signals mit sinkender Energie ist für  $E_{cath} \leq 15$  eV zu sehen. Diese gemessene Position entspricht  $E_{thr1}(N^+) = 14,5$  eV. Die Signale für  $12 \leq E_{cath} \leq 15$  eV liegen deutlich über dem Plasma-aus-Signal, das auf das Vorhandensein von metastabilen  $N(^2D)$  und  $N(^2P)$  zurückzuführen ist.  $N(^2D)$  liegt 2,4 eV und  $N(^2P)$  3,8 eV über dem Grundzustand  $N(^4S)$  (siehe Tabelle 2.3). Daher reduziert sich die  $N(^4S)$ -Schwelle von  $E_{thr1}(N^+) = 14,5$  eV für  $N(^2D)$  und  $N(^2P)$  auf 12,1 eV bzw. 10,7 eV. Die  $N(^2D)$ -Schwelle von  $E_{thr1} = 12,1$  eV stimmt mit dem beobachteten Wert von  $E_{cath} = 12$  eV überein. Insgesamt wird daraus geschlossen, dass es sich unterhalb von  $E_{thr2}(N^+)$  tatsächlich um die Messung von atomarem Stickstoff aus dem Plasma handelt, da die experi-

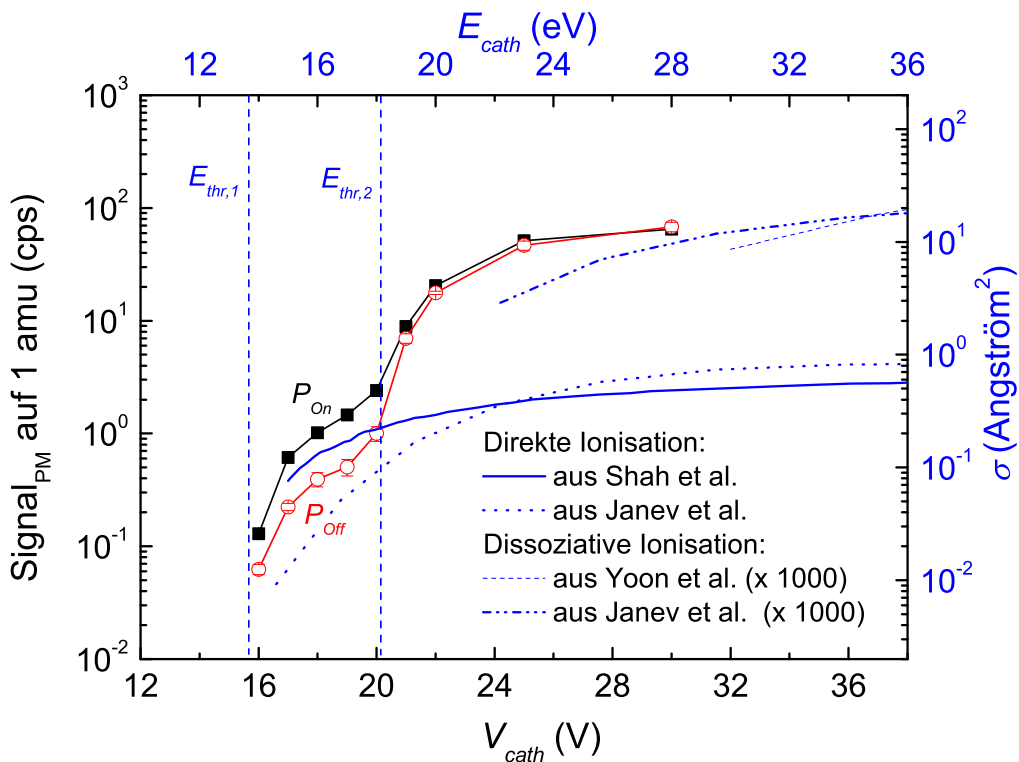


Abbildung 2.13: ITMS von  $H^+$  auf Massenkanal 1 amu/e im Plasma-an- ( $P_{on}$ ) und Plasma-aus-Zustand ( $P_{off}$ ) einer  $H_2$ -Entladung bei 3 Pa, 300 W (gepulster Modus: 50ms an und 50 ms aus) mit dem Plasmamonitor (PM) gemessen. Weiterhin sind die Wirkungsquerschnitte für direkte (aus [166, 167]) und dissoziative (aus [168, 167]) Ionisation eingezeichnet. Die blauen gestrichelten Linien geben die theoretischen Schwellenenergien für direkte ( $E_{thr,1}$ ) und dissoziative ( $E_{thr,2}$ ) Ionisation an.

mentell ermittelten Schwellen mit den theoretischen Schwellenenergien übereinstimmen und da es einen deutlichen Signalunterschied zwischen Plasma-an- und Plasma-aus-Messung gibt.

#### Messung von atomarem Wasserstoff

Im Fall des  $H^+$ -Signal liegt eine Schwelle bei  $E_{cath} = 18 \pm 1$  eV, welche mit  $E_{thr2}(H^+)$  übereinstimmt. Ein Signal wird für  $E_{cath} \geq 14$  eV gemessen. Diese Energie entspricht innerhalb der Messgenauigkeit  $E_{thr1}(H^+) = 13,6$  eV. Durch die Übereinstimmung der Positionen mit den Schwellenenergien und durch den deutlichen Signalunterschied zwischen Plasma-an- und Plasma-aus-Messung wird daraus geschlossen, dass es sich unterhalb von  $E_{thr2}(H^+)$  tatsächlich um die Messung von atomarem Wasserstoff aus dem Plasma handelt.

Für die Messung der relativen Radikalteilchendichte in gepulsten Plasmen wird eine feste Kathodenspannung  $V_{cath}$  eingestellt. Mit Kenntnis der Abb. 2.12 und 2.13 wird für den Massenkanal 14 amu/e ein  $V_{cath}$  von 20 V ( $E_{cath}(N^+) = 18$  eV) und für den Massenkanal 1 amu/e ein  $V_{cath}$  von 17 V ( $E_{cath}(H^+) = 15$  eV) gewählt. Weiterhin wird unter Berücksichtigung von Tabelle 2.3 für das NH Radikal auf dem Massenkanal 15 amu/e ein  $V_{cath}$  von 18 V ( $E_{cath}(NH^+) = 16$  eV) und für das  $NH_2$  Radikal auf dem Massenkanal 16 amu/e ein  $V_{cath}$  von 16 V ( $E_{cath}(NH_2^+) = 14$  eV) ausgewählt.

### 2.7.3 Ausschluss von Störeinflüssen

In Abb. 2.12 und 2.13 ist zu erkennen, dass es zwar einen deutlichen Signalunterschied zwischen Plasma an und aus gibt, jedoch auch im Plasma-aus-Zustand Signale (Untergrund) gemessen werden. Für das Stickstoffplasma wird eine relativ kurze Plasma-aus-Zeit von 10 ms gewählt. Aber auch Langzeitmessungen auf 14 amu/e bei  $V_{cath} = 14$  V über viele Stunden ergeben, dass es eine durchschnittliche Signalrate von 0,1 counts/s gibt. Im Fall des Wasserstoffplasmas beträgt die Plasma-aus-Messung rund 1/3 des Wertes der Plasma-an-Messung. Eine mögliche Erklärung ist, dass das Signal während der Plasma-aus-Messung ein Artefakt ist und durch Dissoziation der Muttermoleküle am heißen Filament des PM erklärt wird. Dies wurde auch von Kae-Nune et al. beobachtet [169].

In Abschnitt 2.7.2 wird vom Grundzustand des Muttermoleküls ausgegangen. Im Folgenden wird der Einfluss von vibratorisch angeregten und metastabilen Zuständen diskutiert, welche eine verringerte Schwellenenergie zur  $N^+$ -Produktion besitzen. Es wird gezeigt, dass mit den gewählten  $E_{cath}$  diese Einflüsse vernachlässigt werden können. Für die Betrachtungen dienen die Potentialkurven von  $N_2$  [156] und  $H_2$  [78] und Tab. 2.3.

Zum Nachweis von atomarem Stickstoff wird  $E_{cath} = 18$  eV gewählt. D.h., dass nur angeregte  $N_2$ -Moleküle ionisiert werden können, deren potentielle Energie mindestens  $24,3$  eV  $- 18$  eV =  $6,3$  eV über dem Grundzustand  $N_2(X)$  liegt. Die vibratorische Besetzung kann mit einer typischen Vibrationstemperatur von  $T_{vib} = 11000$  K [170] zu  $N_2(vib)/N_2(X) \propto \exp(-6,3eV/1eV) = 0,002$  abgeschätzt werden, das in der Größenordnung von  $N/N_2(X)$  liegt. Mit  $\sigma_{N_2(vib) \rightarrow N^+} \lesssim \sigma_{N \rightarrow N^+}$  und Gleichung 2.48 folgt, dass der Beitrag von  $N_2(vib)$  zum  $N^+$ -Signal vernachlässigt werden kann. Der metastabile Zustand  $N_2(A)$  hat ein Dichteverhältnis  $N_2(A)/N_2(X)$  in der Größenordnung von  $N/N_2(X)$ , wie mit dem Ratengleichungsmodell gezeigt wird (siehe Abschnitt 4.2.1). Die Anregungsenergie von  $N_2(A)$  beträgt  $6,3$  eV. Direkt an der Schwelle von  $\sigma_{N_2(A) \rightarrow N^+}$  ( $E_{cath} = 18$  eV) kann jedoch der Einfluss von  $N_2(A)$  vernachlässigt werden.

Für die ITMS an H wird eine Schwellenenergie von  $16$  eV gewählt. Daher sind abzüglich der Ionisierungsenergie von atomarem Wasserstoff  $E_{thr1}$  ca.  $2$  eV übrig.  $2$  eV über dem Grundzustand liegen die angeregten  $H_2(v)$  mit  $v \geq 4$ . Eine analoge Betrachtung für den atomaren Wasserstoff zeigt, dass auch hier aufgrund eines niedrigen  $T_{vib}$  ( $T_{vib} \approx (2000 - 4000)$  K [119, 171, 172]) eine relative Besetzungsdichte für  $v \geq 4$  von  $H_2(v \geq 4)/H_2(X) \approx 10^{-5} \cdot 10^{-3}$  vorliegt [81]. Diese niedrige Besetzungsdichte für  $v \geq 4$  hat daher einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Produktion von H-Atomen. Metastabiles  $H_2$  kommt in relevanten Dichten nicht vor [63].

Im Folgenden wird die Linearität der Intensitätsskala des PM im SEV-Modus diskutiert, die eine Grundvoraussetzung zur Messung der Abklingzeit ist. Im Gegensatz zur Ionenmessung werden die Neutralen mit dem SEV detektiert, da mit diesem eine bessere Dynamik und Zeitaufösung erreicht werden kann. Die Linearität wird zum Einen mit dem Isotopenverhältnis von Neon überprüft. Eine Beschreibung der Vorgehensweise befindet sich in Abschnitt 2.6.4. Zum Anderen wird nach Gaszufuhrstopp von Argon in die Plasmakammer die Abklingzeit des Ar-Signals sowohl mit dem PM als auch mit dem MBMS gemessen. Das Experiment wird für zwei verschiedene Drücke durchgeführt. Beide Messgeräte zeigen ein exponentiell abklingendes Verhalten des Signals über der Zeit. Weiterhin lieferten beide Messgeräte die gleiche Abklingzeit. Daher wird geschlossen, dass sowohl der PM als auch das MBMS eine lineare Intensitätsskala aufweisen.

Für die Messungen in gepulsten Plasmen werden die Messereignisse des SEV mit der MCS-Karte gezählt. Die Linearität und Stabilität der MCS-Karte wurden in einer separaten Arbeit überprüft [106]. In der vorliegenden Arbeit wird zusätzlich das Übereinstimmen der Zählerereignisse zwischen MCS-Karte und der ursprünglichen Zählleinheit des SEVs der Firma Pfeiffer erfolgreich überprüft.

Die Zählereignisse  $N$  werden innerhalb einer Zeit  $\Delta t$  gemessen, welche sich aus der Zählzeit  $t_{dwell}$  auf einem Messkanals der MCS und der Anzahl der Durchläufe  $Z_{pass}$  zusammensetzt:

$\Delta t = t_{\text{dwell}} \cdot Z_{\text{pass}}$ . Der statistische Fehler der gezählten Ereignisse  $N$  beträgt  $\pm\sqrt{N}$ . Das Signal  $S$  wird aus  $S = N/\Delta t$  berechnet und hat die Einheit Zählereignisse pro Sekunde.



# Kapitel 3

## Modell

Ein nulldimensionales Modell wird verwendet, um Dichten von Ionen und Radikalteilchen zu berechnen. Diese Dichten ergeben sich durch Lösen von Ratengleichungen, welche sich aus Reaktionen im Plasmavolumen und Verluste der Ionen und Radikalteilchen an der Wand zusammensetzen. Die wichtigsten Eingangsparameter in das Modell sind die Elektronendichte und die Hintergrundgasdichten.

### 3.1 Generelles

Zur theoretischen Beschreibung eines Niedertemperaturplasmas werden im Allgemeinen globale Modelle verwendet, um die Elektronentemperatur, die Elektronendichte und die Speziesdichten durch Lösen der Leistungs- und Teilchenbilanz unter der Quasineutralitätsbedingung selbstkonsistent zu berechnen [78, 173, 81, 82, 174]. Das hier verwendete Modell berücksichtigt jedoch nur die Teilchenbilanz unter Beachtung der Quasineutralitätsbedingung. Die Leistungsbilanz, welche die absorbierte HF-Leistung mit den Plasmaprozessen - vor allem mit der Elektronendichte - verbindet, wird nicht berücksichtigt. Daher kann die Elektronendichte mit dem hier gezeigten Modell nicht berechnet werden und muss als Input-Parameter bereitgestellt werden.

Das Modell berechnet die Ionendichten  $n_i$ , die Radikalteilchendichten  $n_{rad}$ , die Wandverlustzeit von atomarem Wasserstoff  $t_{wH}$  und die Elektronentemperatur  $T_e$ . Das Modell berücksichtigt Dichten von Elektronen, positiven Ionen, Radikalen und den Hintergrundgasspezies. Für Ar, N<sub>2</sub> und N werden darüber hinaus angeregte Zustände mit in das Modell einbezogen. Ein Überblick über die betrachteten Spezies für das H<sub>2</sub>-Ar- und das H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma ist in Tabelle 3.1 gegeben. In der Teilchenbilanz werden Stöße im Plasmavolumen und Verluste auf die das Plasma umgebenden Wände berücksichtigt. Das Modell ist nulldimensional und berechnet Dichten im Plasmazentrum (auch Plasma-Bulk genannt). In den folgenden Unterabschnitten werden die Modellannahmen, das Berechnungsverfahren, die Volumenreaktionen mit den einzelnen Reaktionsätzen und die Wandverluste im Detail vorgestellt.

Die Modelleingangsparameter ('Input') sind zum Einen alle benötigten Ratenkoeffizienten. Diese Datenbasis wird im Abschnitt 3.5 detailliert erklärt. Die verbleibenden Inputparameter sind experimentell ermittelte Größen, und zwar die Elektronendichte  $n_e$ , die Gastemperatur  $T_g$ , der Gesamtdruck  $p$ , die Dichte des atomaren Wasserstoffs  $n_H$ , die Temperaturen sowie Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten von N, NH und NH<sub>2</sub>, die Anteile der Hintergrundgase  $f_j$  am Gesamtdruck und die Geometrie der Plasmakammer. Die Hintergrundgasdichten  $n_j$  ( $j = \text{H}_2, \text{N}_2, \text{Ar}$  oder  $\text{NH}_3$ ) werden mit der idealen Gasgleichung  $n_j = p_j / (k_B T_g)$  berechnet. Die Ausgabeparameter des Modells ('Output') sind  $n_i, n_{rad}, T_e$  und  $t_{wH}$ . Die Dichten  $n_i$  und  $n_{rad}$  werden durch Lösen eines Ratengleichungssystems berechnet, welches detailliert in Abschnitt 3.3 erklärt ist. Eine Variation in  $T_e$ , welche genau genommen ein Eingangsparameter in das Ratengleichungssystem ist, wird verwendet, um die Randbedingung der Quasineutralität zu erfüllen. Dies ist

Plasma	H <sub>2</sub> -Ar	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar
Hintergrundgasspezies <i>j</i>	H <sub>2</sub> , Ar	H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Ar, NH <sub>3</sub>
Radikalteilchenspezies <i>rad</i>	H	H, N, NH, NH <sub>2</sub>
Elektronen	e <sup>-</sup>	e <sup>-</sup>
Ionenspezies <i>i</i>	H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Ar <sup>+</sup> , ArH <sup>+</sup>	H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> <sup>+</sup> , N <sup>+</sup> , NH <sup>+</sup> , NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , N <sub>2</sub> H <sup>+</sup> , Ar <sup>+</sup> , ArH <sup>+</sup>
Sonstige Spezies	angeregtes Ar	angeregtes Ar, N <sub>2</sub> , N

Tabelle 3.1: Überblick über die betrachteten Spezies für das H<sub>2</sub>-Ar- und das H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma. Details zu den angeregten Spezies siehe Abschnitt 3.7.

detailliert in Abschnitt 3.4 erklärt. Eine Variation der Wandverlustzeit  $t_{wH}$  des atomaren Wasserstoffs, welche genau genommen auch ein Eingangsparameter in das Ratengleichungssystem ist, wird verwendet, um die berechnete an die gemessene Dichte des atomaren Wasserstoffs anzupassen. Dies ist detailliert im Abschnitt 3.6.2 erklärt.

## 3.2 Modellannahmen

Das Modell basiert auf den folgenden Annahmen und Vereinfachungen:

1. Das Modell ist nulldimensional.
2. Der Verlust von Teilchen auf die das Plasma umgebenden Wände ist Volumen-gemittelt.
3. Elektronenstöße mit dem Hintergrundgas werden berücksichtigt.
4. Ionen-Molekül-Reaktionen (Ionen und Radikale) mit den Hintergrundgasspezies werden berücksichtigt.
5. Stöße unter Beteiligung von drei Stoßpartnern werden aufgrund des niedrigen Drucks vernachlässigt.
6. Die Temperatur der Neutralen und der Ionenspezies wird durch eine Gastemperatur  $T_g$  beschrieben, welche mit der gemessenen Rotationstemperatur von H<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub> gleichgesetzt wird.
7. Die Dichten der Ionen und Radikale werden für den Gleichgewichtszustand berechnet.
8. Negative Ionen werden aufgrund ihrer niedrigen Konzentration nicht berücksichtigt (für H<sup>-</sup> im H<sub>2</sub>-Ar-Plasma siehe auch Ref. [81]; für H<sup>-</sup> und NH<sub>2</sub><sup>-</sup> im H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma siehe Ref. [97]).
9. Vibratorisch angeregte Zustände der Moleküle werden nicht mit berücksichtigt.
10. Angeregte Zustände von Ar, N und N<sub>2</sub> werden berücksichtigt. (siehe Abschnitt 3.7)
11. Die Dichte von NH<sub>3</sub> wird im Modell für das H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma als Eingangsparameter vorgegeben. Es wird kein Oberflächenmodell zur Berechnung der NH<sub>3</sub>-Dichte aus den Radikalteilchendichten auf der Oberfläche betrachtet (Details dazu siehe auch Abschnitt 4.2.2).
12. Im Modell werden die Dichten der Hintergrundgasspezies von den Plasmaparametern nicht beeinflusst und daher für die Entladung konstant gehalten. Dies basiert darauf, dass der Dissoziationsgrad (< 10 %) und ferner der Ionisationsgrad ( $\approx 10^{-4}$ ) sehr gering sind. Ein Indiz dafür ist, dass sich der mit dem Kapazitätsmanometer gemessene Druck nach Plasmazündung im Fall des H<sub>2</sub>-Ar-Plasmas nicht bzw. im Fall des H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasmas nicht wesentlich ändert (< 4 %). Im Fall des H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasmas wird die Änderung von  $p$  der Erzeugung von NH<sub>3</sub> zugeschrieben, da im NH<sub>3</sub> 3 H-Atome, im H<sub>2</sub> aber nur 2 H-Atome gebunden sind.

Volumenrekombinationen sind im Allgemeinen für den betrachteten Druckbereich und den Plasmakammerabmessungen der Größenordnung von 100 mm unwahrscheinlich. Bei Elektronen-Ionen-Rekombinationen liegt dies am geringen Dissoziationsgrad von der Größenordnung von  $10^{-4}$ . Elektronen-Ionen-Rekombinationsreaktionen werden in der vorliegenden Arbeit zwar nicht vernachlässigt (siehe Tabelle 3.14), jedoch in der Diskussion der Ergebnisse nicht weiter erwähnt. Radikalteilchenrekombinationen zu stabilen Neutralen im Volumen werden vernachlässigt, da die Reaktion zur Impulserhaltung einen dritten Stoßpartner benötigen

würde [57, 53, 175]. Nach dem oben aufgeführten Punkt 5 ist dies jedoch unwahrscheinlich.

### 3.3 Teilchenbilanz

Das Ratengleichungssystem basiert auf der Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{\Gamma}_i) = R_{tot}^{iG} - R_{tot}^{iL}. \quad (3.1)$$

Hierbei sind  $n_i$  die Dichte der Spezies  $i$ ,  $\vec{\Gamma}_i = n_i \vec{v}_i$  der gemittelte Teilchenfluss mit der Geschwindigkeit  $\vec{v}_i$  auf die das Plasma umgebenden Wände,  $R_{tot}^{iG}$  und  $R_{tot}^{iL}$  sind die Gesamtreaktionsraten für Produktion (Gain, Index  $G$ ) und Verlust (Loss, Index  $L$ ) der Spezies  $i$ :  $R_{tot}^i = \sum_k R_k^i$ . Im Gleichgewichtszustand müssen sich die Gesamtreaktionsraten für Produktion und Verlust ausgleichen, sodass die zeitliche Variation  $\partial n_i / \partial t$  für jede Spezies  $i$  null ist. Auf diese Weise wird ein Satz von Gleichungen für den Gleichgewichtszustand aufgestellt.

Bei einer typischen Volumenreaktion  $k$ , bei der eine Spezies  $m$  der Dichte  $n_m$  mit der Spezies  $j$  der Dichte  $n_j$  reagiert, um die Spezies  $i$  zu erzeugen, ist die Produktionsrate für  $i$ :

$$R_k^{iG} = n_m n_j K_k. \quad (3.2)$$

$K_k$  bezeichnet den Ratenkoeffizienten dieser Reaktion  $k$ .  $K_k$  ist ein Maß für die Reaktionswahrscheinlichkeit.  $k$  wird als Index einer einzelnen Reaktion verwendet. Analog zur Produktion ist beim Verlust von  $i$  in einer Volumenreaktion  $\tilde{k}$ , bei der  $i$  mit der Spezies  $\tilde{j}$  reagiert, die Verlustrate:

$$R_{\tilde{k}}^{iL} = n_i n_{\tilde{j}} K_{\tilde{k}}. \quad (3.3)$$

Die Verlustfrequenz  $v_{\tilde{k}}^{iL}$  des Prozesses  $\tilde{k}$  ist gegeben durch  $v_{\tilde{k}}^{iL} = n_{\tilde{j}} K_{\tilde{k}}$ . Diese ist mit der dazugehörigen Reaktionsrate über  $R_{\tilde{k}}^{iL} = n_i v_{\tilde{k}}^{iL}$  verbunden.

### 3.4 Berechnung

Das Lösen von Gleichung 3.1, welche ein Ratengleichungssystem mit vielen Spezies beschreibt, ist im Allgemeinen mit einigen Schwierigkeiten verbunden, die im Folgenden erläutert werden. Das zu untersuchende Ratengleichungssystem ist im Allgemeinen nichtlinear. Weiterhin sind die Ratengleichungen gekoppelt. Die Ratenkoeffizienten können unterschiedliche Größenordnungen haben, sodass es sich hierbei um ein steifes Differentialgleichungssystem handelt. Ein steifes Differentialgleichungssystem liegt vor, wenn Lösungsteile des Gleichungssystems auf unterschiedlichen Zeitskalen variieren. Um Gleichung 3.1 mit den hier beschriebenen Schwierigkeiten zu lösen wird der frei verfügbare Solver „Kinetic PreProcessor“ (*KPP*) [176, 177] für dieses nichtlineare, gekoppelte und steife Ratengleichungssystem verwendet. Ein Vorteil von *KPP* ist, dass die Ratengleichungen automatisch aus den vorgegebenen Reaktionen erzeugt werden. Der Nachteil von *KPP* ist die hohe Arbeitszeit zur Lösung eines Datensatzes (mehr dazu siehe weiter unten). In *KPP* wird das Ratengleichungssystem unter Verwendung eines Rosenbrock-Algorithmus gelöst. Der Algorithmus basiert auf einer semi-impliziten Runge-Kutta-Methode mit adaptiver Schrittweite. Damit das Gleichungssystem selbstkonsistent gelöst wird, wird von außen die Quasineutralität als eine zusätzliche Randbedingung vorgegeben. Die berechnete (Index  $c$ ) Elektronentemperatur  $T_e^c$  wird variiert, um die Quasineutralität zu erfüllen:

$$n_e = \sum n_i, \quad (3.4)$$

bei der  $i$  der Index für eine Ionenspezies ist.  $T_e^c$  gilt als erhalten, sobald die Bedingung  $0,98 \leq (\sum n_i) / n_e \leq 1,02$  erfüllt ist. Eine kleine Änderung in der Elektronentemperatur wirkt

sich deutlich auf die Quasineutralität aus, sodass das Modell eine hohe Empfindlichkeit gegenüber der Elektronentemperatur aufweist. Dieser schmale Bereich an tolerierter Abweichung von der Quasineutralität entspricht unter den betrachteten Bedingungen einer Variation in  $T_e^c$  von weniger als 1 %.

Ein Problem des Solvers *KPP* ist, dass dieser keine Quasineutralität als Randbedingung gewährleistet. Weiterhin wird eine hohe Arbeitszeit benötigt, um für einen einzigen Satz an Plasmaparametern Gleichung 3.1 zu lösen, da vor jeder Berechnung die dafür notwendigen Daten einzeln in *KPP* eingefügt werden müssen. Daher wird in der vorliegenden Arbeit ein Berechnungsverfahren entwickelt, um den Zeitaufwand zum Lösen von Gleichung 3.1 zu minimieren. Dazu werden als erstes die Reaktionsraten analysiert und die größten Reaktionsraten identifiziert. Das eigene Berechnungsverfahren besteht aus zwei Iterationsschritten. Im ersten Iterationsschritt  $I_I$  wird das Ratengleichungssystem entkoppelt. Dies wird erreicht, indem zum Einen nur die wichtigsten Raten für Produktion und Verlust berücksichtigt werden. Zum Anderen werden zuerst die Dichten  $n_1^I \dots n_{i-1}^I$  berechnet, die nicht von anderen zu berechnenden Dichten  $n_{i+1}^I \dots n_N^I$  ( $N$  - Gesamtzahl der zu berechnenden Spezies) abhängen. Daraufhin werden die Dichten berechnet, die nur von den schon berechneten Dichten abhängen. Das wird solange fortgesetzt, bis alle Dichten berechnet sind. Diese sukzessive Berechnung ohne eine echte Kopplung muss im Allgemeinen für ein Satz von Ratengleichungen geprüft werden. Die Vermeidung einer Kopplung im vereinfachten Ratengleichungssystem ist oft möglich, weil nur die höchsten Raten in Gleichung 3.1 berücksichtigt werden und weil die Reaktionschemie einer gewissen Abfolge unterliegt: Elektronen erzeugen Primärionen, diese erzeugen Sekundärionen und diese gehen an der Wand verloren. Im zweiten Iterationsschritt  $I_{II}$  werden alle Raten berücksichtigt, die in die Ausgangsgleichung 3.1 eingehen, um die Dichten  $n_i^{II}$  zu berechnen. Dabei werden die Dichten des ersten Iterationsschritts  $n_i^I$  als Eingangsgrößen verwendet.

Zur Überprüfung des eigenen Berechnungsverfahrens sind die Ergebnisse  $n_i^{II}$  mit denen des *KPP*-Algorithmus  $n_i^{KPP}$  verglichen worden. Der Vergleich ergab eine Übereinstimmung für die hier betrachteten  $H_2$ -Ar- und  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasmen von  $0,8 < n_i^{II}/n_i^{KPP} < 1,2$ . Mit dem eigenen Berechnungsverfahren ist es nun möglich, die Dichten analytisch ohne einen numerischen Algorithmus zu berechnen. Die unter der Quasineutralitätsbedingung mit der eigenen Berechnungsprozedur berechnete Elektronentemperatur wird als Eingangsparameter in das Ratengleichungsmodell verwendet, welches mit *KPP* zur Überprüfung nochmals gelöst wird. Das Ergebnis mit dem *KPP*-Solver ist, dass für die hier betrachteten Reaktionssätze und Plasmabedingungen auch mit *KPP* die Quasineutralität erfüllt wird. Somit kann die eigene Berechnungsprozedur als sinnvoll angesehen werden. Insgesamt stehen damit der vorliegenden Arbeit zwei unabhängige Verfahren zur Lösung des untersuchten Ratengleichungsmodells zur Verfügung.

Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Ergebnisse werden mit *KPP* berechnet. Die Elektronentemperatur wird zuvor mit dem eigenen Berechnungsmodell ermittelt. Die Quasineutralität bei der ermittelten Elektronentemperatur wird sowohl bei der Berechnung mit *KPP* als auch mit dem eigenen Berechnungsmodell erfüllt.

### 3.5 Stöße im Volumen

Die Reaktionsrate einer beliebigen Reaktion  $k$  wird durch den Ratenkoeffizienten  $K$  bestimmt. Im Fall von Gasphasenstößen wird der Ratenkoeffizient durch Integration von  $\sigma_k v_{ij}$  über die Geschwindigkeitsverteilungen  $f_i(\vec{v}_i)$  und  $f_j(\vec{v}_j)$  der zwei stoßenden Teilchen  $i$  und  $j$  mit den Geschwindigkeiten  $\vec{v}_i$  bzw.  $\vec{v}_j$  berechnet:

$$K_k = \langle \sigma_k v_{ij} \rangle = \int \int \sigma_k(v_{ij}) v_{ij} f_i(\vec{v}_i) f_j(\vec{v}_j) d\vec{v}_i d\vec{v}_j. \quad (3.5)$$

Dabei sind  $v_{ij} = |\vec{v}_i - \vec{v}_j|$  der Betrag der Relativgeschwindigkeit und  $\sigma_k$  der Wirkungsquerschnitt der betrachteten Reaktion.  $\sigma_k$  ist eine Funktion von  $v_{ij}$ . Üblicherweise liegt  $\sigma_k$  als Funk-

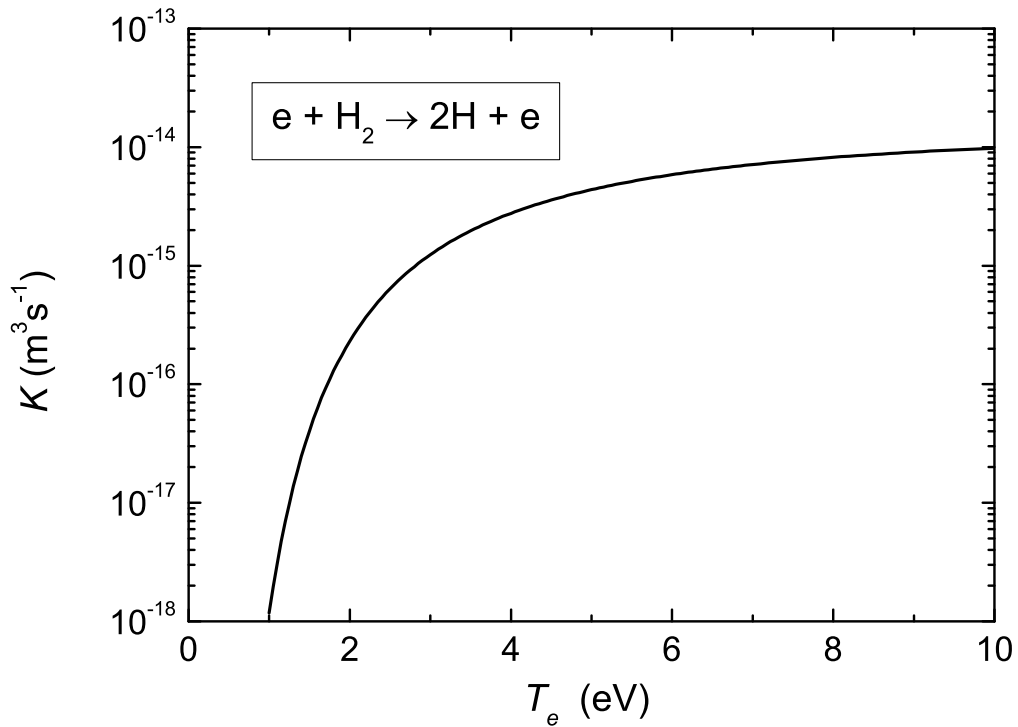


Abbildung 3.1: Verlauf eines Ratenkoeffizienten nach Gleichung 3.8 als Funktion der Elektronentemperatur  $T_e$ . Als Eingangsparameter in die Gleichung 3.8 wurden die Daten für die elektronenstoßinduzierte  $H_2$ -Dissoziation aus Tabelle 3.2 (Reaktion 1.1) verwendet.

tion der Schwerpunktsenergie - auch Relativenergie genannt -  $E_{ij}$  vor, wobei  $E_{ij} = \mu_{ij} \bar{v}_{ij}^2 / 2$  mit der reduzierten Masse  $\mu_{ij} = m_i m_j / (m_i + m_j)$  ist.

In dieser Arbeit wird eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung mit Temperatur  $T_i$  verwendet, um die Teilchengeschwindigkeiten zu beschreiben:

$$f_i(\vec{v}_i) = \left( \frac{m_i}{2\pi k_B T_i} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_i v_i^2}{2k_B T_i}\right) \quad (3.6)$$

( $k_B$  - Boltzmann-Konstante,  $m_i$  - Masse und  $T_i$  - Temperatur der Spezies  $i$ ). Für das Hintergrundgas und die Ionenspezies kann eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung angenommen werden, weil sich diese im thermischen Gleichgewicht befinden. Im Allgemeinen kann bei Elektronen die EEDF deutlich von einer Maxwell'schen EEDF abweichen. Wie in Abschnitt 4.1.5 gezeigt werden wird, stimmt jedoch die gemessene mit der berechneten Elektronentemperatur überein. Dabei wird zur Berechnung der Elektronentemperatur eine Maxwell'sche EEDF angenommen. Daher ist die Annahme einer Maxwell'schen EEDF für die betrachteten Ratenkoeffizienten sinnvoll.

### 3.5.1 Elektronenstöße

Bei Stößen von Elektronen mit Atomen oder Molekülen kann Gleichung 3.5 vereinfacht werden, da die Elektronenmasse viel geringer als die Atommasse und die Elektronenenergie viel höher als die der Schwerteilchen ist. Der Ratenkoeffizient  $K$  ergibt sich dann zu:

$$K_k = \sqrt{\frac{8eT_e}{\pi m_e}} \int_0^\infty \sigma_k(E) e^{-\frac{E}{T_e}} \frac{E}{T_e} dE \quad (3.7)$$

$k$	Reaktion	$K$ ( $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ )	Quelle
<b>1.1</b>	$\text{e}^- + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H} + \text{e}^-$	$8,4 \cdot 10^{-14} T_e^{-0,45} \cdot e^{-11,18/T_e}$	$\sigma$ aus [168]
<b>1.2</b>	$\text{e}^- + \text{H} \rightarrow \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1,1 \cdot 10^{-14} T_e^{0,29} \cdot e^{-15,28/T_e}$	$\sigma$ aus [166]
<b>1.3</b>	$\text{e}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + 2\text{e}^-$	$2,3 \cdot 10^{-14} T_e^{0,19} \cdot e^{-17,87/T_e}$	$\sigma$ aus [168]
<b>1.4</b>	$\text{e}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H} + 2\text{e}^-$	$9,4 \cdot 10^{-16} T_e^{0,45} \cdot e^{-29,94/T_e}$	$\sigma$ aus [168]
<b>1.5</b>	$\text{e}^- + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2\text{e}^-$	$3,7 \cdot 10^{-14} T_e^{0,38} \cdot e^{-17,64/T_e}$	$\sigma$ aus [150]
1.6	$\text{e}^- + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N}(D) + \text{e}^-$	$2,4 \cdot 10^{-14} T_e^{0,27} \cdot e^{-15,53/T_e}$	$\sigma$ aus [164]
1.7	$\text{e}^- + \text{N} \rightarrow \text{N}^+ + 2\text{e}^-$	$9,3 \cdot 10^{-15} T_e^{0,56} \cdot e^{-16,66/T_e}$	$\sigma$ aus [163]
1.8	$\text{e}^- + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + 2\text{e}^-$	$1,3 \cdot 10^{-14} T_e^{0,56} \cdot e^{-17,07/T_e}$	$\sigma$ aus [164]
1.9	$\text{e}^- + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}^+ + \text{N} + 2\text{e}^-$	$2,9 \cdot 10^{-15} T_e^{0,72} \cdot e^{-29,71/T_e}$	$\sigma$ aus [164]
1.10	$\text{e}^- + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+ + 2\text{e}^-$	$1,5 \cdot 10^{-14} T_e^{0,40} \cdot e^{-13,61/T_e}$	$\sigma$ aus [158]
1.11	$\text{e}^- + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2^+ + \text{H} + 2\text{e}^-$	$1,6 \cdot 10^{-14} T_e^{0,34} \cdot e^{-15,41/T_e}$	$\sigma$ aus [158]
1.12	$\text{e}^- + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}^+ + 2\text{H} + 2\text{e}^-$	$5,4 \cdot 10^{-16} T_e^{0,37} \cdot e^{-26,06/T_e}$	$\sigma$ aus [158]
1.13	$\text{e}^- + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}^+ + \text{H} + \text{H}_2 + 2\text{e}^-$	$8,8 \cdot 10^{-17} T_e^{0,59} \cdot e^{-29,00/T_e}$	$\sigma$ aus [157]
1.14	$\text{e}^- + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NH}_2 + 2\text{e}^-$	$1,3 \cdot 10^{-16} T_e^{0,47} \cdot e^{-28,55/T_e}$	$\sigma$ aus [157]
1.15	$\text{e}^- + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_2^+ + 2\text{e}^-$	$1,3 \cdot 10^{-14} T_e^{0,50} \cdot e^{-12,40/T_e}$	$\sigma$ aus [158]
1.16	$\text{e}^- + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H} + 2\text{e}^-$	$2,2 \cdot 10^{-14} T_e^{0,21} \cdot e^{-17,97/T_e}$	$\sigma$ aus [158]
1.17	$\text{e}^- + \text{NH} \rightarrow \text{NH}^+ + 2\text{e}^-$	$2,1 \cdot 10^{-14} T_e^{0,37} \cdot e^{-15,49/T_e}$	$\sigma$ aus [158]
1.18	$\text{e}^- + \text{NH} \rightarrow \text{N}^+ + \text{H} + 2\text{e}^-$	$7,6 \cdot 10^{-15} T_e^{0,29} \cdot e^{-16,82/T_e}$	$\sigma$ aus [158]
1.19	$\text{e}^- + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H} + \text{e}^-$	$4,2 \cdot 10^{-14} T_e^{-0,19} \cdot e^{-7,59/T_e}$	$\sigma$ aus [159]
1.20	$\text{e}^- + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH} + 2\text{H} + \text{e}^-$	$1,3 \cdot 10^{-14} T_e^{0,38} \cdot e^{-11,06/T_e}$	$\sigma$ aus [159]
1.21	$\text{e}^- + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2 + \text{e}^-$	$4,1 \cdot 10^{-14} T_e^{-0,26} \cdot e^{-4,84/T_e}$	$\sigma$ aus [159]
1.22	$\text{e}^- + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H} + \text{e}^-$	$4,5 \cdot 10^{-14} T_e^{-0,22} \cdot e^{-7,61/T_e}$	$\sigma$ aus [26]
1.23	$\text{e}^- + \text{NH}_2 \rightarrow \text{N} + \text{H}_2 + \text{e}^-$	$1,5 \cdot 10^{-14} T_e^{0,38} \cdot e^{-11,44/T_e}$	$\sigma$ aus [26]
1.24	$\text{e}^- + \text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H} + \text{e}^-$	$4,7 \cdot 10^{-14} T_e^{-0,22} \cdot e^{-7,69/T_e}$	$\sigma$ aus [26]
<b>1.25</b>	$\text{e}^- + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H} + \text{e}^-$	$1,5 \cdot 10^{-13} \cdot e^{-1,97/T_e}$	$K$ aus [81]

Tabelle 3.2: Reaktionssatz mit Ratenkoeffizienten  $K$  der Elektronenstöße mit Index  $k$  ( $T_e$  in eV). Die Reaktionen mit den fett-markierten  $k$  gehen in das  $\text{H}_2$ -Ar-Modell ein.  $K_{1,1}$ - $K_{1,24}$  werden von den dazugehörigen Wirkungsquerschnitten  $\sigma$  berechnet, welche aus der angegebenen Quelle entnommen sind.

( $e$  - Elementarladung,  $m_e$  - Elektronenmasse,  $E$  - Elektronenenergie und  $T_e$  - Elektronentemperatur). Es werden die Transformationen  $v_e \rightarrow E = m_e v_e^2 / (2e)$  ( $v_e$  - Elektronengeschwindigkeit),  $k_B T / e \rightarrow T_e$  und  $\sigma_k(v_e) \rightarrow \sigma_k(E)$  angewandt, um eine Gleichung als Funktion der Elektronenenergie  $E$  zu erhalten, da üblicherweise  $\sigma_k$  als Funktion von  $E$  gegeben ist.  $E$  und  $T_e$  werden in eV angegeben. In der Literatur sind die Ratenkoeffizienten für Elektronenstöße meistens in der Arrheniusform gegeben, um die Abhängigkeit von  $T_e$  zu beschreiben:

$$K_k = K_{k,0} T_e^{x_k} e^{-E_{k,0}/T_e}, \quad (3.8)$$

bei der  $K_{k,0}$ ,  $x_k$  und  $E_{k,0}$  Konstanten sind.

Der Satz der betrachteten Elektronenstöße ist in Tabelle 3.2 zusammengestellt. Ionisation und Dissoziation des Hintergrundgases sind die wichtigsten Reaktionen von inelastischen Elektronenstößen in den untersuchten Plasmen (siehe auch Abschnitt 4.1.11). Für diese wichtigen Reaktionen wird  $K_k$  durch Auswertung von Gleichung 3.7 bei einem festen  $T_e$  mit einer Schrittweite von  $\Delta T_e = 0,05$  eV berechnet. Die dazugehörigen Wirkungsquerschnitte  $\sigma_k$  werden im Energiebereich zwischen der Schwellenenergie des betrachteten Prozesses und mindestens 200 eV integriert. Der betrachtete  $T_e$ -Bereich liegt zwischen 2 und 15 eV. In diesem Bereich wird  $K_k$  gemäß Gleichung 3.8 gefittet. Die  $\sigma_k$ 's werden entnommen aus:

Yoon et al. [168] für Elektronenstöße an H<sub>2</sub>,  
 Shah et al. [166] für die Ionisation von H,  
 Wetzal et al. [150] für die Ionisation von Ar,  
 Itikawa [164] für Elektronenstöße an N<sub>2</sub>,  
 Kim et al. [163] für die Ionisation von N,  
 Tarnovsky et al. [158] für die Ionisation von NH<sub>3</sub> zur Produktion von NH<sub>3</sub><sup>+</sup> und NH<sub>2</sub><sup>+</sup> sowie für  
 die Ionisation von NH<sub>2</sub> und NH,  
 Märk et al. [157] für die Ionisation von NH<sub>3</sub> zur Produktion von NH<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> und N<sup>+</sup>,  
 Yousfi and Benabdessadok [159] für die Dissoziation von NH<sub>3</sub>,  
 Van Laer et al. [26] für die Dissoziation von NH<sub>2</sub> und NH.

Um die Abhängigkeit eines Ratenkoeffizienten als Funktion von  $T_e$  zu zeigen, ist dazu in Abb. 3.1 der Ratenkoeffizient für die elektronenstoßinduzierte H<sub>2</sub>-Dissoziation (Reaktion 1.1 in Tabelle 3.2)  $K_{1,1}$  aufgetragen. Die y-Achse ist logarithmiert. Für  $T_e < 3$  eV steigt  $K_{1,1}$  über mehrere Größenordnungen an. Für  $3 < T_e < 10$  eV ändert sich  $K_{1,1}$  nur noch über eine Größenordnung, dessen absolute Werte zwischen  $10^{-15}$  m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> und  $10^{-14}$  m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> liegen.

Yoon et al. [168] bzw. Itikawa [164] erstellten eine Sammlung von empfohlenen Werten von Wirkungsquerschnitten mit H<sub>2</sub>- bzw. N<sub>2</sub>-Molekülen. Diese Daten werden als die gegenwärtig verlässlichsten betrachtet. Shah et al. [166] und Wetzal et al. [150] haben die Elektronenstoßwirkungsquerschnitte für Ionisation von H bzw. Ar gemessen und ihre Ergebnisse mit existierenden Literaturdaten verglichen. Ihre Ergebnisse stimmen mit anderen publizierten Daten innerhalb eines Bereichs von 15 % überein. Für Ionisationswirkungsquerschnitte von NH<sub>3</sub> gibt es wenige Veröffentlichungen (Tarnovsky et al. [158] und Märk et al. [157]), für NH<sub>2</sub> und NH gibt es nur eine Veröffentlichung (Tarnovsky et al. [158]; genau genommen wird bei dieser mit Deuterium gearbeitet, das jedoch keinen Unterschied für  $\sigma$  machen sollte). Für die Dissoziationswirkungsquerschnitte von NH<sub>3</sub> wird die Ref. [159] von Yousfi and Benabdessadok verwendet. Darin sind die drei möglichen Reaktionen für die Dissoziation von NH<sub>3</sub> enthalten (Dissoziation in NH<sub>2</sub> oder NH unter Produktion von 2H oder H<sub>2</sub>). Für die Dissoziationswirkungsquerschnitte von NH<sub>2</sub> und NH wird die Ref. [26] von van Laer et al. verwendet. Der Ratenkoeffizient  $K_{1,25}$ , dessen Reaktion von geringerer Wichtigkeit ist, wird direkt aus der Literatur (d. h. von Ref. [81]) entnommen.

Die hier verwendeten  $K_k$ 's mit  $k = 1.1$ — $1.24$  von Tab. 3.2) werden mit anderen Literaturquellen verglichen, um zu sehen wie die Daten streuen. Dabei werden die Publikationen von Kimura et al. (H<sub>2</sub>-Ar - Ref. [81]; N<sub>2</sub>-Ar - Ref. [170]), Hjartarson et al. [82], Carrasco et al. [16] (bzw. Méndez et al. [88]) und Märk et al. [157] als Vergleichsquellen verwendet. Verglichen wird im Folgenden im  $T_e$ -Bereich zwischen 3 und 7 eV. Die Abbildungen dazu befinden sich im Anhang in Abschnitt 6.4.

Hjartarson et al. [82] verwendeten die selbe Literaturquelle (d.h. Ref. [168]) für  $\sigma_{1,1}$ — $\sigma_{1,3}$ . Wahrscheinlich aufgrund unterschiedlicher Fit-Verfahren und unterschiedlicher Energie- und  $T_e$ -Bereiche weichen die in dieser Arbeit berechneten  $K_{1,1}$ — $K_{1,3}$  um bis zu 10 % von denen von Hjartarson et al. ab. Reaktion 1.4 wurde nicht in Hjartarson et al. berücksichtigt, daher ist kein Vergleich möglich. Der Unterschied in  $K_{1,5}$  beträgt 15 %. Bei der Ionisation von Ar (Reaktion 1.5) verwendeten Hjartarson et al. [82] das  $\sigma$  von Ref. [178], während in der vorliegenden Arbeit aber das  $\sigma$  aus Ref. [150] verwendet wurde.

Kimura and Kasugai (H<sub>2</sub>-Ar - Ref. [81]; N<sub>2</sub>-Ar - Ref. [170]) verwendeten zur Berechnung ihrer  $K_k$ 's für die Wasserstoffreaktionen Wirkungsquerschnitte aus Janev et al. [179] und für die Stickstoffreaktionen Wirkungsquerschnitte aus Thorsteinsson and Gudmundsson [180]. Janev et al. [179] stellten eine Sammlung von Wirkungsquerschnitten und Ratenkoeffizienten für Wasserstoff (H, H<sub>2</sub>) zusammen. Ein Vergleich der hier verwendeten Ratenkoeffizienten mit denen von Kimura and Kasugai [81] ergibt, dass  $K_{1,2}$ ,  $K_{1,5}$  und  $K_{1,7}$  innerhalb von 15 % übereinstimmen. Im Gegensatz dazu weichen abhängig von  $T_e$  die  $K_k$ 's mit  $k = 1.1, 1.3, 1.4, 1.6, 1.8$  und  $1.9$  - also

die  $K_k$ 's für die Elektronenstöße mit  $H_2$  bzw.  $N_2$  - um Faktoren zwischen 0,3 und 13 von den hier verwendeten  $K_k$ 's ab. Aufgrund der Tatsache, dass die hier verwendeten Literaturquellen für die  $\sigma_k$ 's der Elektronenstoßreaktionen von  $H_2$  und  $N_2$  (Refs. [168] bzw. [164]) neuer sind und empfohlene Werte präsentieren, werden diese Quellen verwendet. Ref. [168] wurde auch von Hjartarson et al. verwendet.

Carrasco et al. [16] verwendeten zur Berechnung ihrer  $K_k$ 's für die Wasserstoffreaktionen Wirkungsquerschnitte aus der selben Literaturquelle (d.h. Ref. [158]) für die Reaktionen 1.10, 1.11, 1.15—1.18 (Elektronenstoß von  $NH_x$  zur Ionisation von  $NH_x$  und  $NH_{x-1}$  mit  $x = 1, 2, 3$ ). Wahrscheinlich aufgrund unterschiedlicher Fit-Verfahren und unterschiedlicher Energie- und  $T_e$ -Bereiche weichen die in dieser Arbeit berechneten  $K_k$ 's mit  $k = 1.10, 1.11, 1.15—1.18$  um maximal 15 % von denen von Carrasco et al ab. Reaktionen 1.12—1.14 (Ionisation von  $NH_3$  zu  $NH^+$ ,  $N^+$  bzw.  $H^+$ ) wurden nicht von Carrasco et al. berücksichtigt, daher ist kein Vergleich möglich. Bei der Dissoziation von  $NH_3$ ,  $NH_2$  und  $NH$  wurden in Carrasco et al. [82] die  $K_k$ 's mit  $k = 1.19—1.24$  geschätzt. Für die Dissoziationen von  $NH_3$  bzw.  $NH_2$  und  $NH$  werden für die vorliegende Arbeit genauere Quellen (als eine Schätzung wie in Carrasco et al.) gefunden, nämlich Ref. [159] bzw. [26]. Dabei ergeben sich mitunter Abweichungen um Größenordnungen zwischen den  $K_k$ 's mit  $k = 1.19—1.24$  der vorliegenden Arbeit und den geschätzten Werten von Carrasco et al.

### 3.5.2 Ionen-Molekül-Stöße

Eine vereinfachte Form für den Ratenkoeffizienten von Ionen-Molekül-Reaktionen (Reaktion  $k$ ) zwischen den Teilchen  $i$  und  $j$  wird im Folgenden hergeleitet. Ein spezieller, aber häufiger Fall bei Ionen-Molekül-Reaktionen ist die ioneninduzierte Dipolstreuung, bei der  $\sigma_k$  im niederenenergetischen Bereich bis zu 1..10 eV proportional zu  $E_{ij}^{-0,5}$  ist [182, 78]. In diesem Fall ist das Produkt  $\sigma_k v_{ij}$  im Integral von Gleichung 3.5 von der Energie unabhängig, da  $\sigma_k \propto E_{ij}^{-0,5}$  und  $v_{ij} = (2E_{ij}/\mu_{ij})^{0,5}$  ist. Daher vereinfacht sich Gleichung 3.5 zu:

$$K_k = \sigma_k(E_{ij})v_{ij} = const(E_{ij}). \quad (3.9)$$

Zur Beschreibung des Zusammenhanges zwischen der Energie und der Temperatur wird aus dem Modell des idealen Gases  $E_{ij} = 1,5k_B T_g$  verwendet.

Die verwendeten  $K_k$ 's der Ionen-Molekül-Reaktionen sind - soweit vorhanden - aus Anicich [181] entnommen und in den Tabellen 3.3 und 3.4 aufgelistet. In Anicich ist eine Zusammenstellung von empfohlenen Werten von Ratenkoeffizienten für eine Vielzahl von bimolekularen Ionen-Molekül-Reaktionen für eine Gastemperatur von 300 K gegeben. Die Gastemperatur im hier untersuchten Plasma nimmt jedoch Werte an, die im Bereich zwischen 300 und 800 K liegen. Dies sollte jedoch die Ratenkoeffizienten nicht nennenswert beeinflussen, da in den meisten Fällen, wie oben gezeigt,  $K$  keine Funktion von  $T_g$  ist. Falls eine Reaktion in Anicich nicht, jedoch in anderen Quellen aufgeführt wurde, so werden diese verwendet: Tatarova et al. [99] und Arakoni et al. [85], ferner Tao et al. [174]. Zumindest für das  $H_2$ -Ar-Plasma stammen die Ratenkoeffizienten zu den Reaktionen 2.1—2.7 alle aus einer Quelle, nämlich Anicich [181].

Die Werte der Tabellen 3.3 und 3.4 werden mit den Ratenkoeffizienten von Hjartarson et al. [82], Kimura and Kasugai [81] und Carrasco et al. [16] in Tabelle 3.5 verglichen. Zusätzlich sind von Bogaerts and Gijbels [109] abgeleitete Werte gezeigt, die in Abschnitt 3.6.1 verwendet werden. Hjartarson et al. [82], Kimura and Kasugai [81] und Bogaerts and Gijbels [109] studierten  $H_2$ -Ar-Plasmen während Carrasco et al. [16]  $H_2$ - $N_2$ -Plasmen untersuchte. Ein Vergleich der Ionen-Molekül-Reaktionen im  $H_2$ -Ar-Plasma (Reaktionen 2.1—2.7) ist in Tabelle 3.5 präsentiert. Hjartarson et al. bezog die Reaktionen 2.1—2.7 in sein Modell ein, während Kimura and Kasugai [81] die Reaktionen 2.1, 2.2, 2.6, 2.7, 2.10 und 2.11 betrachteten.

Bei Bogaerts and Gijbels [109] ist ein kompletter Satz von  $\sigma_k$  als Funktion der Energie enthalten. Dies beinhaltet elastische und inelastische Streuung sowie Ionen-Molekül-Reaktionen, bei



$k$	Reaktion	$K$ ( $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ )	Quelle
2.1	$\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	[181]
2.2	$\text{ArH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{Ar}$	$6,3 \cdot 10^{-16}$	[181]
2.3	$\text{H}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$	$2,1 \cdot 10^{-15}$	[181]
2.4	$\text{H}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{H}_2$	$2,0 \cdot 10^{-16}$	[181]
2.5	$\text{H}_3^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}_2$	$3,7 \cdot 10^{-16}$	[181]
2.6	$\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$	$8,7 \cdot 10^{-16}$	[181]
2.7	$\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{Ar}$	$1,8 \cdot 10^{-17}$	[181]
2.8	$\text{N}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{N}$	$2,0 \cdot 10^{-17}$	[174]
2.9	$\text{N}_2^+ + \text{N} \rightarrow \text{N}^+ + \text{N}_2$	$1,0 \cdot 10^{-17}$	[181]
2.10	$\text{Ar}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{Ar}$	$1,1 \cdot 10^{-17}$	[181]
2.11	$\text{N}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{N}_2$	$2,0 \cdot 10^{-19}$	[181]
2.12	$\text{N}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}^+ + \text{H}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	[181]
2.13	$\text{H}_2^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}^+ + \text{H}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	[181]
2.14	$\text{H}_3^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}^+ + \text{H}_2$	$1,9 \cdot 10^{-15}$	[181]
2.15	$\text{H}_3^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2$	$4,4 \cdot 10^{-15}$	[181]
2.16	$\text{N}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H}$	$5,0 \cdot 10^{-16}$	[181]
2.17	$\text{NH}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{H}$	$2,0 \cdot 10^{-16}$	[181]
2.18	$\text{H}_2^+ + \text{N} \rightarrow \text{N}^+ + \text{H}_2$	$5,0 \cdot 10^{-16}$	[85]
2.19	$\text{Ar}^+ + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H} + \text{Ar}$	$5,5 \cdot 10^{-17}$	[85]
2.20	$\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{H}$	$5,2 \cdot 10^{-15}$	[181]
2.21	$\text{H}_2^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{H}_2$	$5,7 \cdot 10^{-15}$	[181]
2.22	$\text{H}_3^+ + \text{N} \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H}_2$	$2,6 \cdot 10^{-16}$	[181]
2.23	$\text{H}_3^+ + \text{N} \rightarrow \text{NH}_2^+ + \text{H}$	$3,9 \cdot 10^{-16}$	[181]
2.24	$\text{N}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2^+ + \text{NH}$	$4,7 \cdot 10^{-16}$	[181]
2.25	$\text{N}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{N}$	$1,7 \cdot 10^{-15}$	[181]

Tabelle 3.3: Reaktionssatz der Ionen-Molekül-Reaktionen  $k$  (Teil 1) mit Ratenkoeffizienten  $K$ . Die Reaktionen mit den fett-markierten  $k$  gehen in das  $\text{H}_2$ -Ar-Modell ein. Soweit möglich werden die Ratenkoeffizienten aus Anicich [181] entnommen.

denen andere Spezies erzeugt werden. Dieser Datensatz wird für die Berechnung der Ionen-diffusion durch das Hintergrundgas (siehe Abschnitt 3.6.1) verwendet. Bogaerts and Gijbels geben auch Daten für elastische und inelastische Streuung an, die bei Anicich [181] nicht enthalten ist. Die Wirkungsquerschnitte bei Bogaerts and Gijbels [109] werden mit Gleichung 3.9 für das experimentell ermittelte  $T_g = 540$  K (siehe Abschnitt 4.1.2) in Ratenkoeffizienten umgewandelt, um einen direkten Vergleich in Tabelle 3.5 zu ermöglichen. Die hier verwendeten Werte für  $K_{2.1}$  und  $K_{2.6}$  stimmen recht gut mit den drei Quellen überein. Ähnlich ist es mit  $K_{2.3}$  und  $K_{2.4}$ , die mit den Werten von Hjartarson et al. und Bogaerts and Gijbels übereinstimmen. Die maximale Abweichung beträgt einen Faktor von 1,5, der für Ratenkoeffizienten von Ionen-Molekül-Reaktionen als gute Übereinstimmung zu werten ist. Andererseits weichen die Werte von  $K_{2.2}$ ,  $K_{2.5}$  und  $K_{2.7}$  deutlich von denen von Hjartarson et al. und Kimura and Kasugai ab. Beide verwenden für  $K_{2.2}$  den selben Wert, welcher einen Faktor 2,4 höher ist als der hier verwendete, wohingegen der Wert von Bogaerts and Gijbels näher am Wert von Anicich liegt. Dies ist nichtsdestotrotz eine akzeptable Übereinstimmung für Ionen-Molekül-Reaktionen. Die Abweichung bei  $K_{2.5}$  ist viel größer. Das Verhältnis zwischen Hjartarson et al. und dem hier verwendeten Wert ist  $K_{2.5}^{\text{Hjartarson}} / K_{2.5}^{\text{eigene Arbeit}} = 0,027$ . Der Wert von Bogaerts and Gijbels ist sogar 0. Der Wert für  $K_{2.7}$  in Hjartarson et al. ist um einen Faktor 12 und der von Kimura and Kasugai einen Faktor 4,4 höher als der hier verwendete Wert. Auch bei  $K_{2.10}$  und  $K_{2.11}$  gibt es deutliche Unterschiede zu Kimura and Kasugai: die hier verwendeten Werte sind Größenordnungen

$k$	Reaktion	$K$ ( $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ )	Quelle
2.26	$\text{N}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{H}^+ + \text{H}_2$	$2,1 \cdot 10^{-16}$	[181]
2.27	$\text{NH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{N}$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	[181]
2.28	$\text{NH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_2^+ + \text{H}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	[181]
2.29	$\text{NH}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{NH}$	$1,8 \cdot 10^{-15}$	[181]
2.30	$\text{NH}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{N}$	$6,0 \cdot 10^{-16}$	[181]
2.31	$\text{NH}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}^+ + \text{N}$	$6,5 \cdot 10^{-16}$	[181]
2.32	$\text{NH}_2^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{NH}_2$	$1,2 \cdot 10^{-15}$	[181]
2.33	$\text{NH}_2^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$	[181]
2.34	$\text{NH}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}$	$4,4 \cdot 10^{-19}$	[181]
2.35	$\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$	$2,1 \cdot 10^{-15}$	[181]
2.36	$\text{N}_2^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{N}_2$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	[181]
2.37	$\text{N}_2\text{H}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{N}_2$	$5,1 \cdot 10^{-24}$	[181]
2.38	$\text{N}_2\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{N}_2$	$2,3 \cdot 10^{-15}$	[181]
2.39	$\text{Ar}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{Ar}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	[181]
2.40	$\text{ArH}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{H} + \text{Ar}$	$5,3 \cdot 10^{-16}$	[181]
2.41	$\text{ArH}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Ar}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	[181]
2.42	$\text{ArH}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}^+ + \text{Ar}$	$8,0 \cdot 10^{-16}$	[181]
2.43	$\text{N}^+ + \text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{N}$	$2,0 \cdot 10^{-16}$	[85]
2.44	$\text{H}_2^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}$	$5,0 \cdot 10^{-17}$	[85]
2.45	$\text{H}_2^+ + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{H}$	$5,0 \cdot 10^{-17}$	[85]
2.46	$\text{H}_2^+ + \text{NH} \rightarrow \text{NH}_2^+ + \text{H}$	$5,0 \cdot 10^{-17}$	[85]
2.47	$\text{NH}^+ + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_2^+ + \text{NH}$	$1,8 \cdot 10^{-15}$	[85]
2.48	$\text{Ar}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2^+ + \text{H} + \text{Ar}$	$5,5 \cdot 10^{-17}$	[85]
2.49	$\text{Ar}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{NH}_2$	$9,2 \cdot 10^{-17}$	[85]

Tabelle 3.4: Fortsetzung von Tabelle 3.3: Reaktionssatz der Ionen-Molekül-Reaktionen  $k$  (Teil 2) mit Ratenkoeffizienten  $K$ . Soweit möglich werden die Ratenkoeffizienten aus Anicich [181] entnommen.

$k$	Reaktion	$K$ ( $10^{-16}\text{m}^3\text{s}^{-1}$ )			
		Ref. [181]	Ref. [81]	Ref. [82]	Ref. [109]*
2.1	$\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$	20	20	20	24
2.2	$\text{ArH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{Ar}$	6,3	15	15	4,5
2.3	$\text{H}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$	21	-	23	18
2.4	$\text{H}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{H}_2$	2,0	-	2,2	3,3
2.5	$\text{H}_3^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}_2$	3,7	-	0,1	0
2.6	$\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$	8,7	6,0	7,4	9,4
2.7	$\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{Ar}$	0,2	0,8	2,1	2,0

Tabelle 3.5: Vergleich der Reaktionssätze der Ionen-Molekül-Reaktionen  $k$  mit Ratenkoeffizienten  $K$  für das  $\text{H}_2$ -Ar-Modell. Vergleich zwischen den Werten aus Anicich [181], welche in dieser Arbeit verwendet werden, Hjartarson et al. [82], Kimura et al. [81] und Bogaerts and Gijbels [109]. \* -  $K$  ist aus dem dazugehörigen Wirkungsquerschnitt berechnet worden.

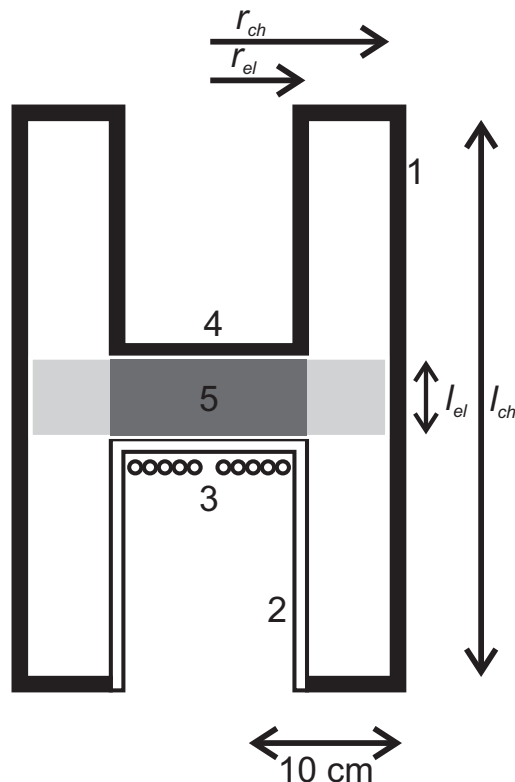


Abbildung 3.2: Schematische Vorstellung der Plasmakammer: 1 - Vakuumkammer aus Edelstahl, 2 - Quarzhut, 3 - planare Induktionsspule, 4 - obere Elektrode, 5 - Plasmavolumen. Der Abstand zwischen oberer und unterer Elektrode beträgt  $l_{el} = 60$  mm. Die obere und untere Elektrode sind kreisförmig mit einem Radius von  $r_{el} = 65$  mm. Die Kammer besitzt einen Radius von  $r_{ch} = 125$  mm und eine Gesamthöhe von  $l_{ch} = 360$  mm.

niedriger als die in Kimura and Kasugai. Der Einfluss der verwendeten Ratenkoeffizienten auf die Modellergebnisse wird in den Abschnitten 4.1.13 und 4.2.11 diskutiert.

Alle wichtigen Reaktionen bzgl. des  $H_2-N_2$  Modells ohne Ar wurden in Carrasco et al. [16] berücksichtigt. Es wurde die selbe Quelle für die Ratenkoeffizienten verwendet, d.h.  $K$  stammt in Carrasco et al. aus Anicich [181]. Der Unterschied zwischen der vorliegenden Arbeit und Carrasco et al. besteht darin, dass in letzterer Reaktionen mit geringem  $K$  sowie Stöße von Ionen an Radikalen (und nicht am Hintergrundgas) nicht berücksichtigt wurden (d.h. die Reaktionen 2.8, 2.9, 2.18, 2.34, 2.37, 2.43, 2.44, 2.45, 2.46 und 2.47). Da der Einfluss dieser Reaktionen gering ist, unterscheiden sich die Reaktionssätze der vorliegenden Arbeit und von Carrasco et al. [16] nicht wesentlich. Die Ratenkoeffizienten der Ionen-Molekül-Reaktionen von Méndez et al. [88], die ein  $H_2$ -Ar-Plasma mit einem Ratengleichungsmodell beschrieben, stammen ebenfalls aus Anicich [181] und sind mit den hier verwendeten Ratenkoeffizienten identisch.

### 3.6 Wandverluste

Der Hauptverlustprozess für Ionen und Radikale in Niedertemperaturplasmen im Druckbereich von 0,1 bis 10 Pa ist der Fluss auf die Wand. Dieser Verlustmechanismus wird durch eine Diffusionsgleichung beschrieben. Rekombination im Volumen ist in diesem Druckbereich vernachlässigbar (siehe Abschnitt 3.2).

Für den Wandverlust ist die Entladungsgeometrie entscheidend, weil sie den mittleren Abstand zwischen Plasmazentrum und den Wänden vorgibt. In der vorliegenden Arbeit wird von einer Zylindergeometrie des Plasmas mit der Zylinderhöhe  $l$  und dem Zylinderradius  $r$  ausgegangen.

<b>H<sup>+</sup> + Wand</b> → <b>H</b>	NH <sup>+</sup> + Wand → NH	N <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Wand → N <sub>2</sub>
<b>H<sub>2</sub><sup>+</sup> + Wand</b> → <b>H<sub>2</sub></b>	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Wand → NH <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup> + Wand → N <sub>2</sub> +H
<b>H<sub>3</sub><sup>+</sup> + Wand</b> → <b>H<sub>2</sub> + H</b>	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> + Wand → NH <sub>3</sub>	<b>Ar<sup>+</sup> + Wand</b> → <b>Ar</b>
N <sup>+</sup> + Wand → N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + Wand → NH <sub>3</sub> + H	<b>ArH<sup>+</sup> + Wand</b> → <b>Ar+H</b>

Tabelle 3.6: Wandverlustreaktionen der Ionen. Die fett-markierten Reaktionen gehen in das H<sub>2</sub>-Ar-Modell ein.

Der Abstand zwischen oberer und unterer Elektrode beträgt  $l_{el} = 60$  mm. Die obere und untere Elektrode sind kreisförmig mit einem Radius von  $r_{el} = 65$  mm. Die Kammer hat einen Gesamtradius von  $r_{ch} = 125$  mm. Die Gesamthöhe der Kammer beträgt  $l_{ch} = 360$  mm. Das Plasma wird hauptsächlich im angenommenen Zylinder mit dem Volumen  $V = \pi r_{el}^2 l_{el}$  zwischen den beiden Elektroden erzeugt. Abb. 3.2 zeigt eine schematische Vorstellung der Plasmakammer.

Da sich zwischen der oberen und unteren Elektrode an der Position  $r = r_{el}$  keine Wände befinden und da das Aspektverhältnis  $l_{el}/r_{el} \lesssim 1$  ist, werden nur Verluste in axialer Richtung auf die obere Edelstahl- bzw. untere Quarzelektrode berücksichtigt. Diese Annahme wurde auch in einer früheren Untersuchung gemacht, in der ein Experiment mit vergleichbarer Kammergeometrie beschrieben wurde (siehe Anhang in Osiac et al. [183]). Daher wird in den folgenden Berechnungen der Grenzwert  $r \rightarrow \infty$  angewendet.

### 3.6.1 Wandverluste von Ionen

Es wird angenommen, dass die Ionen an der Wand mit einer Wahrscheinlichkeit von 1 verloren gehen. Entweder rekombinieren sie direkt oder dissoziativ. Eine Zusammenstellung der Ionenverluste an der Wand ist in Tabelle 3.6 dargestellt. Im Fall der dissoziativen Rekombination wird angenommen, dass die Radikalteilchen mit einer Wahrscheinlichkeit von 1 in das Plasma zurückgelangen. Der Ratenkoeffizient  $K_{wi}$  für den Verlust von positiven Ionen auf die Wand basiert auf dem Entladungsmodell eines gleichmäßigen Plasmas bei niedrigen und mittleren Drücken von Lieberman and Lichtenberg [78]:

$$K_{wi} = \frac{A_{eff,i}}{V} v_{B,i}. \quad (3.10)$$

Hierbei sind  $v_{B,i} = \sqrt{eT_e/M_i}$  die Bohrgeschwindigkeit der Ionenspezies  $i$  mit Masse  $M_i$ ,  $V = \pi r^2 l$  das Plasmavolumen und  $A_{eff,i}$  die effektive Oberfläche, die das Plasma umgibt.  $A_{eff,i}$  ist gegeben durch:

$$A_{eff,i} = 2\pi r(rh_{l,i} + lh_{r,i}). \quad (3.11)$$

$h$  ist das Ionendichteverhältnis zwischen der Randschichtkante und dem Plasmazentrum (Plasma-Bulk).  $h$  unterscheidet sich für axiale ( $h_{l,i}$ ) und radiale ( $h_{r,i}$ ) Verluste (Godyak [153]):

$$h_{l,i} = \frac{0.86}{\sqrt{3 + \frac{l}{2\lambda_i}}} \quad (3.12)$$

und

$$h_{r,i} = \frac{0.8}{\sqrt{4 + \frac{r}{\lambda_i}}}. \quad (3.13)$$

Wie oben erwähnt wird angenommen, dass  $r$  unendlich groß ist. Dies impliziert, dass  $h_{r,i} = 0$  ist und daher das Dichteprofil in radialer Richtung flach ist. Für die in der vorliegenden Arbeit betrachtete Geometrie ist das Volumen-zu-Oberflächenverhältnis somit  $V/A_{eff,i} = l_{el}/(2h_{l,i})$ . Für die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Drücke von 1,0 und 1,5 Pa nimmt  $h_{l,i}$  Werte im Bereich von 0,25 und 0,45 an.

$\lambda_i$  ist die freie Weglänge der Ionen, die einen Raum gefüllt mit dem Hintergrundgas bestehend aus den Spezies  $j$  mit Dichte  $n_j$  durchqueren:

$$1/\lambda_i = \sum_{j,k} \sigma_k n_j. \quad (3.14)$$

$\sigma_k$  bezeichnet den Wirkungsquerschnitt des Stoßes (Reaktion  $k$ ) von einem Ion  $i$  mit dem Hintergrundgasatom oder Molekül  $j$ . Die Stöße von Ionen am Hintergrundgas  $j$  können elastisch sein, es können aber auch Ladungsaustauschstöße sowie Protonentransfers auftreten. In Tabelle 3.7 sind die verwendeten Werte von  $\sum_k \sigma_k$  für das H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma und in Tabelle 3.8 für das H<sub>2</sub>-Ar-Plasma bei der jeweiligen Gastemperatur  $T_g$  aufgeführt.  $T_g$  wurde experimentell aus der Rotationstemperatur von H<sub>2</sub> in den untersuchten Plasmen ermittelt (siehe Kapitel 4). Die meisten Wirkungsquerschnitte und Ratenkoeffizienten für die hier betrachteten Reaktionen sind in der Literatur vorhanden. Einige  $\sigma$  und  $K$  können jedoch nicht gefunden werden und es werden daher im Folgenden Annahmen über die fehlenden  $\sigma$  gemacht, da diese Stöße nicht vernachlässigt werden können. Für die Stöße im H<sub>2</sub>-Ar-Plasma ist  $\sigma_k$  aus Bogaerts and Gijbels [109] entnommen (Kennzeichnung 'a' in Tabelle 3.7), welche einen kompletten Satz von  $\sigma_k$  als Funktion der Energie  $E$  zusammenstellten. Ein Vergleich der in  $K_k$  umgerechneten Daten von Bogaerts and Gijbels mit denen von Anicich ist in Abschnitt 3.5.2 diskutiert. Die Beschreibung der Ionendiffusion durch das Hintergrundgas erfordert auch Daten für elastische Stöße, die bei Anicich [181] nicht angegeben sind. Der Unterschied zwischen den zwei Datenquellen hat nur einen geringen Einfluss auf die berechneten  $h_{l,i}$ . Für die Stöße von N<sup>+</sup> und N<sub>2</sub><sup>+</sup> an N<sub>2</sub> wird  $\sigma(E)$  aus Phelps [184] verwendet (Kennzeichnung 'b' in Tabelle 3.7). Für die übrigen Stöße wird, soweit vorhanden,  $\sigma$  aus dem entsprechenden  $K$  über Gleichung 3.9 berechnet (Kennzeichnung 'c' in Tabelle 3.7). Bei den Reaktionen von NH<sub>x</sub><sup>+</sup> ( $x = 0; \dots; 4$ ) sowie N<sub>2</sub>H<sup>+</sup> an Ar wurden weder in Ref. [181] noch in den Studien zu H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Entladungen (siehe Ref. [85]) Werte für  $\sigma$  bzw.  $K$  angegeben (Kennzeichnung 'd' in Tabelle 3.7). Zur Abschätzung dieser Werte wird das ähnliche Stoßverhalten zwischen Ionen an N<sub>2</sub> sowie Ionen an Ar ausgenutzt und  $\sigma$  (oder  $K$ , falls nur  $K$  vorhanden) von dem entsprechenden Wirkungsquerschnitt (Ratenkoeffizient) des Stoßes vom betrachteten Ion an N<sub>2</sub> verwendet [185] (vergleiche hierzu auch theoretisch berechnete Ratenkoeffizienten zwischen Reaktionen mit N<sub>2</sub> und Ar von Tabelle II in Ref. [186]). In Tabelle 3.7 ist dies durch 'd' gekennzeichnet. Für den Stoß von H<sup>+</sup> an N<sub>2</sub> wird in umgekehrter Weise  $\sigma$  ermittelt. Bei den Stößen von NH<sub>x</sub><sup>+</sup> ( $x = 2, 3, 4$ ) an N<sub>2</sub> sowie NH<sub>4</sub><sup>+</sup> an H<sub>2</sub> wird zur Abschätzung der Wert  $\sigma = 1 \cdot 10^{-23} \text{m}^2$  verwendet, da  $\sigma$  sehr klein ist [181]. Es wird darauf hingewiesen, dass für die Kennzeichnungen 'a' und 'b' in Tabelle 3.7 elastische Stöße und Ladungsaustauschstöße berücksichtigt werden, für die Kennzeichnungen 'c' und 'd' jedoch nicht, da in den vorhandenen Publikationen dazu keine  $\sigma$  bzw.  $K$  angegeben sind. Da, wie oben erwähnt, die Variation von  $h_{l,i}$  jedoch gering ist, stellen die Werte in Tabelle 3.7 eine angemessene Abschätzung dar.

### 3.6.2 Wandverluste von Radikalteilchen

Die Radikalteilchen *rad* gehen durch Reaktionen an der Oberfläche der Plasmakammer verloren. Im vorliegenden Fall rekombinieren diese zu stabilen Neutralteilchenspezies  $j$ , welche mit den Hintergrundgasspezies identisch sind:



Dieser Prozess wird durch den Wandverlustatenkoeffizient  $K_{wrad}$  beschrieben, welcher das Inverse der Wandverlustzeit  $t_{wrad}$  ist. In der vorliegenden Arbeit werden die Spezies  $rad = \text{H}, \text{N}, \text{NH}$  und  $\text{NH}_2$  untersucht. Da die Dichte der Hintergrundgasspezies  $j$  im Modell konstant gehalten wird (siehe Abschnitt 3.2), spielen für  $j$  Produktionsreaktionen der Form von Gleichung 3.15 keine Rolle. Nach dem Verlust der Radikalteilchen bei einer Wandreaktion sind diese für das Modell verloren.

	$j = \text{H}_2$		$\text{N}_2$		$\text{Ar}$		$\text{NH}_3$	
$i = \text{H}^+$	9,8	(a)	8,6	(d)	8,6	(a)	16	(c)
$\text{H}_2^+$	7,1	(a)	8,8	(c)	8,5	(a)	24	(c)
$\text{H}_3^+$	8,5	(a)	9,8	(c)	9,5	(a)	23	(c)
$\text{N}^+$	2,1	(c)	12	(b)	12	(d)	21	(c)
$\text{NH}^+$	5,2	(c)	6,5	(c)	6,9	(d)	22	(c)
$\text{NH}_2^+$	0,8	(c)	$10^{-4}$	(d)	$10^{-4}$	(d)	21	(c)
$\text{NH}_3^+$	0,002	(c)	$10^{-4}$	(d)	$10^{-4}$	(d)	20	(c)
$\text{NH}_4^+$	$10^{-5}$	(d)	$10^{-4}$	(d)	$10^{-4}$	(d)	5,7	(c)
$\text{N}_2^+$	8,8	(c)	30	(b)	0,003	(c)	20	(c)
$\text{N}_2\text{H}^+$	$10^{-8}$	(c)	50	(c)	54	(d)	24	(c)
$\text{Ar}^+$	4,6	(a)	0,14	(c)	12	(a)	18	(c)
$\text{ArH}^+$	8,1	(a)	10	(c)	12	(a)	24	(c)

Tabelle 3.7: Gesamtwirkungsquerschnitte  $\sum_k \sigma$  in  $10^{-19} \text{ m}^2$  für Stöße zwischen Ionen  $i$  und Hintergrundgas  $j$  des  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Modells für eine Gastemperatur von 460 K. Quelle: a -  $\sigma$  aus Bogaerts and Gijbels [109]; b -  $\sigma$  aus Phelps [184]; c -  $\sigma$  aus  $K$  von Tabellen 3.3 und 3.4; d - angenommene Werte (siehe Text).

	$j = \text{H}_2$	$\text{Ar}$
$i = \text{H}^+$	9,0	7,9
$\text{H}_2^+$	6,6	7,9
$\text{H}_3^+$	7,8	8,8
$\text{Ar}^+$	4,3	9,7
$\text{ArH}^+$	7,2	11

Tabelle 3.8: Gesamtwirkungsquerschnitte  $\sum_k \sigma$  in  $10^{-19} \text{ m}^2$  für Stöße zwischen Ionen  $i$  und Hintergrundgas  $j$  des  $\text{H}_2\text{-Ar}$ -Modells. Die Werte sind aus Bogaerts and Gijbels [109] für eine Gastemperatur von 540 K entnommen.

$K_{wrad}$  der Radikalteilchenspezies setzt sich aus einem diffusiven Teil  $K_{Drad}$  und einem Oberflächenverlustteil  $K_{srad}$  zusammen [102]:

$$\frac{1}{K_{wrad}} = \frac{1}{K_{Drad}} + \frac{1}{K_{srad}} = \frac{\Lambda^2}{D_{rad}} + \frac{V}{A} \frac{2(2 - \beta_{rad})}{\beta_{rad}} \frac{1}{v_{rad}} \quad (3.16)$$

( $\Lambda$  - Diffusionslänge,  $D_{rad}$  - Diffusionskonstante von  $rad$ ,  $V$  - Plasmavolumen,  $A$  - Wandfläche für den Verlust von  $rad$ ,  $\beta_{rad}$  - Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit von  $rad$ ,  $v_{rad}$  - mittlere Teilchengeschwindigkeit von  $rad$ ). Für niedrige  $\beta_{rad}$  oder niedrige Drücke kann  $K_{wrad}$  mit  $K_{srad}$  approximiert werden (siehe Ref. [102]). Für hohe  $\beta_{rad}$  ( $\beta_{rad} \approx 1$ ) oder hohe Drücke kann  $K_{wrad}$  mit  $K_{Drad}$  approximiert werden (siehe Ref. [102]). Für  $\beta_{rad} = 1$  gehen alle die Wand erreichenden Radikalteilchen verloren, kein Radikal kommt von der Oberfläche zurück. Bei hohem Druck bestimmt der Transport zur Wand den Radikalteilchenfluss, der die Oberfläche erreicht. Wenn der Druck hoch ist, ist das Dichteprofil stark ausgeprägt, sodass die Dichte an der Wand sehr gering im Vergleich zur Mitte ist. Anstatt der Wandverlustatenkoeffizienten können auch die entsprechenden Wandverlustzeiten betrachtet werden:

$$\frac{1}{K_{wrad}} = \frac{1}{K_{Drad}} + \frac{1}{K_{srad}} = t_{Drad} + t_{srad} = t_{wrad} \quad (3.17)$$

( $t_{Drad} = 1/K_{Drad}$  - Diffusionszeit und  $t_{srad} = 1/K_{srad}$  - Oberflächenverlustzeit).

Spezies	$r$ (Å)	Spezies	$r$ (Å)	Spezies	$r$ (Å)	Spezies	$r$ (Å)
H <sub>2</sub>	1,35	N <sub>2</sub>	1,85	NH <sub>3</sub>	2,2	Ar	1,80
H	0,99	N	1,02	NH	1,41	NH <sub>2</sub>	1,81

Tabelle 3.9: Verwendete Atom- und Molekülradien  $r$ . Details siehe Text.

$K_{D_{rad}}$  ist der Diffusionsratenkoeffizient und beschreibt die Diffusion zur Wand.  $K_{D_{rad}}$  ist eine Funktion von  $\Lambda$  und  $D_{rad}$ . Der Ausdruck für die Diffusionskonstante ist aus Lieberman and Lichtenberg [78] entnommen. Für den vorliegenden Fall, d.h. für die Diffusion durch ein Hintergrundgas, welches aus mehreren Spezies  $j$  besteht, wird  $D_{rad}$  erweitert zu:

$$\frac{1}{D_{rad}} = \sqrt{\frac{8}{\pi k_B T_{rad}}} \frac{p}{k_B T_g} \sum_j \sigma_{rad+j} f_j \sqrt{\mu_{radj}}. \quad (3.18)$$

$D_{rad}$  nach Gleichung 3.18 ist mit dem Gesetz von Blanc identisch (siehe zum Beispiel Ref. [187]). Um eine vom Druck unabhängige Diffusionskonstante zu erhalten, wird eingeführt:

$$\tilde{D}_{rad} = D_{rad} \cdot p. \quad (3.19)$$

Bei einem Stoß der Radikalteilchen am Hintergrundgas  $j$  wird die mittlere Energie  $E = 1,5k_B T_{rad}$  durch das schnelle Teilchen bestimmt. Da im Plasma  $T_{rad} > T_g$  sein kann [188], wird in Gleichung 3.18 die Temperatur der Radikalteilchen  $T_{rad}$  verwendet.

Die Wirkungsquerschnitte für die Reaktionen zwischen den Radikalteilchen und dem Hintergrundgas werden aus dem Modell harter Kugeln abgeschätzt, bei welchem

$$\sigma_{rad+j} = \pi(r_{rad} + r_j)^2 \quad (3.20)$$

aus den Radien  $r_{rad}$  der Teilchen  $rad$  und  $r_j$  der Teilchen  $j$  berechnet wird. Eine Zusammenstellung der verwendeten Radien ist in Tabelle 3.9 gegeben. Für die stabilen Neutrale (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar und NH<sub>3</sub>) werden die Werte aus Mortimer [161] verwendet. Lieberman and Lichtenberg [78] geben für H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und Ar Wirkungsquerschnitte für Selbstdiffusion (d.h.  $j$  diffundiert durch  $j$ ) an, aus denen nach Gleichung 3.20  $r_j$  berechnet werden kann. Die Werte aus Lieberman and Lichtenberg sind lediglich 10 % höher als die von Mortimer. Da Mortimer zusätzlich den Radius für NH<sub>3</sub> angibt, wird aus Gründen der Konsistenz  $r_j$  aus Mortimer entnommen. Für H und N werden Radien verwendet, die aus dem Verhältnis vom Wirkungsquerschnitt des elastischen Stoßes von X an X<sub>2</sub> zum Wert von X<sub>2</sub> an X<sub>2</sub>  $\sigma_{X+X_2,el}/\sigma_{X_2+X_2,el}$  mit X = H oder N nach Gleichung 3.20 berechnet werden. Für H ist  $\sigma_{H+H_2,el}/\sigma_{H_2+H_2,el} = 0,75$  (siehe Ref. [189]; Wert für eine Schwerpunktsenergie  $E_{radj} = 0,07$  eV) und somit  $r_H/r_{H_2} = 0,73$ . Für N ist  $\sigma_{N+N_2,el}/\sigma_{N_2+N_2,el} = 0,6$  (siehe Ref. [184]; Wert für eine Schwerpunktsenergie  $E_{radj} = 0,07$  eV) und somit  $r_N/r_{N_2} = 0,55$ . Für NH<sub>x</sub> mit  $x = 1,2$  werden keine Werte in der Literatur gefunden. Es wird daher zwischen den Werten von N und NH<sub>3</sub> linear interpoliert, wobei die H-Anzahl  $x$  der laufende Parameter ist (Gleichung:  $r_{NH_x} = r_N + (r_{NH_3} - r_N) \cdot x/3$ ).

Um das hier verwendete Diffusionsmodell zu überprüfen, wird für die Diffusion von H durch H<sub>2</sub>  $\tilde{D}_H$  sowie für die Diffusion von N durch N<sub>2</sub>  $\tilde{D}_N$  berechnet und mit Werten aus der Literatur verglichen. Alle Werte zu  $\tilde{D}_H$  sind in Tabelle 3.10 dargestellt. Insgesamt liegt das durch das Modell für  $T_H = T_g = 400$  K ermittelte  $\tilde{D}_H$  in der Größenordnung, jedoch leicht über den Werten aus der Literatur (Refs. [99, 57]). Durch die Übereinstimmung der Größenordnung wird das hier verwendete Modell als vertrauenswürdig eingestuft. Werte von  $\tilde{D}_H$  aus der Literatur werden für das hier verwendete Modell nicht verwendet, da  $\tilde{D}_H$  im vorliegenden Fall für verschiedene, sich ändernde Plasmabedingungen (verschiedene  $f_j$  für Mischplasmen) und Plasmaparameter ( $T_H$ ) berechnet werden muss.

Quelle, Kommentar	$T_{rad}$ (K)	$\tilde{D}_H$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\tilde{D}_N$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ )
eigenes Modell (Gl. 3.25)	10.000	225	40
eigenes Modell (Gl. 3.25)	1.000	71	13
eigenes Modell (Gl. 3.25)	400	45	8,0
Modell von Ref. [190]	400		3,7
Modell von Ref. [99, 97]	400	38	
Modell von Ref. [57]	400	31	

Tabelle 3.10: Druckunabhängige Diffusionskoeffizienten, welche nach den Gleichungen 3.18 und 3.19 berechnet wurden, für verschiedene Temperaturen der Radikalteilchen  $T_{rad}$ . Es wird die Diffusion von H durch  $\text{H}_2$  ( $\tilde{D}_H$ ) sowie die Diffusion von N durch  $\text{N}_2$  ( $\tilde{D}_N$ ) betrachtet. Die verwendete Gastemperatur beträgt 400 K. Zum Vergleich sind Modellwerte aus verschiedenen Referenzen angegeben.

Der zweite Term in Gleichung 3.16 ist  $K_{srad}$ , der Oberflächenverlustkoeffizient.  $K_{srad}$  ist eine Funktion vom Volumen-zu-Oberflächenverhältnis ( $V/A$ ),  $v_{rad}$  und vor allem von  $\beta_{rad}$ .  $v_{rad}$  ist die mittlere Geschwindigkeit der Radikalteilchen:  $v_{rad} = \sqrt{8k_B T_{rad} / \pi M_{rad}}$  mit  $M_{rad}$  als Masse der Radikalteilchen. Im vorliegenden Fall ist der Oberflächenverlust der Radikalteilchen die Rekombination an der Oberfläche. Dazu tragen zwei Oberflächenreaktionen bei [78, 161]: Zum Einen der Langmuir-Hinshelwood-Prozess, bei dem zwei adsorbierte Radikalteilchen auf der Wand rekombinieren. Zum Anderen den Eley-Rideal-Prozess, bei dem ein Radikalteilchen aus der Gasphase auf ein adsorbiertes Radikalteilchen trifft, welche dann rekombinieren.  $\beta_{rad}$  gibt die Gesamtwahrscheinlichkeit (Summe beider Prozesse) für den Verlust der Radikalteilchen an.

Im Allgemeinen ergeben sich die geometrischen Größen  $\Lambda$  und  $V/A$  für eine Zylindergeometrie [102] zu:

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 + \left(\frac{2.405}{r}\right)^2 \quad (3.21)$$

und

$$\frac{V}{A} = \frac{\pi r^2 l}{2\pi r^2 + 2\pi r l} \quad (3.22)$$

Hierbei wird ein Zylinder betrachtet, bei der an jeder Zylinderfläche die Radikalteilchen mit einer Wahrscheinlichkeit  $\beta_{rad}$  verloren gehen. Im vorliegenden Experiment liegt jedoch eine spezielle Geometrie vor, sodass die Gleichungen 3.21 und 3.22 modifiziert werden. Das hier untersuchte Plasma wechselwirkt mit zwei Kammerwandmaterialien: Edelstahl (obere Elektrode) und Quarzglas (untere Elektrode).  $\beta_{rad}$  ist materialabhängig. Quarzglas hat sowohl für Wasserstoff als auch für Stickstoff ein um 1-3 Größenordnungen niedrigeres  $\beta_{rad}$  als Edelstahl [52, 53, 54, 51]. Gleiches wird für NH und  $\text{NH}_2$  angenommen. Daher wird angenommen, dass der Verlust der Radikalteilchen an der unteren Elektrode aus Quarzglas viel geringer ist als an der oberen Elektrode aus Edelstahl. Weiterhin wird die Annahme gemacht, dass nur Verluste in axialer Richtung berücksichtigt werden. Somit ergibt sich eine Geometrie für die Radikalteilchen, die aus zwei parallelen und unendlich ausgedehnten Platten besteht. Der Abstand zwischen den Platten beträgt  $l_{el}$ . An der einen Platte werden die Radikalteilchen reflektiert und an der anderen Platte gehen die Radikalteilchen mit einer Wahrscheinlichkeit  $\beta_{rad}$  verloren.

Die Vorstellung ist (siehe Anhang, Abb. 6.19), dass sich die Radikalteilchendichte zwischen der unteren Elektrode aus Quarz ( $l = 0$ ) und dem Plasmazentrum ( $l = l_{el}/2$ ) nur wenig ändert, da die Radikalteilchen an Quarz nahezu vollständig reflektiert werden ( $\beta_{rad} \approx 0$ ). Zwischen  $l = l_{el}/2$  und der oberen Elektrode aus Edelstahl ( $l = l_{el}$ ) nimmt die Dichte hingegen deutlich ab, da die Radikalteilchen an Edelstahl verloren gehen ( $\beta_{rad} > 0$ ). Für die hier vorliegende spezielle Geometrie ergibt sich nach Lösen der Diffusionsgleichung (siehe Anhang, Abschnitt 6.5)



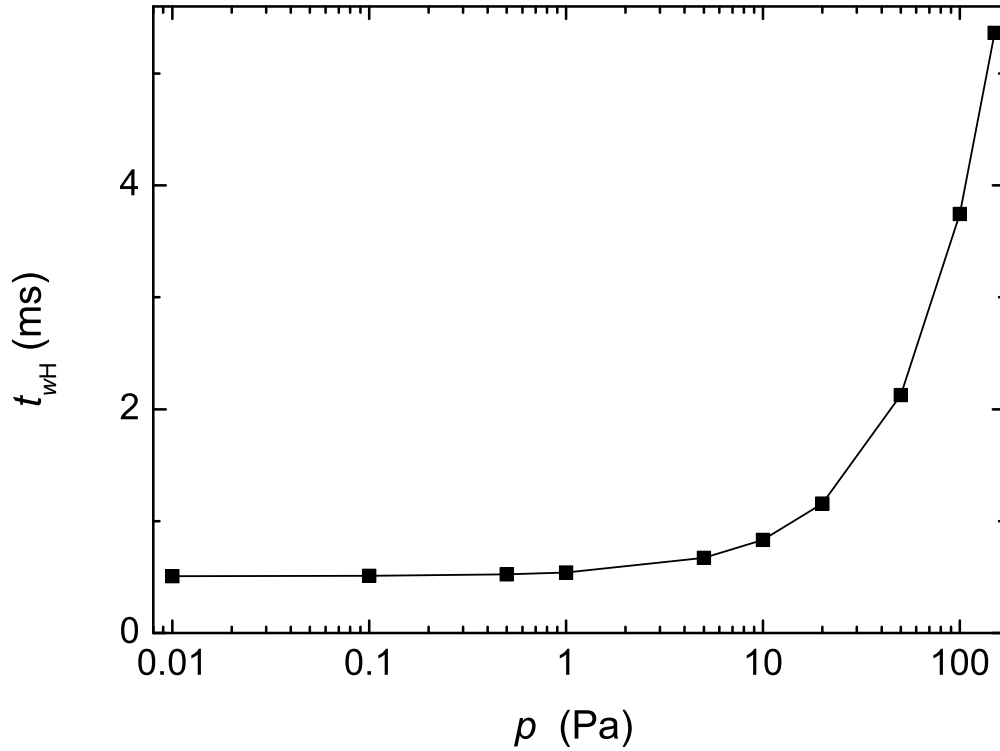


Abbildung 3.3: Wandverlustzeit für atomaren Wasserstoff nach Gleichung 3.25 mit den Parametern  $j = \text{H}_2$ ,  $T_{rad} = T_H = 400 \text{ K}$  und  $\beta_H = 0,15$

eine Diffusionslänge von:

$$\Lambda = l_{el} / \sqrt{3}. \quad (3.23)$$

Das Volumen-zu-Oberflächenverhältnis für den Wandverlust der Radikalteilchen folgt aus Gleichung 3.22 mit  $l = l_{el}$  und  $r \rightarrow \infty$  zu:

$$V/A = l_{el}. \quad (3.24)$$

Zusammengefasst ergibt sich aus Gleichung 3.16 und dem hier Besprochenen die Wandverlustzeit zu:

$$t_{wrad} = \frac{1}{K_{wrad}} = \frac{l_{el}^2}{3} \cdot \sqrt{\frac{8}{\pi k_B T_{rad}}} \cdot \frac{p}{k_B T_g} \cdot \sum_j (\sigma_{rad+j} f_j \sqrt{\mu_{radj}}) + \frac{2(2 - \beta_{rad})}{\beta_{rad}} \cdot l_{el} \cdot \sqrt{\frac{\pi M_{rad}}{8 k_B T_{rad}}} \quad (3.25)$$

Um einen Eindruck für die Abhängigkeit von  $t_{wrad}$  zu vermitteln, wird für atomaren Wasserstoff die Wandverlustzeit mit den Parametern  $rad = \text{H}$ ,  $j = \text{H}_2$ ,  $T_{rad} = T_H = 400 \text{ K}$  und  $\beta_H = 0,15$  in Abb. 3.3 gezeigt.  $t_{wH}$  ist bis zu einem Druck von 2 Pa nahezu konstant.  $t_{wH}$  entspricht in diesem Bereich  $t_{sH}$ . Für höhere Drücke  $p > 2 \text{ Pa}$  nimmt  $t_{wH}$  mit steigendem  $p$  zu. Dies liegt daran, dass nun der diffusive Teil an  $t_{wH}$  dominiert.  $t_{DH}$  ist proportional zum Druck.

### Ermittlung der Wandverlustzeit von atomarem Wasserstoff

Im Folgenden wird die Wandverlustzeit  $t_{wH}$  für den atomaren Wasserstoff betrachtet. Es gibt verschiedene Möglichkeiten  $t_{wH}$  zu bestimmen. Wie aus Gleichung 3.25 ersichtlich ist, ist  $t_{wH}$  eine Funktion der Plasmakammergeometrie, der Temperatur  $T_H$  und der Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit  $\beta_H$ . Am einfachsten wäre es  $t_{wH}$  nach Gleichung 3.25 zu berechnen. Allerdings

müssen dafür  $T_H$  und  $\beta_H$  bekannt sein.  $T_H$  liegt zwischen der halben Dissoziationsenergie von  $H_2$  und der Gastemperatur (siehe dazu Abschnitt 4.1.17 und Ref. [188]). In der Literatur wird gezeigt, dass  $T_H \gg T_g$  sein kann [188]. In der vorliegenden Arbeit wird  $T_H$  nicht exakt gemessen, sondern es wird eine Abschätzung für  $T_H$  vorgenommen (siehe Abschnitt 4.1.17).  $T_H$  bleibt somit mit einem großen Fehler behaftet. Werte von  $\beta_H$  variieren in der Literatur über mehrere Größenordnungen (siehe Tabelle 6.5) und reagieren sehr empfindlich auf die Versuchsanordnung.

Eine zweite Möglichkeit  $t_{wH}$  zu bestimmen besteht darin die Wandverlustzeit von H im Afterglow zu messen. Dies ist Thema von Abschnitt 4.1.15. Jedoch kann nicht für jede Plasmabedingung die Wandverlustzeit gemessen werden.

Eine dritte Möglichkeit besteht darin  $t_{wH}$  aus dem gemessenen Dissoziationsgrad zu bestimmen. Da der Dissoziationsgrad von Wasserstoff  $n_H^m/n_{H_2}$  gemessen wird, wird im Folgenden ein Weg zur Bestimmung von  $t_{wH}$  aufgezeigt. Die berechnete (Index  $c$ ) Wandverlustzeit  $t_{wH}^c$  wird variiert, um den berechneten Dissoziationsgrad  $n_H^c/n_{H_2}$  an den gemessenen (Index  $m$ ) Dissoziationsgrad  $n_H^m/n_{H_2}$  anzupassen.  $t_{wH}^c$  ist erhalten, sobald die Bedingung:

$$0,98 \leq \frac{n_H^c}{n_H^m} \leq 1,02 \quad (3.26)$$

erfüllt ist. Weil  $T_e$  (siehe Abschnitt 3.4) praktisch unabhängig von  $n_H^c/n_{H_2}$  ist und die Produktionsrate von H stark von  $T_e$  abhängt, wird im Modell zuerst die Quasineutralität und somit  $T_e$  berechnet. Danach wird  $t_{wH}^c$  berechnet.

### Ermittlung der Wandverlustzeit von N, NH und NH<sub>2</sub>

Mit der OES können keine Radikalteilchendichten  $n_{rad}$  mit  $rad = N, NH$  und  $NH_2$  in den untersuchten  $N_2$ -Ar und  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasmen bestimmt werden (Erklärung siehe Abschnitt 2.4). Somit ist eine Bestimmung von  $t_{wrad}$  nach Gleichung 3.26 nicht möglich. Daher wird  $t_{wrad}$  über Gleichung 3.25 berechnet. Die dafür wichtigen Eingangsparameter  $T_{rad}$  und  $\beta_{rad}$  werden aus Afterglow-Messungen der eigenen Arbeit abgeleitet, welche in Abschnitt 4.2.4 vorgestellt werden.

## 3.7 Sonstige Reaktionssätze

In diesem Abschnitt werden alle Reaktionen aufgeführt und kurz erläutert, die entweder einen niedrigen Ratenkoeffizienten aufweisen oder an denen angeregte Spezies beteiligt sind.

Metastabile Angeregte sind langlebig und können daher oft am Hintergrundgas  $j$  stoßen. Da diese metastabilen Spezies Träger potentieller Energie von mehreren eV sind, kann diese Energie beim Stoß an  $j$  übertragen werden, sodass  $j$  dissoziiert wird. Um zu beurteilen ob metastabiles Argon  $Ar_{meta}$ , metastabiler molekularer Stickstoff  $N_2(A)$  und die metastabilen Spezies  $N(D)$  und  $N(P)$  des atomaren Stickstoffs einen Einfluss auf die berechneten Dichten haben, werden die Reaktionssätze des angeregten Ar, des angeregten molekularen Stickstoffs und des angeregten atomaren Stickstoffs in das hier verwendete Modell eingefügt. Dafür wird ein einfaches Stoß-Strahlungsmodell betrachtet [81, 170]. Dieses Stoß-Strahlungsmodell berücksichtigt die wichtigsten elektronisch angeregten Zustände (Spezies). Dabei werden folgenden Spezies berücksichtigt:

für den Reaktionssatz des angeregten Ar:

- $Ar_{meta}$  bestehend aus den angeregten, metastabilen Niveaus  $1s^5$  und  $1s^3$  in Paschennotation
- $Ar_r$  bestehend aus den angeregten Niveaus  $1s^4$  und  $1s^2$
- $Ar(2p)$  bestehend aus den angeregten Niveaus  $2p^1$  bis  $2p^{10}$

für den Reaktionssatz des angeregten  $N_2$ :

- $N_2(A)$  der angeregter, metastabile Zustand  $N_2(A \ ^3\Sigma_u^+)$ , kurz  $N_2(A)$

$k$	Reaktion	$K$ ( $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ ), ( $\text{s}^{-1}$ )	Quelle
<b>1</b>	$e^- + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_{meta} + e^-$	$5,0 \cdot 10^{-15} \cdot e^{-12,64/T_e}$	[81]
<b>2</b>	$e^- + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}(4p) + e^-$	$2,1 \cdot 10^{-14} \cdot e^{-13,13/T_e}$	[81]
<b>3</b>	$\text{Ar}_r \rightarrow \text{Ar} + h\nu$	$1,0 \cdot 10^5$	[81]
<b>4</b>	$\text{Ar}(4p) \rightarrow \text{Ar}_r + h\nu$	$3,0 \cdot 10^7$	[81]
<b>5</b>	$\text{Ar}(4p) \rightarrow \text{Ar}_{meta} + h\nu$	$3,0 \cdot 10^7$	[81]
<b>6</b>	$\text{Ar}_{meta} + \text{wall} \rightarrow \text{Ar}$	$K_{w\text{Ar}_{meta}}$ mit $\beta_{\text{Ar}_{meta}} = 1$	[82]

Tabelle 3.11: Reaktionssatz des angeregten Ar mit Ratenkoeffizienten  $K$  für die Reaktion  $k$ . Die Elektronentemperatur  $T_e$  ist in eV. Die Reaktionen mit den fett-markierten  $k$  gehen in das H<sub>2</sub>-Ar-Modell ein.

- N<sub>2</sub>( $B$ ) der angeregter Zustand N<sub>2</sub>( $B \ ^3\Pi_g$ ), kurz N<sub>2</sub>( $B$ )
  - N<sub>2</sub>( $C$ ) der angeregter Zustand N<sub>2</sub>( $C \ ^3\Pi_u$ ), kurz N<sub>2</sub>( $C$ )
  - N<sub>2</sub>( $a'$ ) der angeregter Zustand N<sub>2</sub>( $a' \ \Sigma_u$ ), kurz N<sub>2</sub>( $a'$ )
- und für den Reaktionssatz des angeregten N:

- N( $D$ ) der angeregter, metastabile Zustand N( $^2D$ ), kurz N( $D$ )
- N( $P$ ) der angeregter, metastabile Zustand N( $^2P$ ), kurz N( $P$ ).

Die verwendeten Reaktionen sind mit den dazugehörigen Ratenkoeffizienten in den Tabellen 3.11, 3.12 und 3.13 zu finden. Diese stammen aus den Reaktionssätzen von Kimura and Kasugai [81, 170]. Bei Kimura and Kasugai wurden 16 Reaktionen für das angeregte Argonatom und 45 Reaktionen für den angeregten molekularen und atomaren Stickstoff berücksichtigt (ohne die Mischreaktionen des Typs  $\text{Ar}^* + \text{N}_2$  hinzuzuzählen). In einer vorangegangenen Studie stellte sich jedoch heraus, dass diese Reaktionssätze auf 6 Reaktionen für Ar, 23 Reaktionen für N<sub>2</sub> und N sowie 12 Mischreaktionen reduziert werden können, die in Tabellen 3.11, 3.12 und 3.13 gezeigt werden. Diese Reaktionen sind ausreichend, um die metastabilen Dichten  $n_{X_{meta}}$  mit  $X = \text{Ar}, \text{N}_2$  und N zu berechnen (siehe Ref. [191]). Für die Wandverluste der Metastabilen wird Gleichung 3.16 mit den entsprechend angepassten Werten für die Metastabilen verwendet.

Die Elektronen-Ionen-Rekombinationen mit den dazugehörigen Ratenkoeffizienten  $K_k$  sind in Tabelle 3.14 dargestellt. Wie bereits in den Modellannahmen (Abschnitt 3.2) erwähnt ist, tragen diese Reaktionen für die betrachteten Plasmabedingungen nur einen sehr geringen Anteil zum Ionenverlust bei. Für die Elektronen-Ionen-Rekombinationen werden die  $K_k$ 's aus Florescu-Mitchell and Mitchell [192] entnommen, worin Werte für dissoziative Rekombination von verschiedenen Molekülonen tabelliert und bewertet sind. Volumenreaktionen, an denen Radikarteilchen und Hintergrundgasspezies beteiligt sind, und deren dazugehörige Ratenkoeffizienten  $K_k$  sind in Tabelle 3.15 gezeigt. Die Ratenkoeffizienten folgen einer Arrheniusform (vgl. Gleichung 3.8). Die Ratenkoeffizienten werden aus Tatarova et al. [99] entnommen.

$k$	Reaktion	$K$ ( $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ )	Quelle
1	$e^- + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(A) + e^-$	$1,2 \cdot 10^{-14} \cdot e^{-7,34/T_e}$	[170]
2	$e^- + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(B) + e^-$	$5,6 \cdot 10^{-15} \cdot e^{-6,81/T_e}$	[170]
3	$e^- + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(C) + e^-$	$6,4 \cdot 10^{-15} \cdot e^{-9,87/T_e}$	[170]
4	$e^- + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(a) + e^-$	$5,1 \cdot 10^{-15} \cdot e^{-11,69/T_e}$	[170]
5	$e^- + \text{N}_2(A) \rightarrow \text{N}_2^+ + 2e^-$	$8,3 \cdot 10^{-15} \cdot e^{-12,84/T_e}$	[170]
6	$e^- + \text{N}_2(B) \rightarrow \text{N}_2^+ + 2e^-$	$2,1 \cdot 10^{-14} \cdot e^{-11,0/T_e}$	[170]
7	$e^- + \text{N}_2(a) \rightarrow \text{N}_2^+ + 2e^-$	$4,3 \cdot 10^{-14} \cdot e^{-10,32/T_e}$	[170]
8	$e^- + \text{N} \rightarrow \text{N}(D) + e^-$	$2,7 \cdot 10^{-14} T_e^{-0,4} \cdot e^{-3,35/T_e}$	[170]
9	$e^- + \text{N} \rightarrow \text{N}(P) + e^-$	$9,1 \cdot 10^{-14} T_e^{-0,45} \cdot e^{-4,80/T_e}$	[170]
10	$e^- + \text{N}(D) \rightarrow \text{N}^+ + 2e^-$	$1,0 \cdot 10^{-14} T_e^{-0,36} \cdot e^{-0,83/T_e}$	[170]
11	$e^- + \text{N}(P) \rightarrow \text{N}^+ + 2e^-$	$5,5 \cdot 10^{-15} T_e^{-0,41} \cdot e^{-1,05/T_e}$	[170]
12	$\text{N}_2(a) + \text{N}_2(A) \rightarrow \text{N}_2^+ + e^-$	$9,0 \cdot 10^{-18}$	[170]
13	$2\text{N}_2(a) \rightarrow \text{N}_2^+ + e^-$	$2,5 \cdot 10^{-17}$	[170]
14	$\text{N}_2(A) + \text{N} \rightarrow \text{N}(P) + \text{N}_2$	$5,0 \cdot 10^{-16}$	[170]
15	$\text{N}_2(A) + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{N}_2$	$4,0 \cdot 10^{-17}$	[170]
16	$\text{N}(P) + \text{N}_2(D) \rightarrow \text{N}_2^+ + e^-$	$3,0 \cdot 10^{-18}$	[170]
17	$\text{N}_2(B) \rightarrow \text{N}_2(A) + h\nu$	$2,0 \cdot 10^5$	[170]
18	$\text{N}_2(C) \rightarrow \text{N}_2(B) + h\nu$	$2,7 \cdot 10^7$	[170]
19	$\text{N}_2(A) + \text{wall} \rightarrow \text{N}_2$	$K_{w\text{N}_2(A)}$ mit $\beta_{\text{N}_2(A)} = 1$	[180]
20	$\text{N}(D) + \text{wall} \rightarrow 0,5\text{N}_2$	$K_{w\text{N}(D)}$ mit $\beta_{\text{N}(D)} = \beta_{\text{N}}$	[180]
21	$\text{N}(D) + \text{wall} \rightarrow \text{N}$	$K_{w\text{N}(D)}$ mit $\beta = 1 - \beta_{\text{N}(D)}$	[180]
22	$\text{N}(P) + \text{wall} \rightarrow 0,5\text{N}_2$	$K_{w\text{N}(P)}$ mit $\beta_{\text{N}(P)} = \beta_{\text{N}}$	[180]
23	$\text{N}(P) + \text{wall} \rightarrow \text{N}$	$K_{w\text{N}(P)}$ mit $\beta = 1 - \beta_{\text{N}(P)}$	[180]

Tabelle 3.12: Reaktionssatz des angeregten Stickstoffs mit Ratenkoeffizienten  $K$  für die Reaktion  $k$ . Die Elektronentemperatur  $T_e$  ist in eV.

$k$	Reaktion	$K$ ( $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ )	Quelle
<b>1</b>	$\text{Ar}_{meta} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H} + \text{Ar}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$	[81]
<b>2</b>	$\text{Ar}_r + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H} + \text{Ar}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$	[81]
3	$\text{Ar}_{meta} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(C) + \text{Ar}$	$3,0 \cdot 10^{-17}$	[170]
4	$\text{N}_2(A) + \text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$	$5,0 \cdot 10^{-17}$	[99]
5	$\text{N}_2(A) + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}$	$2,0 \cdot 10^{-16}$	[99]
6	$\text{N}_2(A) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_3$	$1,6 \cdot 10^{-16}$	[99]
7	$\text{N}_2(B) + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2(A) + \text{H}_2$	$2,5 \cdot 10^{-17}$	[99]
8	$\text{N}_2(a) + \text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$	$1,5 \cdot 10^{-17}$	[99]
9	$\text{N}_2(a) + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}$	$2,6 \cdot 10^{-17}$	[99]
10	$\text{N}(D) + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}$	$2,3 \cdot 10^{-18}$	[99]
11	$\text{N}(D) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{NH}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$	[99]
12	$\text{N}(P) + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}$	$2,5 \cdot 10^{-20}$	[99]

Tabelle 3.13: Reaktionssatz für die Mischreaktionen  $k$  zwischen Angeregten und Atomen oder Molekülen im Grundzustand mit Ratenkoeffizienten  $K$ . Die Reaktionen mit den fett-markierten  $k$  gehen in das  $\text{H}_2$ -Ar-Modell ein.

$k$	Reaktion	$K$ ( $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ ), ( $\text{s}^{-1}$ )	Quelle
<b>1</b>	$\text{e}^- + \text{ArH}^+ \rightarrow \text{Ar} + \text{H}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	[192]
<b>2</b>	$\text{e}^- + \text{H}_3^+ \rightarrow 3\text{H}$	$2,8 \cdot 10^{-15} T_e^{0,48}$	[192]
<b>3</b>	$\text{e}^- + \text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$	$1,6 \cdot 10^{-15} T_e^{0,48}$	[192]
<b>4</b>	$\text{e}^- + \text{H}_2^+ \rightarrow 2\text{H}$	$1,4 \cdot 10^{-15} T_e^{0,43}$	[192]
5	$\text{e}^- + \text{NH}^+ \rightarrow \text{N} + \text{H}$	$2,5 \cdot 10^{-15} T_e^{0,5}$	[192]
6	$\text{e}^- + \text{NH}_2^+ \rightarrow \text{NH} + \text{H}$	$2,0 \cdot 10^{-15} T_e^{0,5}$	[192]
7	$\text{e}^- + \text{NH}_2^+ \rightarrow \text{N}(P) + 2\text{H}$	$3,8 \cdot 10^{-15} T_e^{0,5}$	[192]
8	$\text{e}^- + \text{NH}_3^+ \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$	$5,8 \cdot 10^{-15} T_e^{0,5}$	[192]
9	$\text{e}^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$	$2,9 \cdot 10^{-14} T_e^{0,61}$	[192]
10	$\text{e}^- + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}(D) + \text{N}$	$2,0 \cdot 10^{-13}$	[192]
11	$\text{e}^- + \text{N}_2\text{H}^+ \rightarrow \text{NH} + \text{N}$	$8,9 \cdot 10^{-15} T_e^{0,5}$	[192]
12	$\text{e}^- + \text{N}_2\text{H}^+ \rightarrow \text{H} + \text{N}_2$	$5,0 \cdot 10^{-15} T_e^{0,5}$	[192]

Tabelle 3.14: Reaktionssatz mit Ratenkoeffizienten  $K$  für Elektronen-Ionen-Rekombinationen mit Index  $k$ . Die Elektronentemperatur  $T_e$  ist in eV. Die Reaktionen mit den fett-markierten  $k$  gehen nur in das  $\text{H}_2$ -Ar-Modell ein.

$k$	Reaktion	$K$ ( $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ )	Quelle
1	$\text{N} + \text{NH} \rightarrow \text{H} + \text{N}_2$	$5,0 \cdot 10^{-17}$	[99]
2	$\text{H} + \text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}_2$	$5,4 \cdot 10^{-17} \cdot e^{-83/T_g}$	[99]
3	$2\text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$	$1,7 \cdot 10^{-22} T_g$	[99]
4	$2\text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{NH}_2$	$3,3 \cdot 10^{-22} T_g^{1,5}$	[99]
5	$2\text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}$	$8,5 \cdot 10^{-17}$	[99]
6	$\text{H} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{NH}$	$6,6 \cdot 10^{-17} \cdot e^{-1840/T_g}$	[99]
7	$\text{N} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}$	$1,2 \cdot 10^{-16}$	[99]
8	$\text{NH} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}$	$1,7 \cdot 10^{-18}$	[99]
9	$\text{H}_2 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$	$5,4 \cdot 10^{-17} \cdot e^{-6492/T_g}$	[99]
10	$\text{H} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$	$5,9 \cdot 10^{-30} T_g^{4,1} \cdot e^{-4760/T_g}$	[99]

Tabelle 3.15: Reaktionssatz der Volumenreaktionen  $k$  von Radikalen mit Ratenkoeffizienten  $K$ . Die Gastemperatur  $T_g$  ist in K.

# Kapitel 4

## Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Charakterisierung des H<sub>2</sub>-Ar-Plasmas

Im Ersten Teil dieses Abschnittes werden die Ergebnisse für die Gastemperatur  $T_g$ , den Dissoziationsgrad  $n_H/n_{H_2}$ , die Elektronenenergiewahrscheinlichkeitsfunktion EEPF, die Elektronentemperatur  $T_e$ , die effektive Masse  $M_{eff}$ , die Elektronendichte  $n_e$  und die Ionendichten  $n_i$  im H<sub>2</sub>-Ar-Plasma bei 1,0 Pa präsentiert. Der Dissoziationsgrad, die Elektronentemperatur und die Ionendichten werden mit Modellergebnissen verglichen. Die Ionenchemie wird vorgestellt. Es wird eine Diskussion über die ermittelten Ionendichten geführt. Im Zweiten Teil dieses Abschnittes wird der Wandverlust von atomarem Wasserstoff untersucht. Hierbei werden Messungen mit verschiedenen Wandmaterialien sowie Messungen der Wandverlustzeit von H im Afterglow präsentiert. Abschließend wird eine Diskussion über die Wandverlustzeiten und die Auswirkungen auf die Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit von H geführt.

#### 4.1.1 Vorbetrachtungen

Ein Gesamtdruck von 1,0 Pa wird als Arbeitsdruck aus zwei Gründen gewählt: Einerseits ist es der geringste Druck, bei dem ein reines H<sub>2</sub> Plasma nach der Zündung in der verwendeten Plasmakammer stabil im induktiv gekoppelten Modus brennt. Bei geringerem Druck brennt das Plasma im kapazitiv gekoppelten Modus. Der kapazitive Modus unterscheidet sich vom induktiven Modus durch eine geringere Lichtemission und eine größere Randschichtdicke. Andererseits beginnen die Messergebnisse von PM und Langmuir-Sonde für Drücke über 3 Pa voneinander abzuweichen, was auf die in Abschnitt 2.6.1 beschriebenen Effekte bzgl. der PM-Nachweisempfindlichkeit zurückzuführen ist. Da das Ziel verlässliche und absolutquantitative Ergebnisse sein sollen, werden hier keine systematischen Druck- oder HF-Leistungsvariationen gezeigt, sondern es wird sich nur auf eine Änderung von  $f_{Ar}$  bei einem festen Gesamtdruck beschränkt.

Bei einer gewählten und festen Drosselventilposition von 79,8 % betragen die benötigten Gasflüsse für reines H<sub>2</sub>  $\Phi_{max,H_2} = 90$  sccm und für reines Ar  $\Phi_{max,Ar} = 50$  sccm, um den Arbeitsdruck von 1,0 Pa zu erreichen. Für verschiedene Gasmischungen wird der Gasfluss in Schritten von  $\Delta\Phi_j/\Phi_{max,j} = 20$  % verändert, d.h.  $\Delta\Phi_{H_2} = 18$  sccm und  $\Delta\Phi_{Ar} = 10$  sccm. Bei der zu untersuchenden H<sub>2</sub>-Ar-Mischung werden die Gasflüsse  $(5-x)\Delta\Phi_{H_2}$  für H<sub>2</sub> und  $x\Delta\Phi_{Ar}$  für Ar mit  $x = 1, 2, 3, 4$  verwendet. Der Argonanteil ist durch Gleichung 2.3 definiert, d.h.:  $f_{Ar} = p_{Ar}/(p_{Ar} + p_{H_2})$ , wobei  $p_{Ar}$  und  $p_{H_2}$  die mit dem Massenspektrometer gemessenen Partialdrücke im ausgeschalteten Plasmazustand sind.  $p_{Ar}$  und  $p_{H_2}$  ändern sich nach Plasmazündung nicht signifikant. Der Gesamtdruck  $p$  von 1,0 Pa vor der Plasmazündung bleibt innerhalb der Messgenauigkeit von  $\pm 2$  % während des Plasmabetriebs konstant. Durch die massenspektrometrische Bestimmung von  $f_{Ar}$  ergeben sich folgende Werte:  $f_{Ar} = 13, 28, 48, \text{ und } 72$  % (siehe auch Abb. 2.6).

	Input	Output
Hintergrundgasspezies $j$	$p, T_g, f_{Ar}$	
Radikalteilchenspezies $rad$	$n_H^m$	$\beta_H$
Elektronen $e$	$n_e$	$T_e$
Ionenspezies $i$		$n_{H^+}, n_{H_2^+}, n_{H_3^+}, n_{Ar^+}, n_{ArH^+},$

Tabelle 4.1: Überblick über die Modelleingangs- (Input) und Modellausgabeparameter (Output) des H<sub>2</sub>-Ar-Plasmas nach Spezies geordnet.

Prinzipiell können Experimente mit unterschiedlichem  $f_{Ar}$  auf zwei Arten durchgeführt werden. Im einfachsten Fall variiert  $f_{Ar}$  und alle anderen experimentellen Plasmabedingungen werden konstant gehalten. Bei dieser Art der Durchführung hat sich jedoch herausgestellt, dass sich bei konstanter HF-Leistung die Elektronendichte um bis zu einen Faktor 12 ändert. Die Experimente werden jedoch so durchgeführt, dass die HF-Leistung verändert wird, sodass Änderungen in  $n_e$  vermindert werden (siehe Abschnitt 4.1.6). Weil  $n_e$  kein einfacher Kontrollparameter für die Experimente ist, wird der Kompromiss gemacht die HF-Leistung linear zwischen 500 W für das reine H<sub>2</sub>- und 100 W für das reine Ar-Plasma mit steigendem  $x$  in  $x\Delta\Phi_{Ar}$  ( $x = 0; \dots; 5$ ) zu variieren (siehe auch Abb. 4.1). Als Ergebnis bleibt  $n_e$  für  $13 \leq f_{Ar} \leq 100$  % im Bereich um  $3,1 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3} \pm 20$  %. Im reinen H<sub>2</sub>-Plasma fällt  $n_e$  auf  $8,9 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$ .

Die Modellberechnungen werden exakt für die selben Plasmabedingungen des Experimentes gemacht. Zusätzlich werden für sehr niedrige und sehr hohe Ar-Anteile Werte berechnet:  $f_{Ar} = 5; 87$  und  $95$  %. Für diese zusätzlichen  $f_{Ar}$  wird ein Wert für  $n_e$  als Modelleingangsparameter benötigt. Dieser wird aus linearer Interpolation zwischen den benachbarten gemessenen Werten bestimmt. In Tabelle 4.1 sind zur Übersicht die Modelleingangs- und Ausgabeparameter für das H<sub>2</sub>-Ar-Plasma dargestellt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messung und an gegebener Stelle die Ergebnisse des Modells gezeigt und diskutiert.

#### 4.1.2 Gastemperatur

Die gemessene Rotationstemperatur  $T_{rot}$  des Wasserstoffmoleküls ist in Abb. 4.1 dargestellt. Die Werte der ausgefüllten Symbole werden aus den Rotationslinien  $Q_1 - Q_3$  des Schwingungsbandes  $V_{22}^{Ful}$  (siehe Abschnitt 2.3.1) abgeleitet. Den Daten zufolge ist  $T_{rot}$  in Abhängigkeit vom Ar-Anteil innerhalb des Messfehlers konstant. Der Mittelwert über den Ar-Anteil-Bereich von 0 bis 72 % beträgt 540 K. Um die Genauigkeit des Auswerteprozesses zu verbessern, werden  $T_{rot}$ -Werte der Linien  $Q_1 - Q_4$  für das reine H<sub>2</sub>-Plasma sowohl für  $V_{22}^{Ful}$  als auch für  $V_{00}^{Ful}, V_{11}^{Ful}$  und  $V_{33}^{Ful}$  (offene Symbole) berechnet. Letztere werden analog zum Auswerteverfahren von  $V_{22}^{Ful}$  ermittelt, welches in Abschnitt 2.3.1 beschrieben wurde.  $T_{rot}$  verringert sich bei ansteigendem Schwingungsübergang  $V_{ii}^{Ful}$  von 590 auf 490 K. Ein qualitativ gleichwertiges Ergebnis wurde auch in Fantz [121] berichtet. Es wurde sogar eine größere Differenz zwischen  $V_{00}^{Ful}$  und  $V_{33}^{Ful}$  als in der vorliegenden Arbeit beobachtet. Diese Differenz sank von 400 K bei einem Druck von 50 Pa auf 200 K bei 10 Pa [121]. Mit weiter sinkendem Druck ( $p < 10$  Pa) würde diese Differenz noch weiter sinken. Dahingehend stimmt die hier beobachtete Differenz von 100 K mit den Daten von Fantz [121] überein. Aus der Differenz der Werte für  $V_{00}^{Ful} - V_{33}^{Ful}$  wird eine Unsicherheit der Gastemperaturmessung von 50 K abgeleitet. Dementsprechend wird im Folgenden für die Messungen im H<sub>2</sub>-Ar-Plasma ein Wert von  $T_g = T_{rot} = (540 \pm 50)$  K verwendet.

$T_g$  wird durch folgende Heizmechanismen beeinflusst: elastische Stöße zwischen Elektronen und Neutralteilchen, Ionen-Molekül-Stöße sowie für molekulare Gase auch die Dissoziation und die Rotationsanregung [122]. Es wird der dominante Heizmechanismus basierend auf einem einfachen Model [122] abgeschätzt. Die Wirkungsquerschnitte der einzelnen Prozesse werden aus Yoon et al. [168] entnommen. Die Auswertung zeigt, dass bei den hier gewählten Plasma-

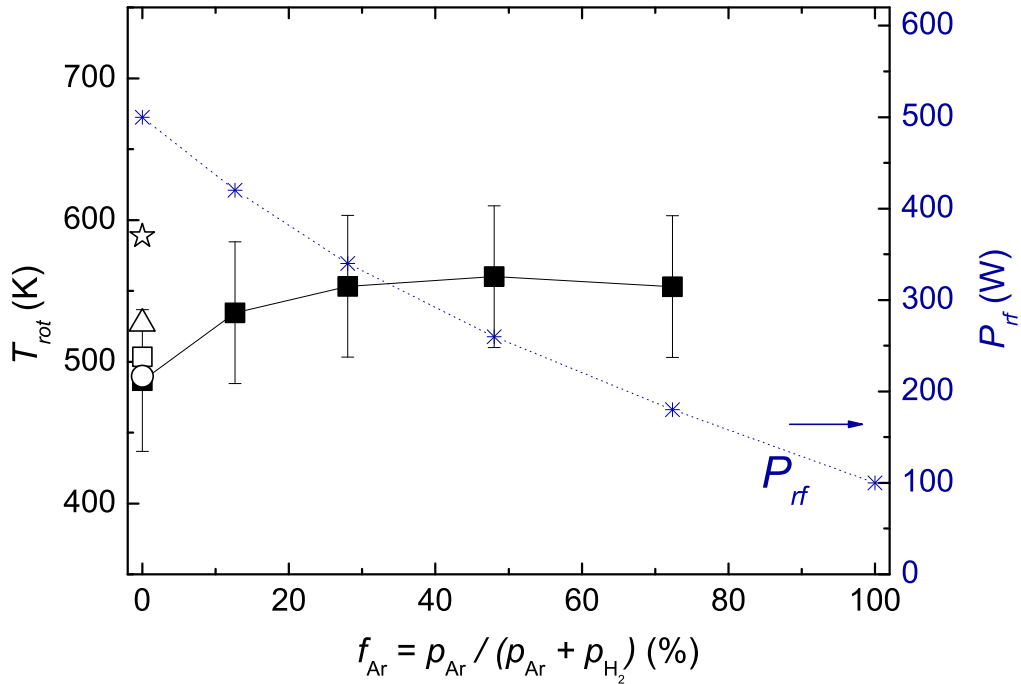


Abbildung 4.1: Die Rotationstemperatur  $T_{rot}$  des  $H_2$ -Moleküls (linke Skala) und die dazugehörige eingestellte HF-Leistung (rechte Skala) als Funktion von  $f_{Ar}$  bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa im  $H_2$ -Ar-Plasma. Die ausgefüllten Symbole wurden aus den Rotationslinien  $Q_1 - Q_3$  des Schwingungsübergangs  $V_{22}^{Ful}$  ermittelt. Die offenen Symbole wurden aus den Rotationslinien  $Q_1 - Q_4$  der Schwingungsbandes  $V_{00}^{Ful}$  (Stern),  $V_{11}^{Ful}$  (Dreieck),  $V_{22}^{Ful}$  (Quadrat) und  $V_{33}^{Ful}$  (Kreis) ermittelt.

bedingungen im reinen  $H_2$ -Plasma die Dissoziation der wichtigste Heizmechanismus ist. Wie in Abschnitt 4.1.3 gezeigt wird, ist der Dissoziationsgrad über den betrachteten Bereich von  $f_{Ar}$  bis 72 % konstant. Von daher würde auch ein konstantes  $T_{rot}$  erwartet werden. Deshalb scheint das beobachtete konstante  $T_{rot}$  sinnvoll zu sein.

Für induktiv gekoppelten  $H_2$ -Ar-Mischplasmen werden in der Literatur keine experimentellen Ergebnisse bzgl.  $T_g$  gefunden. Kimura und Kasugai [81] und Hjartarson et al. [82] nahmen für ihre Ratengleichungsmodellierung ein  $T_g$  von 400 K bzw. 500 K an. In einem induktiv gekoppelten reinen Ar-Plasma hat Kiehlbauch et al. [193] die Gastemperatur  $T_g$  simuliert. Das Ergebnis betrug  $T_g \approx 600$  K bei einem Druck von 1,3 Pa und 160 W. Dies wurde durch Messungen von Tonnis et al. [194] bei geringfügig höheren Drücken bestätigt. In einem  $H_2$ - bzw.  $H_2$ -Ar-Mikrowellenplasma bei einer Leistung von 600 W hat Tatarova et al. [188]  $T_{rot}$  aus dem Q-Zweig des Fulcher- $\alpha$ -Rotationsspektrums für  $V_{00}^{Ful}$  gemessen. Im  $H_2$ -Plasma variierte  $T_{rot}$  zwischen 500 und 600 K. Im  $H_2$ -Ar-Plasma mit einem Ar-Anteil von 90 und 95 % variierte  $T_{rot}$  zwischen 350 und 400 K. In diesem Plasma führte die Mischung mit Ar zu einem geringeren Dissoziationsgrad. Das kleinere  $T_{rot}$  in der Mischung könnte daher an dem geringeren Dissoziationsgrad liegen. Weiterhin wurde in einem  $H_2$ -He-Plasma  $T_{rot}$  mit der Doppler-Temperatur von He verglichen [188]. Aus der Übereinstimmung der beiden Temperaturen schlossen die Autoren, dass  $T_{rot}$  ein Indikator von  $T_g$  ist, so wie dies in der vorliegenden Arbeit in Abschnitt 2.3.1 angenommen wurde. Zusammenfassend kann daraus geschlossen werden, dass das hier gemessene  $T_{rot}$  sinnvoll im Vergleich mit der bestehenden Literatur scheint.



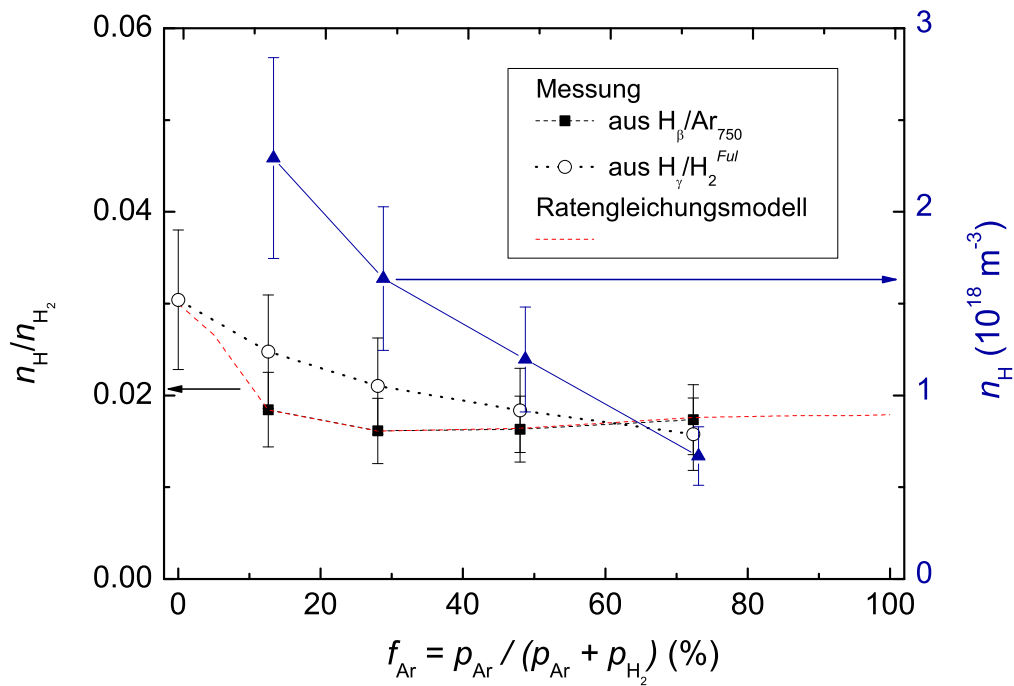


Abbildung 4.2: Der gemessene und berechnete Wasserstoff-Dissoziationsgrad  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  als Funktion von  $f_{\text{Ar}}$  bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa. Die Kurve der ausgefüllten Quadrate wurde aus Aktinometriemessungen mit Argon als Aktinomer erhalten. An diese Kurve ist das berechnete  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  im Bereich von  $13 \leq f_{\text{Ar}} \leq 72$  % angepasst. Daraus ergibt sich eine Wandverlustzeit des atomaren Wasserstoffs von  $t_{w\text{H}} = 0,08$  ms. Weiterhin ist zum Vergleich  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  aus Aktinometriemessungen mit  $\text{H}_2$  als Aktinomer eingezeichnet (offene Kreise). Für das reine  $\text{H}_2$ -Plasma wurde das berechnete  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  an den Wert aus der  $\text{H}_2$ -Aktinometrie mit einem  $t_{w\text{H}} = 0,28$  ms ermittelt. Auf der rechten Skala ist die absolute Wasserstoffatomdichte des  $\text{H}_2$ -Ar-Plasmas aus den Argon-Aktinometriemessungen aufgetragen (Gastemperatur von 540 K, ausgefüllte Dreiecke).

### 4.1.3 Dissoziationsgrad

In Abb. 4.2 ist in Abhängigkeit von  $f_{\text{Ar}}$  der Dissoziationsgrad von Wasserstoff  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  dargestellt. Dieser wird durch Aktinometrie aus dem Linienverhältnis von  $\text{H}_{\beta}/\text{Ar}_{750}$  wie in Abschnitt 2.4 beschrieben ermittelt. Der Dissoziationsgrad bleibt für den betrachteten  $f_{\text{Ar}}$ -Bereich innerhalb der Messgenauigkeit konstant. Der Mittelwert beträgt  $1,7 \pm 0,4$  %. Weiterhin wird  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  aus dem Linienverhältnis von  $\text{H}_{\gamma}/\text{H}_2^{\text{Ful}}$  wie in Abschnitt 2.4 beschrieben experimentell ermittelt. Zur Überprüfung dieser Methode ist das Ergebnis auch in Abb. 4.2 dargestellt. Mit dieser Methode ist es auch möglich den Wert im reinen  $\text{H}_2$ -Plasma zu ermitteln. Der Dissoziationsgrad sinkt von 3 % für reines  $\text{H}_2$  auf 1,7 % für  $f_{\text{Ar}} = 72$  %. Für  $f_{\text{Ar}} = 48$  und 72 % stimmen Fulcher- und Ar-Aktinometrie überein. Für  $13 < f_{\text{Ar}} < 48$  % weicht die Fulcher-Aktinometrie zu geringfügig höheren Werten ab. Diese Abweichung liegt jedoch innerhalb des Fehlerbalkens. Insgesamt liefern somit beide Methoden (Fulcher- und Ar-Aktinometrie) innerhalb der Messfehler übereinstimmende Dissoziationsgrade, was das Vertrauen in diese Methoden festigt. Weiterhin ist in Abb. 4.2 auch die Dichte des atomaren Wasserstoffs  $n_{\text{H}}$  dargestellt, welche aus der idealen Gasgleichung mit einer Gastemperatur von 540 K und unter Berücksichtigung des  $\text{H}_2$ -Anteils und des Dissoziationsgrades berechnet wird. Die H-Dichte fällt innerhalb der Fehler

linear mit sinkendem H<sub>2</sub>-Anteil von  $2,3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  auf  $6,7 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  für  $f_{\text{Ar}} = 13$  auf 72 %.

Mit der Dichte des atomaren Wasserstoffs  $n_{\text{H}}$  sowie der Ionendichte  $n_i$  im Plasma kann das Verhältnis von atomarem Wasserstofffluss zum Gesamtionenfluss  $j_{\text{H}}/j_i$  berechnet werden.  $j_{\text{H}}$  wird durch den Teilchenfluss in einen Halbraum für eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung ausgedrückt [78].  $j_i$  ist der Gesamtionenfluss auf eine Oberfläche (siehe dazu auch Gleichungen 2.40 und 2.41). Somit ergibt sich für das Verhältnis  $j_{\text{H}}/j_{i,\text{tot}}$ :

$$\frac{j_{\text{H}}}{j_{i,\text{tot}}} = \frac{0,25 \cdot n_{\text{H}} \cdot \bar{v}_{\text{H}}}{\sum_i h_{l,i} \cdot n_i \cdot v_{B,i}}. \quad (4.1)$$

Im Folgenden wird dieses Verhältnis für ein reines H<sub>2</sub>-Plasma abgeschätzt. Mit einem Dissoziationsgrad von 3 % (siehe Abb. 4.2) beträgt die Dichte des atomaren Wasserstoffs  $n_{\text{H}} = n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2} \cdot p/(k_{\text{B}}T_{\text{g}}) = 3,5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ . Zur Bestimmung der mittleren Geschwindigkeit  $\bar{v}_{\text{H}}$  des atomaren Wasserstoffs wird die Temperatur des atomaren Wasserstoffs mit der Gastemperatur abgeschätzt (siehe Abschnitt 4.1.17):  $T_{\text{H}} \approx T_{\text{g}} = 540 \text{ K}$ . Daraus berechnet sich eine mittlere Geschwindigkeit von  $2,0 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$  und ein atomarer Wasserstofffluss von  $2,9 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ .  $j_{i,\text{tot}}$  wird mit Ionendichtenwerten aus Abschnitt 4.1.10 berechnet.  $j_{i,\text{tot}}$  im reinen H<sub>2</sub>-Plasma beträgt  $4,4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  (siehe Abschnitt 4.1.13). Somit beträgt das Verhältnis des atomaren Wasserstoffflusses zum Gesamtionenfluss  $j_{\text{H}}/j_{i,\text{tot}} = 67$ . Manhard et al. [195] haben in einem Elektron-Zyklotron-Resonanz-Deuterium-Plasma bei 1 Pa einen Ionenfluss von  $1,3 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  gemessen. Weiterhin haben sie den atomaren Wasserstofffluss auf eine Größenordnung von  $1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  abgeschätzt. Daraus resultiert ein Verhältnis des atomaren Wasserstoffflusses zum Gesamtionenfluss von ungefähr 100. Ihre Abschätzung ist daher mit dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit in angemessener Übereinstimmung.

Wie in Abschnitt 3.6.2 beschrieben wird, wird im verwendeten Modell der Dissoziationsgrad  $n_{\text{H}}^c/n_{\text{H}_2}$  an die gemessenen Werte  $n_{\text{H}}^m/n_{\text{H}_2}$  mittels Gleichung 3.26 durch Variation von  $t_{w\text{H}}^c$  angepasst. Im Bereich von  $13 \leq f_{\text{Ar}} \leq 72 \%$  wird  $n_{\text{H}}^c/n_{\text{H}_2}$  an  $n_{\text{H}}^m/n_{\text{H}_2}$  aus der Ar-Aktinometrie angepasst.  $t_{w\text{H}}^c$  ist im Bereich von  $13 \leq f_{\text{Ar}} \leq 72 \%$  nahezu konstant und beträgt durchschnittlich 0,08 ms mit einer Standardabweichung von 0,01 ms. Für das reine H<sub>2</sub>-Plasma wird das berechnete  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  an den Wert aus der H<sub>2</sub>-Aktinometrie mit einem  $t_{w\text{H}}^c = 0,28 \text{ ms}$  ermittelt. Eine Analyse von und Diskussion zu  $t_{w\text{H}}^c$  erfolgt in Abschnitt 4.1.17.

Um die wichtigsten Reaktionen für H zu veranschaulichen sind die relativen Reaktionsraten der Produktion von H in Abb. 4.3 dargestellt. Der dominante Beitrag zur H-Gesamtproduktionsrate  $R_{\text{tot}}^{\text{HG}}$  stammt von der Dissoziation von H<sub>2</sub> durch Elektronenstoß (Reaktion 1.1). Der Beitrag ist für geringe  $f_{\text{Ar}}$  hoch und sinkt auf einen Wert von  $R_{1,1}^{\text{HG}}/R_{\text{tot}}^{\text{HG}} = 0,46$  für  $f_{\text{Ar}} = 95 \%$ . Ionenrekombination an der Wand sowie Reaktion 2.6 ( $\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$ ) liefern nur geringe Beiträge zu  $R_{\text{tot}}^{\text{HG}}$ . Für hohe Ar-Anteile ( $f_{\text{Ar}} \geq 72 \%$ ) spielt die Dissoziation von H<sub>2</sub> durch metastabiles Ar<sub>meta</sub> (Reaktion 4.3 mit  $R_{4,3}$ ) auch eine merkliche Rolle. Der Anteil  $R_{4,3}^{\text{HG}}/R_{\text{tot}}^{\text{HG}}$  an der Produktion von H beträgt 0,17 für  $f_{\text{Ar}} = 72 \%$  und 0,29 für  $f_{\text{Ar}} = 95 \%$ . Zum Vergleich: bei  $f_{\text{Ar}} \leq 48 \%$  trägt diese Reaktion weniger als 0,10 zu  $R_{\text{tot}}^{\text{HG}}$  bei. Der relative Anteil von Ar<sub>meta</sub> an der Ar-Gesamtdichte beträgt ca. 0,1 – 0,2 % und ist für den gesamten  $f_{\text{Ar}}$ -Bereich konstant. Es wird daran erinnert, dass der Reaktionssatz des angeregten Ar in das Modell aufgenommen wurde, um zu sehen, ob es einen Einfluss vom metastabilen Ar auf die H<sub>2</sub>-Dissoziation gibt oder nicht. Das Ergebnis ist, dass Ar<sub>meta</sub> einen erkennbaren Einfluss besitzt und monoton mit steigendem  $f_{\text{Ar}}$  wächst. Aber nur für hohe Ar-Anteile ( $f_{\text{Ar}} \geq 72 \%$ ) beeinflusst das metastabile Ar die H-Atomdichte deutlich. Im globalen Model von Hjartarson et al. [82] wurde das metastabile Argon berücksichtigt, jedoch wurde keine Dissoziation von H<sub>2</sub> durch Ar<sub>meta</sub> erwähnt.

Der einzige wichtige Verlustprozess für H ist die Rekombination an der Wand. Der dazugehörige Ratenkoeffizient ist  $K_{w\text{H}}$ , der die reziproke Wandverlustzeit  $t_{w\text{H}}$  ist. Andere Verlustkanäle sind im untersuchten Plasma bei Drücken zwischen 1 und 10 Pa vernachlässigbar. Häufig wird die Dreierstoßrekombination (Reaktion  $2\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2$ ) diskutiert [57, 53, 175]. Eine Abschätzung bei 1 Pa zeigt jedoch, dass mit dem Ratenkoeffizient  $K_{3\text{recomb}}$  von ca.  $10^{-38} \text{ m}^6\text{s}^{-1}$  [97] die

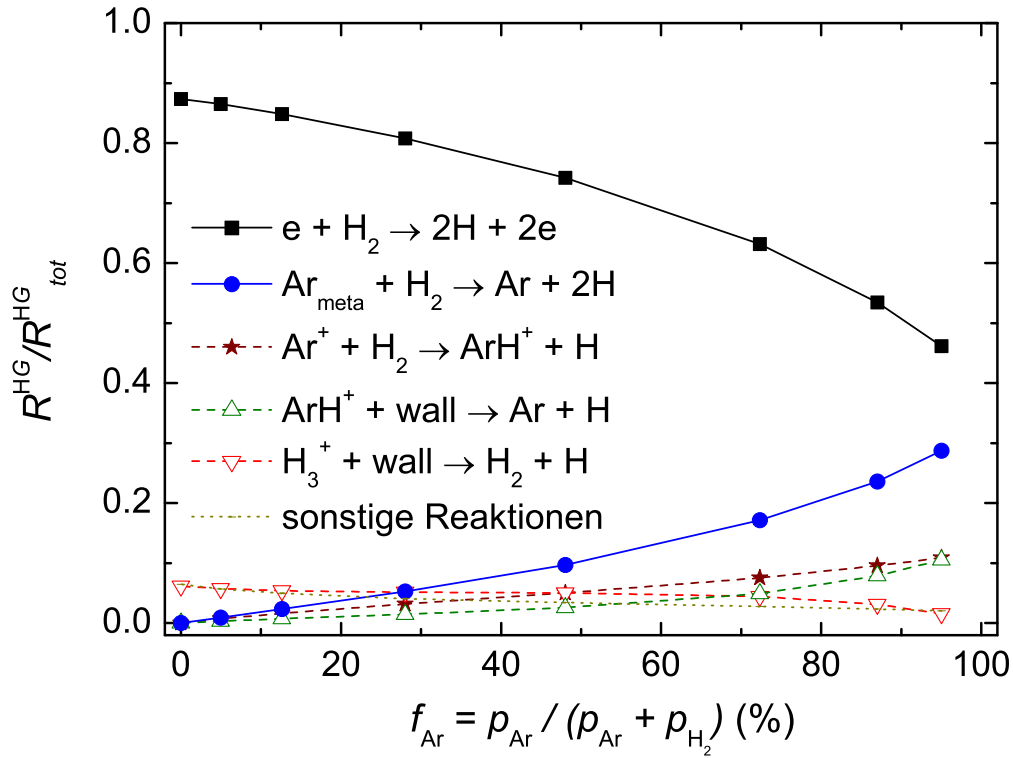


Abbildung 4.3: Die relativen Produktionsraten  $R^{HG}/R_{tot}^{HG}$  als Funktion des Ar-Anteils  $f_{Ar}$  für atomaren Wasserstoff. Beiträge an  $R_{tot}^{HG}$  von weniger als 5 % wurden in der gestrichelten Kurve (sonstige Reaktionen) zusammengefasst.

Verlustrate von H um 4 Größenordnungen unter der Wandverlustrate von H liegt.

Weiterhin kann auch die Abpumpzeit von H vernachlässigt werden. Es wird angenommen, dass die Abpumpzeit von H ähnlich zu der von  $H_2$  ist. Diese wird experimentell für 3 Pa auf 1,6 s bestimmt und ist somit um 3 Größenordnungen größer als  $t_{wH}$ .

Im Folgenden wird versucht aufzuzeigen, warum im untersuchten  $H_2$ -Ar-Plasma bei 1,0-Pa  $n_H/n_{H_2}$  unabhängig von  $f_{Ar}$  ist. Mit einer vereinfachten Beschreibung des Dissoziationsgrades wird dessen Abhängigkeit an  $f_{Ar}$  aufgezeigt. Es wird sich dabei auf die zwei dominanten Prozesse beschränkt. Der Produktionsprozess ist die Dissoziation von  $H_2$  durch Elektronenstoß (Reaktion 1.1) mit dem dazugehörigen Ratenkoeffizient  $K_{1.1}$ . Der Verlustprozess ist der Verlust von H an der Wand mit der Wandverlustzeit  $t_{wH}$ . Im Gleichgewichtszustand ergibt sich für den Dissoziationsgrad  $n_H/n_{H_2} \approx 2n_e \cdot K_{1.1}(T_e) \cdot t_{wH}^c$ . Der Dissoziationsgrad ist proportional zu  $n_e$  und  $K_{1.1}$ . Der Ratenkoeffizient  $K_{1.1}$  reagiert sehr sensitiv auf  $T_e$ . Mit steigendem  $f_{Ar}$  sinkt  $T_e$  und damit auch  $K_{1.1}$  stark ab (siehe Abb. 4.5).  $K_{1.1}$  sinkt von  $K_{1.1}(T_e^c = 4,3 \text{ eV}) = 3,3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  für  $f_{Ar} = 13 \%$  auf  $K_{1.1}(T_e^c = 3,3 \text{ eV}) = 1,7 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  für  $f_{Ar} = 72 \%$ . Andererseits steigt  $n_e$  von  $2,3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  für  $f_{Ar} = 13 \%$  auf  $3,7 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  für  $f_{Ar} = 72 \%$  (siehe Abb. 4.11). Daher wird das Absinken von  $K_{1.1}$  zu einem großen Teil durch das Ansteigen von  $n_e$  kompensiert, sodass der Dissoziationsgrad nahezu konstant bleibt.  $t_{wH}^c$  ist für  $13 \leq f_{Ar} \leq 72 \%$  nahezu konstant und führt daher zu keiner Veränderung des Dissoziationsgrades als Funktion von  $f_{Ar}$ .

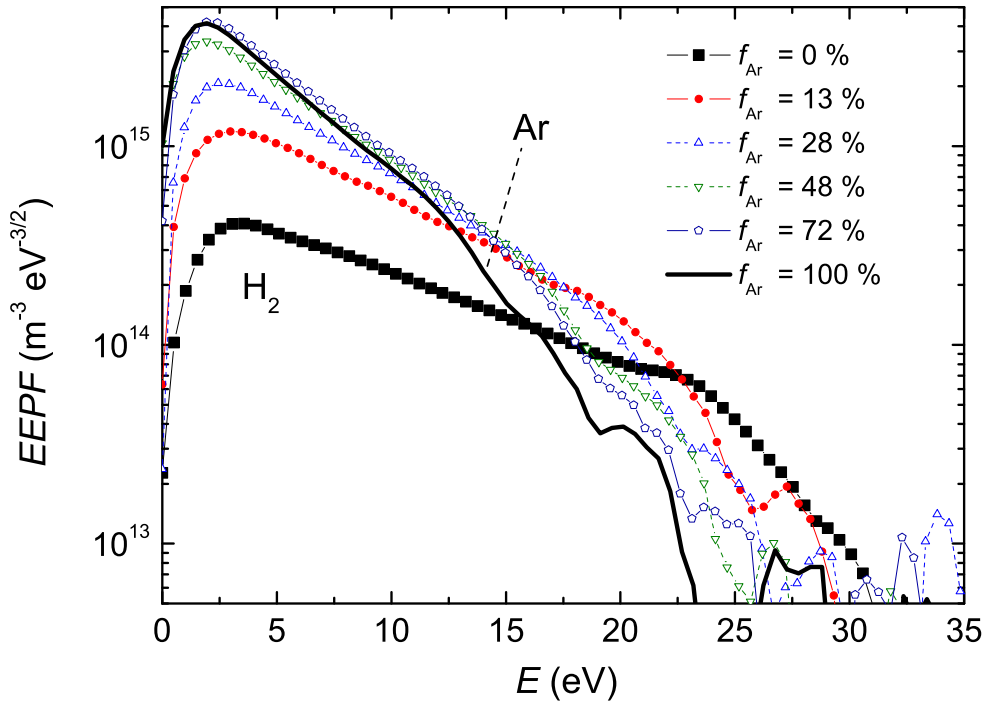


Abbildung 4.4: Die Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEPF) des  $\text{H}_2$ -Ar-Plasmas für verschiedene Ar-Anteile bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa. Die EEPF wurde durch Langmuir-Sondenmessungen ermittelt. Die Kurven wurden mit einem Glättungsintervall von 2 V geglättet (siehe auch Abschnitt 2.5).

#### 4.1.4 Elektronenenergieverteilungsfunktion

Die Abb. 4.4 zeigt die Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEPF) im  $\text{H}_2$ -Ar-Plasma für verschiedene  $f_{\text{Ar}}$  in semilogarithmischer Darstellung bei  $p = 1,0$  Pa. Alle Verteilungen weisen ein Maximum um 2-3 eV auf. Die Höhe des Maximums steigt mit steigendem  $f_{\text{Ar}}$  an. Diese Änderung spiegelt das Ansteigen der Elektronendichte wider, welche aus dem Integral der EEDF ermittelt werden kann (siehe auch Gleichung 2.33). Keine der Verteilungen kann durch eine Maxwell'sche Verteilung beschrieben werden, alle EEPFs bestehen jedoch aus zwei unterschiedlichen Regionen, welche durch einen deutlichen Knick getrennt sind. Die Position dieses Knicks fällt monoton von 22 eV für ein reines  $\text{H}_2$ -Plasma auf 12 eV für ein reines Ar-Plasma ab. Bei einer einzelnen EEPF weist der Bereich für Energien zwischen dem Maximum und dem Knick einen geringeren Anstieg als der Bereich für Energien oberhalb vom Knick auf. Solche EEPFs mit zwei verschiedenen Regionen unterschiedlichen, aber konstanten Anstieges können mit einer Bi-Maxwell'schen Verteilung angenähert werden, welche zwei verschiedene Elektronentemperaturen besitzt. Dies wurde zum Beispiel auch in Kimura und Kasugai [81] beobachtet. Leider kann in der vorliegenden Arbeit aus dem hochenergetischen Teil keine vertrauenswürdige Elektronentemperatur bestimmt werden, da das Messsignal und somit auch die EEPF einen hohen Rauschanteil besitzt. Es wird nur eine grobe Abschätzung für die Elektronentemperatur des hochenergetischen Teils von 3 eV ermittelt. Im folgenden Abschnitt 4.1.5 wird als  $T_{e,\text{slope}}$  nur die Elektronentemperatur des niederenergetischen Teils angegeben. Für die in Abb. 4.4 dargestellten Daten verringert sich  $T_{e,\text{slope}}$  mit steigendem  $f_{\text{Ar}}$ .

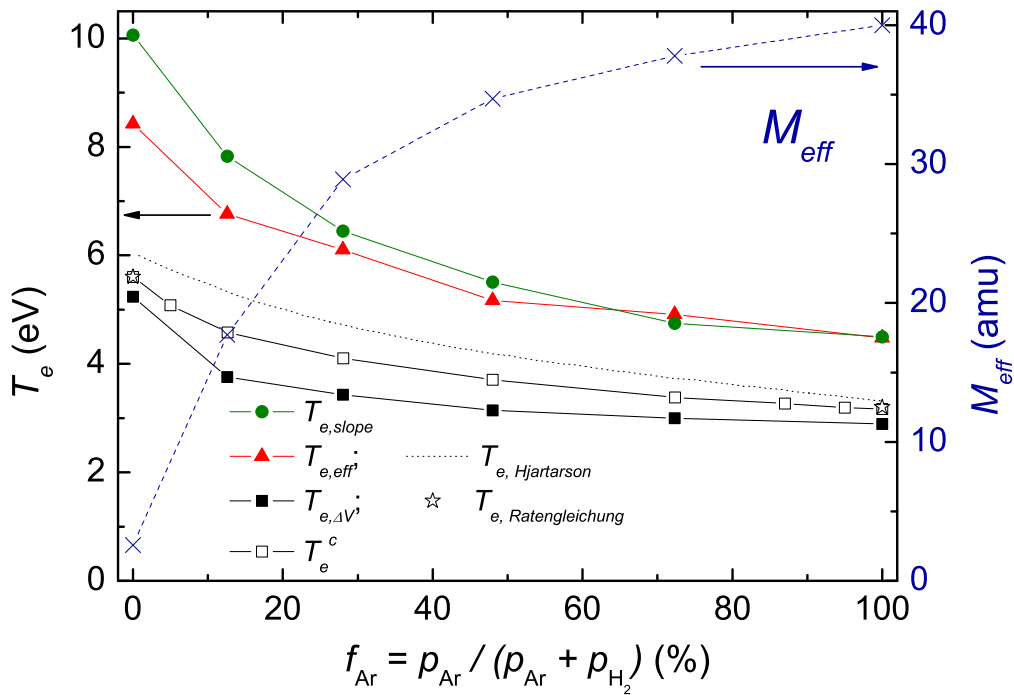


Abbildung 4.5: Die Elektronentemperatur  $T_e$  als Funktion von  $f_{\text{Ar}}$  (linke Skala) bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa. Es wurden drei Methoden verwendet  $T_e$  experimentell zu bestimmen. Berechnete Werte  $T_e^c$  sind durch offene Rechtecke dargestellt. Die berechneten Werte dieser Arbeit werden mit den Ergebnissen (gestrichelte Kurve) eines globalen Modells von Hjartarson et al. [82] für ein  $\text{H}_2$ -Ar-Plasma mit den folgenden Input-Parametern verglichen:  $p = 0,91$  Pa,  $l = 0,076$  m,  $r = 0,152$  m und  $T_g = 500$  K. Darüber hinaus ist die effektive Masse (rechte Skala) für das  $\text{H}_2$ -Ar-Plasma dargestellt, welche über Gleichung 2.30 aus experimentellen Daten ermittelt wurde.

#### 4.1.5 Elektronentemperatur

Die Elektronentemperaturen, die mit den drei verschiedenen und in Abschnitt 2.5 beschriebenen Methoden experimentell ermittelt werden, sind in Abb. 4.5 graphisch dargestellt. Alle drei Kurven zeigen ein ähnliches Verhalten. Sie fallen monoton mit steigendem Ar-Anteil.  $T_{e,slope}$  und  $T_{e,eff}$  sinken von 10,1 bzw. 8,4 eV für  $f_{\text{Ar}} = 0$  % auf 4,5 eV für  $f_{\text{Ar}} = 100$  %. Der stärkste Abfall ereignet sich zwischen 0 und 13 % Ar-Anteil. Für geringe  $f_{\text{Ar}}$  liegt die Kurve von  $T_{e,slope}$  über der von  $T_{e,eff}$ . Oberhalb von  $f_{\text{Ar}} = 48$  % ergeben die zwei verschiedenen Methoden praktisch den selben  $T_e$ -Wert. Im Gegensatz dazu sind die Werte von  $T_{e,\Delta V}$  für alle betrachteten  $f_{\text{Ar}}$  deutlich niedriger.  $T_{e,\Delta V}$  sinkt von 5,2 eV für 0 % Ar-Anteil auf 2,9 eV für 100 % Ar-Anteil.

Die aus Plasmamonitor-Messungen ermittelte effektive Masse, die in die Berechnung von  $T_{e,\Delta V}$  gemäß Gleichung 2.28 eingeht, ist auch in Abb. 4.5 dargestellt.  $M_{eff}$  steigt mit dem Ar-Anteil an. Der Anstieg ist monoton, aber nicht linear.  $M_{eff}$  steigt bei niedrigem Ar-Anteil schneller als bei hohem an. Auch hier befindet sich der größte Anstiegsbereich zwischen dem reinen  $\text{H}_2$ -Plasma und  $f_{\text{Ar}} = 13$  %. Das Ansteigen von  $M_{eff}$  für steigendes  $f_{\text{Ar}}$  liegt am Ansteigen der  $\text{ArH}^+$ - und  $\text{Ar}^+$ -Dichte bei einer gleichzeitigen Verminderung der  $\text{H}_3^+$ -Dichte (siehe Abschnitt 4.1.10). Hjartarson et al. [82] haben für einen ähnlichen Entladungstyp die Elektronentemperatur eines Plasmas berechnet, das Gudmundsson [80] untersucht hat. Dort wurde bei einem Druck von 0,91 Pa eine Abnahme von 6 eV auf 3,4 eV berechnet, wobei der Ar-Anteil von 0 auf 100 %

verändert wurde. Das  $T_e$  von Hjartarson et al. ist in Abb. 4.5 eingezeichnet (siehe auch weiter unten). Diese Werte sind sehr viel näher an denen von den hier ermittelten  $T_{e,\Delta V}$ -Werten als an den Werten von  $T_{e,slope}$  bzw.  $T_{e,eff}$ .

Um eine Aussage treffen zu können, welcher  $T_e$ -Wert verlässlicher ist, wird dazu ein einfaches Ratengleichungsmodell für eine Ionenspezies basierend auf Lieberman and Lichtenberg [78] betrachtet. Für den Fall einer Gasspezies mit nur einer dominanten Ionenspezies wird die Teilchendichteerhaltung für die Berechnung der Elektronentemperatur verwendet:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{\Gamma}_i = R^G - R^L, \quad (4.2)$$

wobei  $n_i$  die Ionendichte,  $\vec{\Gamma}_i = n_i \vec{v}_i$  der Ionenfluss auf die Wand,  $\vec{v}_i$  die Ionengeschwindigkeit,  $R^G$  die Rate zur Ionenproduktion und  $R^L$  die Rate zum Ionenverlust sind. Die Rate zur Ionenproduktion (Ionisation:  $e + g \rightarrow g^+ + 2e$  mit  $e$  - Elektronen,  $g$  - Hintergrundgasspezies im Plasma,  $g^+$  - Ionenspezies von  $g$ ) ist  $R^G = n_e n_g K_{iz}$  ( $K_{iz}$  - Ratenkoeffizient der Ionisation). Die Rate des Ionenverlustprozesses (Wandverlust:  $g^+ + wall \rightarrow g$ ) ist durch den Fluss auf die Wand  $\vec{\Gamma}_i = n_i \vec{v}_i$  geteilt durch  $V/A_{eff,i}$ . Unter der Randbedingung der Quasineutralität  $n_e = n_i$  und nach Separation der Größen nach der Abhängigkeit von  $T_e$  [78] wird aus Gleichung 4.2:

$$\frac{K_{iz}(T_e)}{\sqrt{e \cdot T_e}} = \frac{1}{\sqrt{M_i \cdot n_g \cdot d_{eff}}}. \quad (4.3)$$

Im Ar-Plasma sind die Hintergrundgasspezies das Ar-Atom und die Ionenspezies das  $Ar^+$ -Ion. Für Ar ist  $K_{iz} = K_{1.5}$ . Gleichung 4.3 ergibt für das reine Ar-Plasma mit einer Gastemperatur von 540 K, einer Ionenmasse von 40 amu und einem  $d_{eff}$  von 0,092 m ein  $T_e$  von 3,2 eV. Für das reine  $H_2$ -Plasma wird das  $H_2$ -Molekül durch inelastischen Elektronenstoß ionisiert:  $e + H_2 \rightarrow H_2^+ + 2e$ . Das daraus entstandene  $H_2^+$  geht durch Protonentransfer beim Stoß mit  $H_2$  mit hoher Effizienz in  $H_3^+$  über:  $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ . Der Hauptverlustkanal von  $H_3^+$  ist der Fluss auf die Wand, an der es rekombiniert:  $H_3^+ + wall \rightarrow H + H_2$ . Das bedeutet für Gleichung 4.3, dass die Ionenspezies  $H_3^+$  und die Gasspezies  $H_2$  ist. Für  $H_2$  ist  $K_{iz} = K_{1.3}$ . Im reinen  $H_2$ -Plasma mit einem  $d_{eff}$  von 0,086 m ergibt dies ein  $T_e$  von 5,6 eV. Ein Vergleich von Gleichung 4.3 zwischen dem reinen Ar und dem reinen  $H_2$ -Plasma bei 1,0 Pa stellt heraus, dass sich nur die Ionenmasse merklich ändert. Mit steigender Ionenmasse fällt der Wert auf der rechten Seite von Gleichung 4.3. Dies wird durch ein geringeres  $T_e$  kompensiert, da der Ratenkoeffizient der Ionisation monoton mit  $T_e$  abnimmt. Dieses vereinfachte Modell berechnet nur die Werte für reines  $H_2$  und reines Ar. Weil  $T_{e,\Delta V}$  sehr nah an den Werten dieses einfachen Modells liegt, wird daraus geschlossen, dass  $T_{e,\Delta V}$  vertrauenswürdiger als  $T_{e,eff}$  und  $T_{e,slope}$  ist.  $T_{e,\Delta V}$  und die Elektronentemperatur, welche aus dem Anstieg im hochenergetischen Teil der EEPF ermittelt wird, liegen nahe beieinander. Somit wird  $T_{e,\Delta V}$  als Beschreibung der hochenergetischen Elektronen in der EEPF gedeutet.

Im Allgemeinen ist die Variation in  $T_e$  als Funktion von  $f_{Ar}$  in guter Übereinstimmung mit den publizierten Daten von Kimura und Kasugai [81]. In deren Arbeit sind der EEPF auch zwei Elektronentemperaturen zugeordnet worden, welche sich um einen Faktor 1,5 unterscheiden. Ihre absoluten Werte sind niedriger als die der vorliegenden Arbeit, da in deren Arbeit bei höherem Gesamtdruck gearbeitet wurde.

Wie in Abschnitt 3.4 beschrieben wird im Modell  $T_e$  als Fitparameter verwendet, um die Quasineutralitätsbedingung zu erfüllen. Die berechnete Elektronentemperatur ist auch in Abb. 4.5 als Funktion von  $f_{Ar}$  eingezeichnet. Das berechnete  $T_e^c$  zeigt das selbe Verhalten wie das gemessene  $T_{e,\Delta V}$ , weicht jedoch systematisch zu größeren Werten ab. Diese Abweichung bewegt sich im Bereich von 0,3 bis 0,8 eV. Alles in Allem beschreibt das Ratengleichungsmodell  $T_e$  recht gut.

Es soll daran erinnert werden, dass in dieser Arbeit kein globales Modell, sondern ein Ratengleichungsmodell verwendet wird. Die Quasineutralitätsbedingung wird als Randbedingung an das Ratengleichungsmodell gestellt und dadurch erfüllt, dass die Elektronentemperatur variiert

wird. Die zwei Extremfälle für reines H<sub>2</sub> bzw. Ar wurden weiter oben schon diskutiert. Die gute Übereinstimmung zwischen dem gefitteten und dem gemessenen  $T_e$  zeigt an, dass die Elektrentemperatur mehrheitlich durch die Ratengleichungen bzw. - präziser ausgedrückt - durch die Teilchenbilanz, aber nicht durch die Leistungsbilanz bestimmt wird. Dies wurde auch schon von Tao et al. [174] gezeigt. Die Elektronendichte wird hingegen durch die Leistungsbilanz bestimmt [174].

Das berechnete  $T_e$  dieser Arbeit wird mit dem des globalen Modells von Hjartarson et al. [82] verglichen. Die Eingangsparameter von Hjartarson et al. sind mit denen von dieser Arbeit vergleichbar: Druck  $p = 0,91$  Pa, Gastemperatur  $T_g = 500$  K und Plasmaentladungsvolumenabmessungen  $l = 0,076$  m und  $r = 0,152$  m. Die Ergebnisse von Hjartarson et al. sind auch in Abb. 4.5 (gestrichelte Kurve) gezeigt. Deren berechnetes  $T_e$  für reines H<sub>2</sub>-Plasma beträgt 6,0 eV. Im H<sub>2</sub>-Ar-Plasma fällt es monoton bis auf 3,3 eV für reines Ar-Plasma ab. Das  $T_e$  von Hjartarson et al. ist zu den eigenen Werten qualitativ ähnlich, weicht aber zu etwas höheren Werten ab (siehe Abb. 4.5). Die minimale bzw. maximale Abweichung beträgt 0,2 bzw. 0,7 eV. Dieser Unterschied zwischen dem hier berechneten  $T_e$  und dem von Hjartarson et al. liegt aber nicht an den leicht unterschiedlichen oben erwähnten Eingangsparametern. Deren Druck und Gastemperatur sind ungefähr 10 % geringer als die eigenen Parameter. Da jedoch der bestimmende Parameter die Gasdichte ist, kürzen sich diese Änderungen heraus und die Dichte verändert sich nicht. Die Geometrie ist leicht unterschiedlich. Deren  $l$  ist ungefähr 25 % größer als der eigene Wert. Wenn deren Geometrie mit dem eigenen Modell berechnet wird, sinkt das eigene berechnete  $T_e$  leicht, sodass der Unterschied zwischen Hjartarsons und den eigenen Werten sogar wächst. Es wird vermutet, dass dieser Unterschied durch die unterschiedlichen Reaktionsätze sowie Ratenkoeffizienten verursacht wird. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das modellierte  $T_e$  dieser Arbeit in guter Übereinstimmung mit der Literatur zum Einen und mit den gemessenen Werten zum Anderen ist.

#### 4.1.6 Elektronendichte

Wie in Abschnitt 2.5 beschrieben wird die Elektronendichte durch zwei Methoden ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.6 zusammen mit der verwendeten HF-Leistung für das H<sub>2</sub>-Ar-Plasma dargestellt.  $n_{e,EEPF}$  (Gleichung 2.33) ist ungefähr 20 % geringer als  $n_{e,Iesat}$  (Gleichung 2.31). Die Form der beiden Kurven ist sehr ähnlich. Das bedeutet, dass die relative Unsicherheit von  $n_e$  gering ist. In beiden Fällen steigt  $n_e$  um einen Faktor 3-4 an. Jedoch gibt es eine Unsicherheit in der absoluten Höhe von  $n_e$ , das an der Unsicherheit in den Werten für  $I_{e,sat}$  und  $A_p$  liegt. Es darf nicht vergessen werden, dass die HF-Leistung  $P_{rf}$  verändert wird, um die Variation in  $n_e$  zu minimieren. Dennoch steigt die Elektronendichte zwischen  $f_{Ar} = 0$  % und 28 % um einen Faktor 3 an und bleibt im Bereich für  $f_{Ar} \geq 28$  % näherungsweise bei  $3$  bis  $4 \cdot 10^{16}$  m<sup>-3</sup> konstant. Ohne diese Veränderung der HF-Leistung würde  $n_e$  um einen Faktor 12 ansteigen.

Ein Vergleich der Elektronendichte und der HF-Leistung zwischen verschiedenen experimentellen Entladungskammern ist schwierig, da die HF-Kopplungseffizienz stark variiert. Folglich bleibt die Korrelation zwischen angelegter HF-Leistung, Entladungsgeometrie und Elektronendichte eine spezifische Eigenschaft einer jeden Entladungskammer. In der Arbeit von Gudmundsson [80] steigt  $n_e$  exponentiell mit steigendem Ar-Anteil von  $2,5 \cdot 10^{16}$  m<sup>3</sup> für  $f_{Ar} = 15$  % auf  $3 \cdot 10^{17}$  m<sup>3</sup> für reines Ar-Plasma an ( $p = 0,9$  Pa,  $P = 600$  W). Kimura und Kasugai [81] haben  $n_e$  bei einem Druck von 2,7 Pa und einer konstanten HF-Leistung von 120 W gemessen. Sie beobachteten ein Ansteigen von  $n_e$  mit steigendem  $f_{Ar}$  von  $5 \cdot 10^{16}$  m<sup>3</sup> für  $f_{Ar} = 50$  % auf  $4,5 \cdot 10^{17}$  m<sup>3</sup> für reines Ar-Plasma. In dem hier untersuchten Experiment wird ein vergleichbarer Anstieg der Plasmadichte mit  $f_{Ar}$  für den Fall konstanter HF-Leistung beobachtet. Diese drei experimentellen Beobachtungen stimmen angemessen überein und belegen den generellen Trend, dass in H<sub>2</sub>-Ar-Plasmen bei konstanter HF-Leistung  $n_e$  stark mit steigendem Ar-Anteil ansteigt.

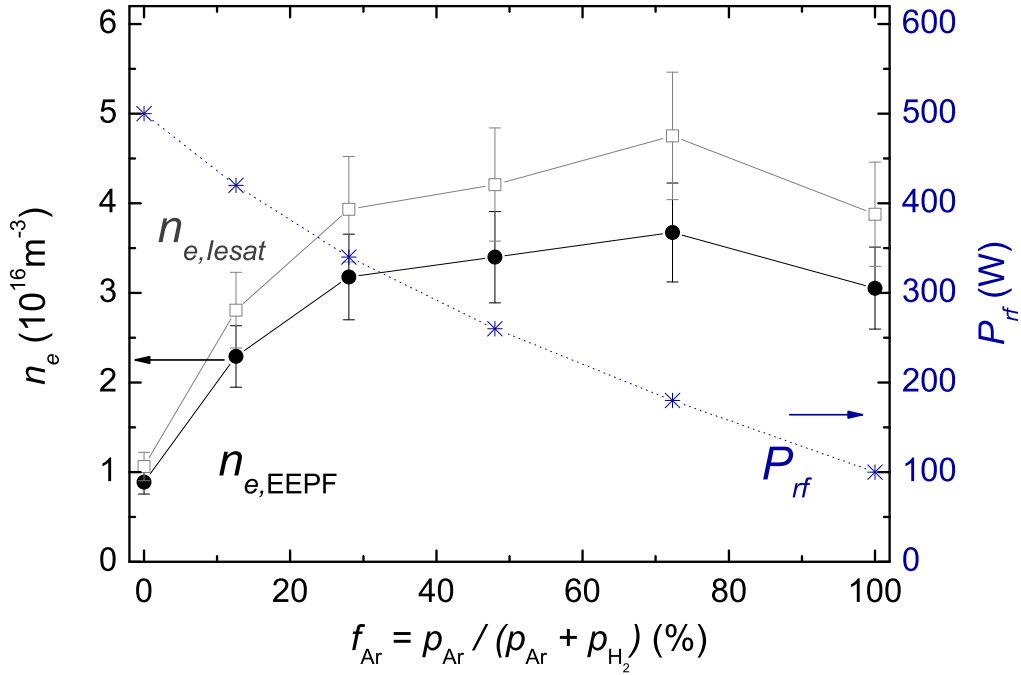


Abbildung 4.6: Die Elektronendichte  $n_e$  des  $\text{H}_2$ -Ar-Plasmas als Funktion des Ar-Anteils  $f_{\text{Ar}}$  bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa. Zwei Methoden wurden verwendet, um  $n_e$  zu ermitteln, siehe dazu Gleichungen 2.31 und 2.33. Die HF-Leistung (rechte Skala) wurde verändert, um die Variation der Elektronendichte mit sich veränderndem  $f_{\text{Ar}}$  zu minimieren.

Ein globales Modell [78], welches das Energiegleichgewicht berücksichtigt, liefert eine Beziehung zwischen  $P_{\text{rf}}$  und  $n_e$ :

$$P_{\text{rf}} = en_e v_{B,i} A_{\text{eff},i} e E_T. \quad (4.4)$$

$P_{\text{rf}}$  ist proportional zur Elektronendichte multipliziert mit dem Gesamtenergieverlust  $E_T$  pro erzeugtem Elektronen-Ionen-Paar, das dem Plasmasystem verloren geht. Diese Energie wird durch den Energieverlust  $E_c$  durch Stöße pro erzeugtem Elektronen-Ionen-Paar dominiert. Bei Atomen beruht dieser energetische Verlustkanal auf Ionisation, Anregung in elektronisch höhere Niveaus und elastischen Stößen zwischen Elektronen und Atomen. Bei Molekülen kommen zusätzlich Dissoziation und Anregung in Schwingungs- und Rotationszustände dazu. Folglich wird bei molekularen Gasen in Plasmen eine höhere Leistung für die selbe Elektronendichte benötigt. Ein Vergleich von  $E_c$  zwischen Ar und  $\text{H}_2$  kann in Hjartarson et al. [82] gefunden werden.  $E_c$  ist für Elektronentemperaturen unter 10 eV bei Ar geringer als bei  $\text{H}_2$ . Bei gleicher eingespeister HF-Leistung resultiert dies bei Ar in einer höheren Elektronendichte als bei  $\text{H}_2$ , was auch von Gudmundsson [80] sowie Kimura and Kasugai [81] experimentell beobachtet und in angemessener Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ist. Eine quantitative Berechnung der Elektronendichte wird in der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt, da es unbekannte Eingangsgrößen in das Modell, wie zum Beispiel die absorbierte HF-Leistung, gibt.

#### 4.1.7 Langmuir-Sondenprofilmessungen

Mit der Langmuir-Sonde werden die Elektronendichte (nach Gleichung 2.33) und die Elektrentemperatur (nach Gleichung 2.28) als Funktion von  $r$  bzw.  $l$  ermittelt. Die Plasmabedingun-



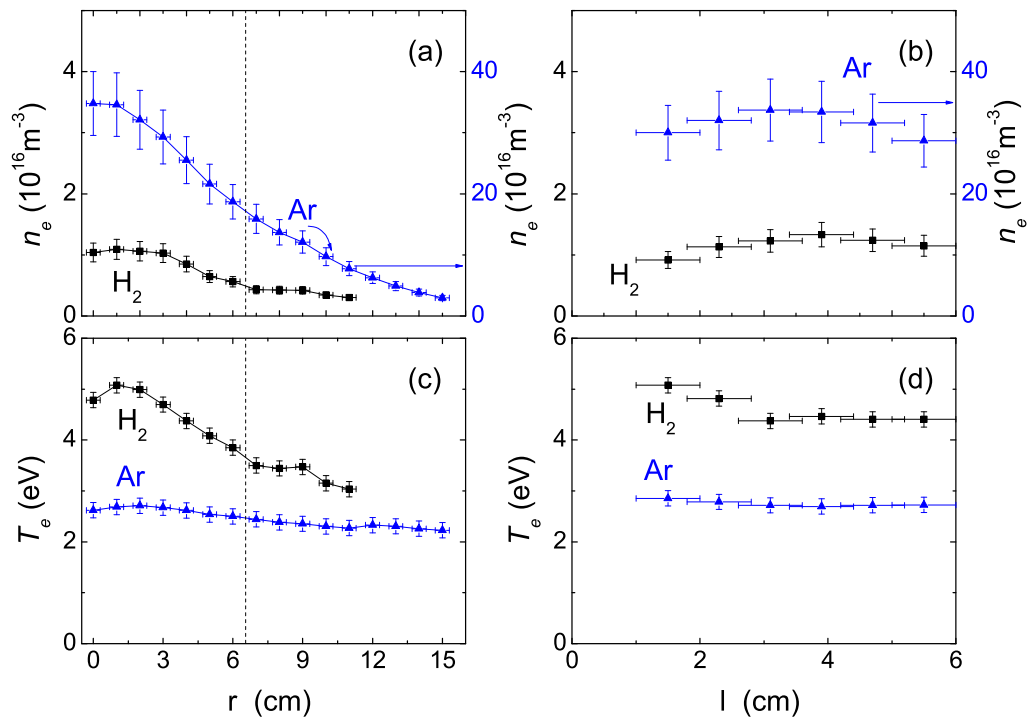


Abbildung 4.7: Profilmessungen mit der Langmuir-Sonde. (a) - Die Elektronendichte  $n_e$  über dem Radius  $r$  bei  $l = 2 \text{ cm}$ . b) - Die Elektronendichte  $n_e$  über der Höhe  $l$  bei  $r = 0 \text{ cm}$ . c) - Die Elektronentemperatur  $T_e$  über  $r$ . d) - Die Elektronentemperatur  $T_e$  über  $l$ . Gemessen wurde in einem H<sub>2</sub>- bzw. Ar-Plasma bei  $p = 1,5 \text{ Pa}$  und  $P = 200 \text{ W}$ . Die gestrichelte vertikale Linie gibt den Elektrodenradius  $r_{el}$  an.

gen dafür sind  $p = 1,5 \text{ Pa}$  und  $P = 200 \text{ W}$ . In Abb. 4.7 sind die radialen und axialen Profile von  $n_e$  und  $T_e$  dargestellt. Im Ar-Plasma nimmt  $n_e$  mit steigendem Radius  $r$  annähernd linear ab. Im H<sub>2</sub>-Plasma gibt es bis  $r = 3 \text{ cm}$  ein Plateau. Mit steigendem  $r$  nimmt  $n_e$  ab und ist für  $r > r_{el}$  wieder annähernd konstant. Das radiale Profil wird dahingehend gedeutet, dass nur in einem engen Bereich bei kleinen  $r$  die maximale Leistungseinkopplung erfolgt. Das axiale  $n_e$ -Profil weist ein schwach ausgeprägtes Maximum bei 3 cm (Ar) bzw. 4 cm (H<sub>2</sub>) auf. Das Profil ist annähernd symmetrisch. Das Verhältnis zwischen minimalem und maximalem Wert für H<sub>2</sub> und Ar beträgt ca. 0,7. Im Vergleich zu dem im Modell verwendeten Profil von Godyak (siehe Gleichung 3.12), bei dem das Verhältnis von  $n_e$  zwischen Randschichtkante und Maximum ca. 0,4 beträgt, ist der experimentell ermittelte Wert deutlich höher, wobei aber im Experiment nicht bis zur Randschichtkante gemessen wird (siehe auch Fehler von  $l$  in Abb. 4.7(b)). Somit kann die Übereinstimmung zwischen experimenteller Beobachtung (0,7) und Modell (0,4) nicht ausgeschlossen werden. Die Elektronentemperatur zeigt in radialer Richtung für Ar einen mehr oder weniger konstanten Wert. Im H<sub>2</sub>-Plasma jedoch sinkt  $T_e$  mit steigendem  $r$  moderat ab.  $T_e$  als Funktion von  $l$  ist im Ar-Plasma innerhalb des Messfehlers konstant. Im H<sub>2</sub>-Plasma zeigt  $T_e$  ein Maximum für den kleinsten gemessenen Wert von  $l$ .

In Scheubert et al. [113] wird ein induktiv gekoppeltes Plasma mit  $l = 10 \text{ cm}$  und  $r = 7,5 \text{ cm}$  untersucht. Es wird das Edelgas He verwendet. Bei 5 Pa und  $P = 250 \text{ W}$  weist  $n_e$  in axialer Richtung ein symmetrisches, Bessel-förmiges Profil auf, das sowohl das Ergebnis der Messung als auch einer theoretischen Berechnung ist. Mit steigendem Druck kommt es zu einer Abweichung der Symmetrie. Das Maximum verschiebt sich von der Mitte zu einer Position, die näher an der

Spule liegt. In radialer Richtung werden Messungen bei 20 Pa gezeigt, die ein symmetrisches, Bessel-förmiges Profil zeigen. Zum Rand hin (sowohl  $l$  als auch  $r$ ) fällt  $n_e$  auf Werte nahe 0 ab. Die eigenen  $n_e$ -Ergebnisse weisen qualitativ ähnlich abfallende Trends auf. Die Unterschiede im Profil zwischen Scheubert et al. und der eigenen Arbeit werden den unterschiedlichen Geometrien zugeschrieben.  $T_e$  bei Scheubert et al. ist über  $r$  konstant ( $p = 20$  Pa). Über  $l$  ist  $T_e$  über weite Bereiche konstant und steigt vor der Spule mit sinkendem  $l$  geringfügig an. Diese Beobachtung beim axialen  $T_e$ -Profil wird in der eigenen Arbeit im  $H_2$ -Plasma ebenfalls gemacht. Eine Erklärung dieses Phänomens sowie das des Einschnürens des radialen  $n_e$  mit steigendem Druck wird in Scheubert et al. [113] gegeben: „Die Druckabhängigkeit kann folgendermaßen erklärt werden: Aus dem elektrodynamischen Modell ist bekannt, dass das Heizen der Entladung nur in einem schmalen Bereich in der Nähe der Spule bzw. des Glasfensters stattfindet. Für geringere Drücke verursacht die hohe thermische Leitfähigkeit der Elektronen eine Umverteilung der lokal erhaltenen Energie über das gesamte Plasmavolumen. Mit steigendem Druck nimmt die freie Weglänge der Elektronen ab, worauf die thermische Leitfähigkeit der Elektronen abnimmt. Um Energie aus der Heizzone in andere Entladungsbereiche zu bringen sind höhere Temperaturgradienten nötig, um den Wärmefluss zu treiben. Daher existiert eine lokale heiße Zone, in der die meisten Teilchen erzeugt werden, die eine Kontraktion der Entladung in die Nähe der Spule verursacht.“ Das hier beobachtete symmetrische axiale  $n_e$ -Profil kann somit dahingehend gedeutet werden, dass die thermische Leitfähigkeit der Elektronen und somit auch die freie Weglänge der Elektronen groß sind, da der Druck im Vergleich zu Scheubert et al. gering ist.

#### 4.1.8 Plasmamonitor-Rohdaten

Die Signalintensitäten verschiedener Ionenspezies sind in Abb. 4.8 als Funktion der Diskriminatorspannung  $V_{PM}$  für die zwei Fälle reines Ar-Plasma sowie reines  $H_2$ -Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa dargestellt. Die Kurven sind auf ihr Maximum normiert, um diese leichter vergleichen zu können. Sie variieren in Energie, Form und Breite. Während in einem reinen  $H_2$ -Plasma die Ionen ein Maximum bei  $(26 \pm 1)$  eV aufweisen, liegt es im reinen Ar-Plasma bei  $(15 \pm 1)$  eV. Die Halbwertsbreite (full width at half maximum - FWHM) sinkt mit steigender Masse im reinen  $H_2$ -Plasma von  $(6,9 \pm 0,3)$  eV für  $H^+$  auf  $(4,8 \pm 0,3)$  eV für  $H_2^+$  und auf  $(3,6 \pm 0,3)$  eV für  $H_3^+$ . Die FWHM beträgt für  $Ar^+$   $(2,3 \pm 0,3)$  eV im reinen Ar-Plasma.

Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit den Messungen von Gudmundsson [80]. Er beobachtete ebenfalls eine Abnahme der mittleren Ionenenergie für steigendes  $f_{Ar}$ . Diese Abnahme koinzidiert mit einer Abnahme des Plasmapotentials, welches in der vorliegenden Arbeit mit der Langmuir-Sonde gemessen wird. Weiterhin fand Gudmundsson eine Abnahme der FWHM mit steigender Ionenmasse sowie eine Zunahme der FWHM mit steigendem  $f_{Ar}$  bei gleicher Ionenspezies. Er erklärte dies mit einer Verminderung der parasitären kapazitiven Einkopplung, welche durch den deutlichen Anstieg in der Elektronendichte mit steigendem  $f_{Ar}$  hervorgerufen wird. In der vorliegenden Arbeit wird versucht den Einfluss von  $n_e$  zu minimieren, indem die Elektronendichte nur geringfügig geändert wird. Im Folgenden wird versucht die beobachtete Änderung der FWHM mit der theoretischen Erwartung zu vergleichen. Gudmundsson [80] zufolge ist die Breite der Ionenenergieverteilung durch das Produkt aus Ionendurchflugzeit durch die Randschicht  $\tau_{ion}$  und HF-Periode  $1/\tau_{rf}$  definiert:

$$\frac{\tau_{ion}}{\tau_{rf}} = \frac{3\bar{s}}{\tau_{rf}} \sqrt{\frac{M_i}{2eV_{pl}}} \quad (4.5)$$

( $M_i$  - Ionenmasse,  $V_{pl}$  - Spannungsabfall in der Randschicht,  $\epsilon_0$  - Dielektrizitätskonstante im Vakuum). In der Gleichung 4.5 werden folgende Beziehungen verwendet: die Randschichtdicke  $\bar{s}$  ist gegeben durch [196]  $\bar{s}_{H_3^+} = 2,0 \lambda_{Ds}$  für  $H_3^+$  und  $\bar{s}_{Ar^+} = 2,5 \lambda_{Ds}$  für  $Ar^+$ ; die Debye-Länge an der Randschichtkante ist  $\lambda_{Ds} = \sqrt{\epsilon_0 k_B T_e / (e^2 n_e(x_0))}$ . Hierfür wird die Elektronendichte  $n_e(x_0)$  an der Randschichtkante verwendet, welche durch Gleichung 2.41 gegeben ist. Für  $V_{pl}$  wird

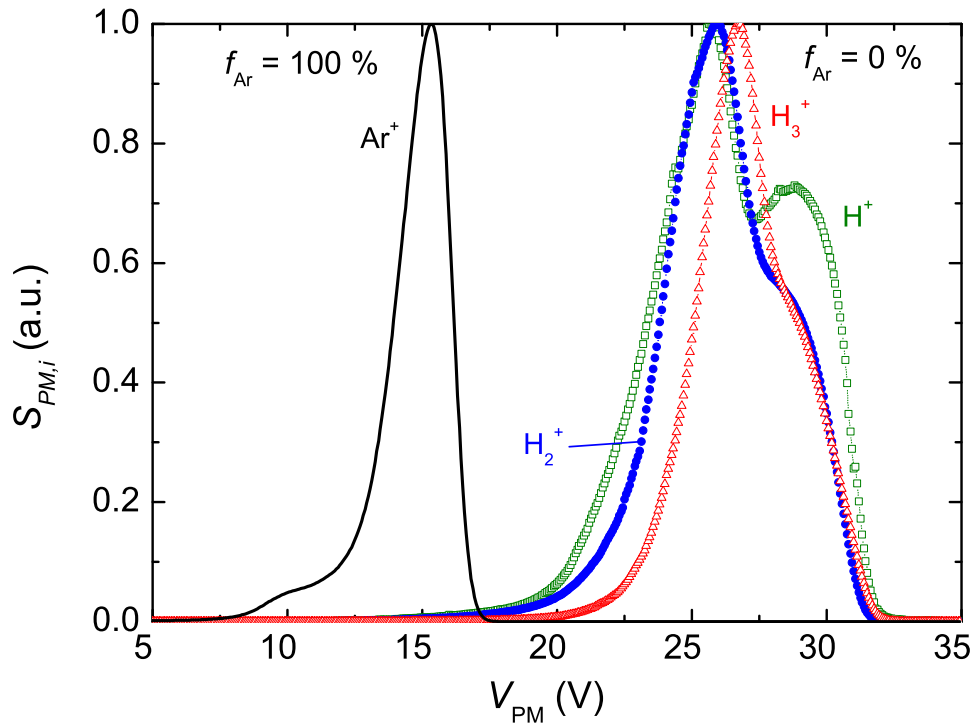


Abbildung 4.8: Normierte Ionensignalintensitäten  $S_{PM,i}(V_{PM})$  als Funktion der Diskriminatorspannung  $V_{PM}$  bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa. Gezeigt sind die Fälle eines reinen Ar-Plasmas (durchgezogene Linie) und eines reinen  $H_2$ -Plasmas (Symbole).

die wahrscheinlichste Energie aus Abb. 4.8 verwendet. Für das reine  $H_2$ -Plasma wird unter Berücksichtigung der gemessenen Werte von  $T_e$ ,  $n_e$ ,  $M_i$  und der Geometrie das Verhältnis der Ionendurchflugzeiten von  $H_3^+$  und  $H^+$  zu 1,7 berechnet. Die gemessene FWHM ändert sich von  $H_3^+$  auf  $H^+$  um einen Faktor 1,9. In  $H_2$ -Ar-Plasmen mit  $f_{Ar}$  zwischen 13 und 100 % wird eine konstante Ionendurchflugzeit erwartet, sodass die FWHM mit  $f_{Ar}$  konstant bleiben sollte. Es wird aber eine kontinuierliche Abnahme der FWHM mit steigendem  $f_{Ar}$  beobachtet. Zwischen  $f_{Ar} = 13\%$  und  $f_{Ar} = 100\%$  fällt die FWHM um 40 %. Dieser Effekt wird der reduzierten kapazitiven Einkopplung zugeschrieben, welche wahrscheinlich durch den verbleibenden leichten Anstieg in der Elektronendichte mit  $f_{Ar}$  verursacht wird. Der selbe Effekt wurde auch von Gudmundsson [80] beobachtet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass für verschiedene experimentelle Bedingungen (z.B.  $f_{Ar}$ ) die Ionenenergieverteilungen in ihrer absoluten Energie sowie ihrer Breite variieren. Bei einer festen Plasmabedingung können diese jedoch miteinander verglichen werden. Daher ist es möglich die PM-Rohdaten in absolutquantifizierte Ionendichten umzuwandeln, wie in Abschnitt 2.6 beschrieben. Bevor die massenaufgelösten Ionendichten gezeigt werden, werden zuerst die energieintegrierten Ionensignale vorgestellt, welche in den meisten Artikeln gezeigt werden. Durch Vergleich beider kann der Unterschied zwischen den Ionensignalen und den Ionendichten gezeigt werden.

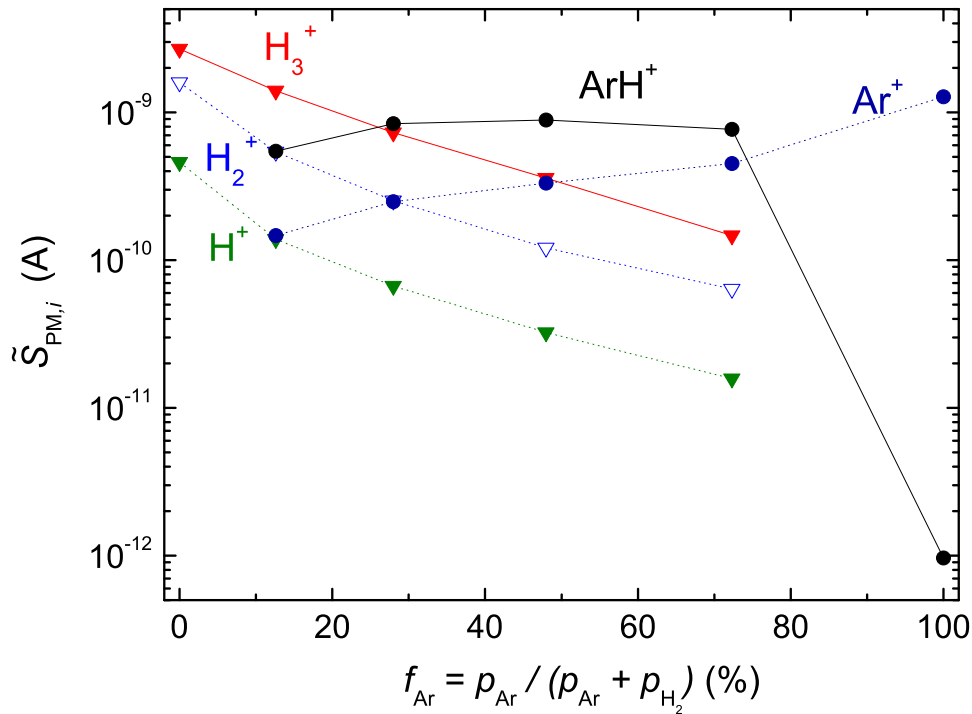


Abbildung 4.9: Energieintegrierte Plasmamonitorsignale  $\tilde{S}_{PM,i}$  des  $H_2$ -Ar-Plasmas als Funktion von  $f_{Ar}$  für alle detektierten Spezies bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa.

#### 4.1.9 Massenaufgelöste und energieintegrierte Ionensignale

Abb. 4.9 zeigt die energieintegrierten PM-Signale der Ionen  $\tilde{S}_{PM,i} = \int S_{PM,i}(V)dV$  für  $i = Ar^+$ ,  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  und  $ArH^+$  als Funktion von  $f_{Ar}$ . Wie erwartet nimmt das Signal vom  $Ar^+$ -Ion stark zu. Mit steigendem  $f_{Ar}$  nehmen die Signale der Wasserstoffionen fast exponentiell mit dem  $H_2$ -Anteil ab. Das auffälligste in Abb. 4.9 ist, dass selbst bei diesem geringen Druck die dominanten Ionensignale von  $H_3^+$  und  $ArH^+$  bei niedrigem bzw. hohem  $f_{Ar}$  sind. Das  $ArH^+$ -Signal bleibt im betrachteten Mischungsbereich annähernd konstant. Auf dem ersten Blick wird diese Dominanz nicht erwartet, da diese Ionen nicht wie  $Ar^+$  und  $H_2^+$  durch direkte Elektronenstoßionisation, sondern durch Ionen-Molekül-Reaktionen erzeugt werden.  $H_3^+$  und  $ArH^+$  werden daher als Sekundärionen und  $H_2^+$  und  $Ar^+$  als Primärionen bezeichnet (siehe auch Abschnitt 4.1.11). Obwohl der  $H_2$ -Gasfluss für das Experiment bei  $f_{Ar} = 100\%$  ausgestellt wird, wird trotzdem ein geringes  $ArH^+$  Signal gemessen. Dies wird geringen Mengen von  $H_2$  zugeschrieben, die von der Kammerwand abgegeben werden.

Die Ergebnisse in Abb. 4.9 können quantitativ mit Daten aus veröffentlichten Artikeln verglichen werden. Gudmundsson [79, 80] untersuchte ein induktiv gekoppeltes  $H_2$ -Ar-Plasma bei 13,56 MHz in einer Entladungskammer mit einer Höhe von 76 mm und einem Durchmesser von 305 mm bei einem Druck von  $p = 2,7$  Pa und einer konstanten Leistung von  $P = 400$  W. Es wurde nichts über  $ArH^+$  berichtet. Er maß die Signalintensitätsverhältnisse von  $H^+/H_2^+ \lesssim 0,1$  sowie  $H_3^+/H_2^+ \approx 1$ . In der vorliegenden Arbeit ist  $H^+/H_2^+ = 0,25$ . Bzgl. dem  $H^+/H_2^+$ -Signalintensitätsverhältnis sind die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit und von Gudmundsson ähnlich. In der vorliegenden Arbeit ist jedoch das  $H_3^+/H_2^+$  Signalintensitätsverhältnis höher als bei Gudmundsson. Auch in Ref. [81] wird ein höheres  $H_3^+/H_2^+$ -Signalintensitätsverhältnis

als bei Gudmundsson gemessen, sodass die Ergebnisse von Gudmundsson bzgl. dem  $H_3^+/H_2^+$ -Signalintensitätsverhältnis vom Autor der vorliegenden Arbeit in Frage gestellt werden. Gudmundsson beobachtete, dass das  $Ar^+/H_2^+$ -Signalintensitätsverhältnis für  $f_{Ar} < 70\%$  gering ( $< 0.1$ ) ist und auf 0,6 für  $f_{Ar} = 90\%$  ansteigt. In der vorliegenden Arbeit wird ein  $Ar^+/H_2^+$ -Signalintensitätsverhältnis größer 1 für  $f_{Ar} > 28\%$  beobachtet. Gudmundsson beobachtet ein  $Ar^+/H_2^+$ -Signalintensitätsverhältnis von deutlich kleiner 1. Diese Verschiedenheit zwischen der vorliegenden Arbeit und der Arbeit von Gudmundsson kann an der effektiven Umwandlung von  $Ar^+$  in  $ArH^+$  liegen. Es kann aber auch an einer unterschiedlichen massenabhängigen Transmission vom Plasmamonitor von Gudmundsson liegen.

Jang and Lee [36] untersuchten ein induktiv gekoppeltes  $H_2$ -Ar-Plasma bei 13,56 MHz mit einer HF-Leistung von 800 W und einem Druck von 4 Pa. Sie benutzten einen Plasmamonitor, um die Ionenspezies zu studieren. Das  $Ar^+$ -Signal betrug rund 3 % des  $ArH^+$ -Signals und wies dieselbe Abhängigkeit bzgl.  $f_{Ar}$  wie  $ArH^+$  auf. Beide Ionensignale stiegen mit  $f_{Ar}$  an. Die Ionen  $H_2^+$  und  $H^+$  zeigten ein nahezu konstantes Signal für variierendes  $f_{Ar}$ . Deren Signalthöhen lagen zwischen den  $ArH^+$ - und  $Ar^+$ -Signalen. Das  $H_2^+$ -Signal war geringfügig höher als das  $H^+$ -Signal. Es wurde nichts über  $H_3^+$  berichtet. Das  $ArH^+$ -Signal war das dominante für  $f_{Ar}$  zwischen 30 und 90 %. Obwohl Signale von verschiedenen Plasmaanlagen und vor allem verschiedener energie- und massenauflösender Nachweissysteme nur mit großer Vorsicht vergleichbar sind, kann man sagen, dass deren Ergebnisse mit denen aus Abb. 4.9 qualitativ verglichen werden können. Es sollte jedoch an dieser Stelle noch einmal daran erinnert werden, dass, obwohl  $ArH^+$  das höchste Signal aufweist,  $ArH^+$  nicht zwangsweise die höchste Ionendichte im Vergleich mit den anderen Ionenspeziesdichten aufweisen muss. Um das beurteilen zu können, muss die massenabhängige Transmission des PM bekannt sein.

Obwohl die meisten Arbeiten an diesem Punkt der Auswertung der PM-Signale stoppen und dies als *Flussmessungen* bezeichnen, wird in der vorliegenden Arbeit jedoch das Verfahren aus Abschnitt 2.6 angewandt, um diese PM-Signale in absolutquantifizierte Ionendichten unter Berücksichtigung von  $n_e$  und  $T_g$  umzuwandeln.

#### 4.1.10 Experimentell ermittelte Ionendichten

Aus den PM-Signalen werden unter Anwendung der Methodik, welche in Abschnitt 2.6.3 vorgestellt wurde, die normierten massenaufgelösten Ionendichten  $n_{PM,i,norm}$  (siehe auch Gleichung 2.47) bestimmt.  $n_{PM,i,norm}$  sind in Abb. 4.10 als Funktion von  $f_{Ar}$  dargestellt. Hierfür wird das Verfahren zur relativen Kalibrierung des PM aus Abschnitt 2.6.3 angewandt. In einem reinen  $H_2$ -Plasma gibt es drei Ionenspezies:  $H^+$ ,  $H_2^+$  und  $H_3^+$ .  $H^+$  hat die geringste Dichte von ungefähr 1 % der Gesamtionendichte.  $H_2^+$  trägt ungefähr 30 % bei. Das dominante Ion ist  $H_3^+$  mit einem Anteil von 70 % an der Gesamtionendichte. Durch hinzufügen von Ar sinken die Dichten von  $H_x^+$  ( $x = 1, 2, 3$ ) mit steigendem  $f_{Ar}$  kontinuierlich ab, wobei das Verhältnis zwischen diesen ungefähr konstant bleibt. Im  $H_2$ -Ar-Plasma ist  $ArH^+$  die dominante Ionenspezies und trägt ca. 2/3 zur Gesamtionendichte für  $f_{Ar}$  zwischen 13 und 72 % bei.  $Ar^+$  ist die zweithäufigste Ionenspezies in diesem Bereich und weist wie zu erwarten eine ansteigende Dichte mit ansteigendem  $f_{Ar}$  auf. In einem reinen Ar-Plasma ist offensichtlich  $Ar^+$  dominant, jedoch gibt es einen geringen Beitrag ( $< 0,1\%$ ) von  $ArH^+$ . Dieser Beitrag wird dem an den Wänden verbleibenden  $H_2$  in reaktiver Verbindung mit Ar zugewiesen.

Als nächstes werden die integrierten Signalintensitäten  $\tilde{S}_{PM,i}$  aus Abb. 4.9 mit den abgeleiteten Ionendichten  $n_{PM,i,norm}$  aus Abb. 4.10 miteinander verglichen: Während für das reine  $H_2$ -Plasma die Änderung der Verhältnisse von  $H^+$ ,  $H_2^+$  und  $H_3^+$  zwischen  $\tilde{S}_{PM,i}$  (Abb. 4.9) und  $n_{PM,i,norm}$  (Abb. 4.10) schon beträchtlich ist, wird es für die Fälle des  $H_2$ -Ar-Mischplasmas noch ausgeprägter. Die Verhältnisse zwischen den  $H_x^+$ - und  $Ar^+$ -Spezies ändern sich noch stärker. Während das  $H_3^+$ -Signal in Abb. 4.9 für  $f_{Ar} = 13$  und 28 % größer als bzw. vergleichbar mit dem  $ArH^+$ -Signal ist, zeigt die Abb. 4.10 ein anderes Ergebnis. Selbst für den kleinsten eingestellten Ar-Anteil von 13 % ist die dominante Ionenspezies das  $ArH^+$ . Diese Änderung in

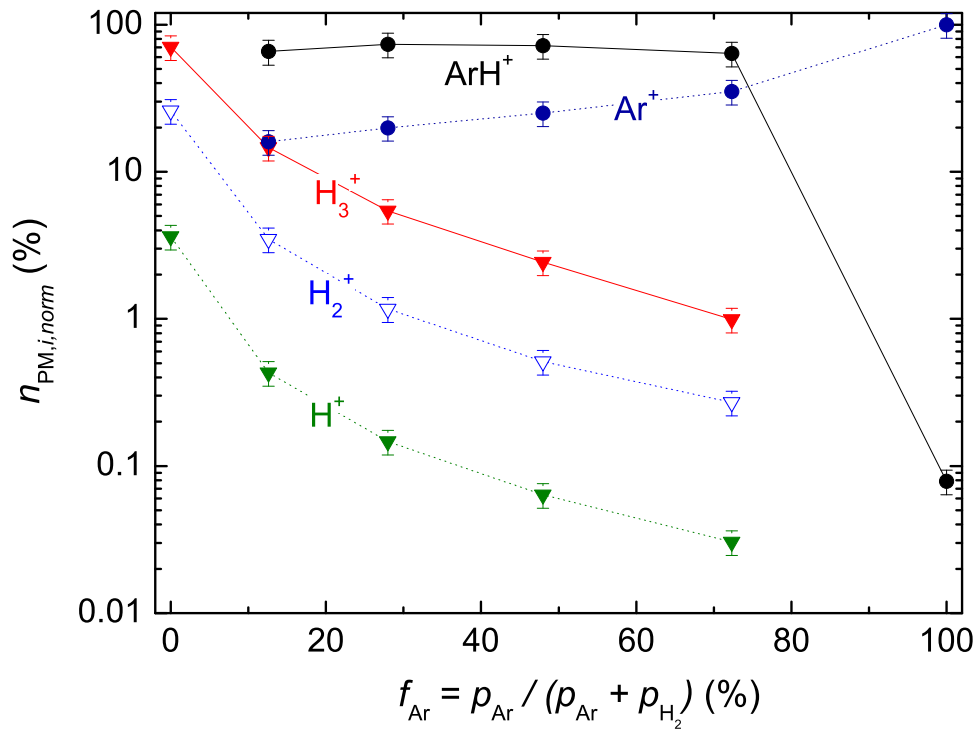


Abbildung 4.10: Normierte Ionendichten  $n_{PM,i,norm}$  des  $H_2$ -Ar-Plasmas als Funktion von  $f_{Ar}$  bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa.

den Verhältnissen zwischen den Signalintensitäten und den relativen Ionendichten ist auf die massenabhängige Transmission des PM sowie die Umwandlung von Flüssen in Dichten, wie in den Abschnitten 2.6.2 und 2.6.3 beschrieben ist, zurückzuführen. Jeder dieser Effekte führt bei höheren Massen zu einer Zunahme der Dichte im Vergleich zu den Signalintensitäten um einen Faktor von etwa  $\sqrt{M_i}$ .

In Abb. 4.11 ist das experimentell ermittelte Endergebnis der massenaufgelösten und absolutquantifizierten Ionendichten des  $H_2$ -Ar-Plasmas bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa grafisch dargestellt.  $n_{PM,abs}$  ist mit  $n_e$  identisch und beträgt  $8,9 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$  in einem reinen  $H_2$ -Plasma und steigt auf einen mittleren Wert von  $3,1 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  im  $H_2$ -Ar-Plasma an.

Wie in Abschnitt 2.6.3 diskutiert basiert die Absolutquantifizierung für jede einzelne Plasmabedingung (hier wird  $f_{Ar}$  variiert) auf den Langmuir-Sondenmessungen, wobei die relativen Beiträge der Ionen  $n_{PM,i,norm}$  jene aus Abb. 4.10 sind. Für jede Plasmabedingung wird eine Kalibrierkonstante gemäß Gleichung 2.46 bestimmt. Wie sich herausgestellt hat, verändert sich diese Kalibrierkonstante für die untersuchten Plasmabedingungen, also die Variation in  $f_{Ar}$ , nicht. Dies kann darauf deuten, dass die energieabhängige Transmission  $T_{ed}$  für diese Plasmabedingungen konstant bleibt.

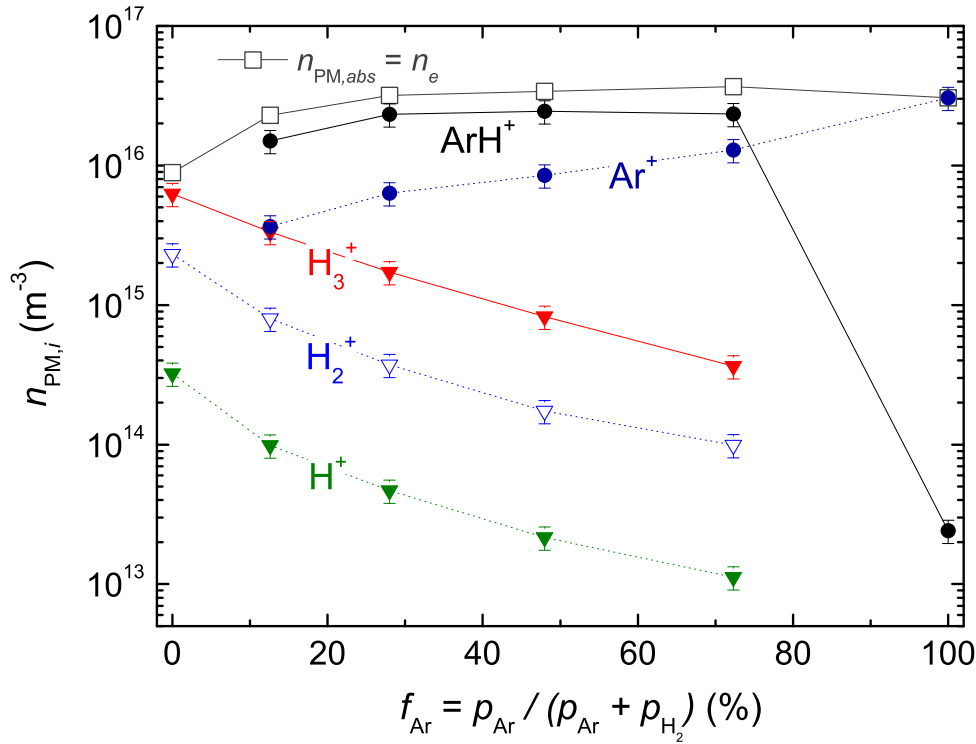


Abbildung 4.11: Massenaufgelöste und absolutquantifizierte Ionendichten und Elektronendichte des H<sub>2</sub>-Ar-Plasmas als Funktion von  $f_{Ar}$  bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa.

#### 4.1.11 Ionenchemie

Der wichtigste Prozess zur Produktion von Ionen in einem Niedertemperaturplasma ist die Ionisation durch inelastische Elektronenstöße am Hintergrundgas. Im hier betrachteten Fall besteht das Hintergrundgas aus H<sub>2</sub> und Ar. Diesbezüglich sind die primären Ionen H<sub>2</sub><sup>+</sup> und Ar<sup>+</sup>. Ein kleiner Beitrag (Prozent-Bereich) von atomaren H<sup>+</sup>-Ionen wird auch als primäre Ionen produziert. Es wäre zu erwarten, dass H<sub>2</sub><sup>+</sup> und Ar<sup>+</sup> auch die dominanten Ionenspezies in einem H<sub>2</sub>-Ar-Niedertemperaturplasma sind. Jedoch haben die Messungen gezeigt, dass H<sub>3</sub><sup>+</sup> und ArH<sup>+</sup> die dominanten Ionen sind (siehe Abschnitt 4.1.10). H<sub>3</sub><sup>+</sup> und ArH<sup>+</sup> können nur durch Ionen-Molekül-Stöße im Plasmavolumen produziert werden. Für einen besseren Einblick in die Reaktionschemie des H<sub>2</sub>-Ar-Plasmas werden in den folgenden Unterabschnitten die berechneten Raten  $R_k^i$  diskutiert. Für eine typische Volumenreaktion  $k$ , bei der die Spezies  $m$  mit Dichte  $n_m$  mit der Spezies  $j$  mit Dichte  $n_j$  reagiert, um die Spezies  $i$  zu erzeugen, ist die Produktionsrate für  $i$ :  $R_k^i = n_m n_j K_k$ , wobei  $K_k$  der Ratenkoeffizient dieser Reaktion ist (siehe Abschnitt 3.3). Produktions- und Verlustraten bestimmen die Dichte der Ionenspezies. Im Gleichgewichtszustand ( $\partial n_i / \partial t = 0 = R_{tot}^{iG} - R_{tot}^{iL}$ ) stellt sich die Ionendichte  $n_i$  der Spezies  $i$  so ein, dass die Gesamtproduktionsrate  $R_{tot}^{iG}$  die Gesamtverlustrate  $R_{tot}^{iL}$  ausgleicht:  $R_{tot}^{iG} = R_{tot}^{iL} = n_i \cdot \nu_{tot}^{iL}$ . Im Folgenden werden die Gesamtproduktionsraten  $R_{tot}^{iG}$  diskutiert. Die Verluste werden anhand der Gesamtverlustfrequenzen  $\nu_{tot}^{iL}$  diskutiert. Mit den absoluten Werten von  $R_{tot}^{iG}$  und  $\nu_{tot}^{iL}$  kann die Abhängigkeit der Ionendichte vom Ar-Anteil erklärt werden.  $R_{tot}^{iG}$  und  $\nu_{tot}^{iL}$  werden aus den Modellergebnissen durch Summation über alle Beiträge  $k$  und  $\tilde{k}$  ermittelt, die zur Produktion oder zum Verlust von  $i$  beitragen. Um die dominanten Reaktionen zu identifizieren, werden

die einzelnen Produktionsraten  $R_k^{iG}$  und Verlustfrequenzen  $\nu_k^{iL}$  zusammen mit  $R_{tot}^{iG}$  und  $\nu_{tot}^{iL}$  für die Ionenspezies  $\text{ArH}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_2^+$  und  $\text{H}^+$  zusammen mit den dazugehörigen berechneten Ionendichten in Abb. 4.12 gezeigt.

### **ArH<sup>+</sup>**

Um die wichtigsten Reaktionen von  $\text{ArH}^+$  und um die Abhängigkeit der  $\text{ArH}^+$ -Dichte von  $f_{\text{Ar}}$  zu erklären sind die Ionendichte  $n_{\text{ArH}^+}$ , die Produktionsraten  $R^{\text{ArH}^+G}$  und die Verlustfrequenzen  $\nu^{\text{ArH}^+L}$  in den Abb. 4.12(a) und 4.12(b) gezeigt.  $n_{\text{ArH}^+}$  besitzt ein Maximum mit einem Wert von  $1,5 \cdot 10^{16} \text{m}^{-3}$  für  $f_{\text{Ar}}$  zwischen ca. 50 und 80 % und ist an den Extrema von  $f_{\text{Ar}}$  0, d.h. bei reinem  $\text{H}_2$  und  $\text{Ar}$ . Die Gesamtproduktionsrate  $R_{tot}^{\text{ArH}^+G}$  weist ein Maximum für  $f_{\text{Ar}}$  zwischen 30 und 50 % auf. Der dominante Beitrag an  $R_{tot}^{\text{ArH}^+G}$  stammt von Reaktion 2.6 ( $\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$ ). Dieser Anteil macht mehr als 2/3 von der Gesamtproduktionsrate aus. Daher hängt die  $\text{ArH}^+$ -Ionendichte stark von  $n_{\text{Ar}^+}$  ab. Reaktion 2.3 ( $\text{H}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$ ) und 2.5 ( $\text{H}_3^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}_2$ ) liefern für  $R_{tot}^{\text{ArH}^+G}$  nur geringe Beiträge. Die Gesamtverlustfrequenz  $\nu_{tot}^{\text{ArH}^+L}$  (siehe Abb. 4.12(b)) sinkt linear mit steigendem  $f_{\text{Ar}}$ . Zu  $\nu_{tot}^{\text{ArH}^+L}$  tragen das linear abfallende  $\nu_{2.2}$  bedingt durch Reaktion 2.2 und die konstante Wandverlustfrequenz  $\nu_{w\text{ArH}^+}$  bei. Der Verlust bedingt durch Reaktion 2.2 ( $\text{ArH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{Ar}$ ) sinkt von seinem Anfangswert für geringen  $\text{Ar}$ -Anteil auf 0 für hohen  $\text{Ar}$ -Anteil. Bei  $f_{\text{Ar}} \lesssim 60$  % ist der dominante Verlustprozess bedingt durch Reaktion 2.2, während für höhere  $f_{\text{Ar}}$  der Verlust von  $\text{ArH}^+$  zur Wand dominiert.  $\nu_{w\text{ArH}^+}$  ist annähernd konstant über den gesamten Mischungsbereich, da es eine Funktion von der Plasmakammergeometrie und der Wurzel von  $T_e$  ist (siehe Gleichung 3.10).  $T_e$  variiert nur geringfügig (siehe Abschnitt 4.1.5). Die Abhängigkeit von  $n_{\text{ArH}^+}$  als Funktion von  $f_{\text{Ar}}$  ist der Abhängigkeit von  $R_{tot}^{\text{ArH}^+G}$  ähnlich. Das Maximum von  $n_{\text{ArH}^+}$  ist im Vergleich zur Produktionsrate zu höheren  $f_{\text{Ar}}$  verschoben, da  $\nu_{tot}^{\text{ArH}^+L}$  bei höheren  $f_{\text{Ar}}$  geringer ist.

### **Ar<sup>+</sup>**

Für  $\text{Ar}^+$  sind die Ionendichte  $n_{\text{Ar}^+}$ , die Produktionsraten  $R^{\text{Ar}^+G}$  und die Verlustfrequenzen  $\nu^{\text{Ar}^+L}$  in den Abb. 4.12(c) und 4.12(d) gezeigt.  $n_{\text{Ar}^+}$  steigt näherungsweise linear von 0 für reines  $\text{H}_2$  auf  $3,1 \cdot 10^{16} \text{m}^{-3}$  für reines  $\text{Ar}$ . Die Gesamtproduktionsrate  $R_{tot}^{\text{Ar}^+G}$  steigt im Bereich  $0 \leq f_{\text{Ar}} \lesssim 30$  %, bleibt dann annähernd konstant und fällt für  $f_{\text{Ar}} > 70$  % leicht ab. Die Produktionsrate von  $\text{Ar}^+$  besteht fast ausschließlich aus der elektronenstoßinduzierten Ionisation mit Rate  $R_{1.5}$  ( $e^- + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$ ). Die Gesamtverlustfrequenz  $\nu_{tot}^{\text{Ar}^+L}$  fällt linear mit ansteigendem  $f_{\text{Ar}}$  um einen Faktor 5. Auch hier ist der Wandverlust annähernd konstant über den gesamten Mischungsbereich, während der durch die Reaktion 2.6 ( $\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$ ) bedingte Verlust vom Anfangswert bei niedrigem  $f_{\text{Ar}}$  auf 0 bei hohem  $f_{\text{Ar}}$  sinkt. Das bedeutet, dass aufgrund des hohen Wertes des Ratenkoeffizienten  $K_{2.6}$   $\text{Ar}^+$ -Ionen effektiv in  $\text{ArH}^+$ -Ionen umgewandelt werden. Für  $f_{\text{Ar}} \lesssim 75$  % ist der dominante Verlustprozess Reaktion 2.6 ( $\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{ArH}^+ + \text{H}$ ). Für höhere  $f_{\text{Ar}}$  dominiert der Verlust von  $\text{Ar}^+$  an die Wand. Der Beitrag von Reaktion 2.7 ( $\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{H}_2^+$ ) zum Gesamtverlust von  $\text{Ar}^+$  kann vernachlässigt werden.

$n_{\text{Ar}^+}$  steigt monoton mit  $f_{\text{Ar}}$  an. Für  $5 < f_{\text{Ar}} < 30$  % wird dies dem Anstieg von  $R_{tot}^{\text{Ar}^+G}$  zugeschrieben.  $R_{tot}^{\text{Ar}^+G}$  ist nahezu identisch mit  $R_{1.5} = n_e \cdot n_{\text{Ar}} \cdot K_{1.5}$ .  $n_e$  steigt in diesem Bereich um einen Faktor 2,6 an (siehe Abb. 4.6), während  $T_e$  abfällt, das ein Absinken von  $K_{1.5}$  um einen Faktor 2,5 bedeutet. Das bedeutet, dass sich die Änderungen dieser zwei Parameter ausgleichen. Der verbleibende Parameter ist  $n_{\text{Ar}} \propto f_{\text{Ar}}$ . Daher ist für  $f_{\text{Ar}} < 30$  % der Anstieg von  $n_{\text{Ar}^+}$  vorwiegend dem Anstieg von  $f_{\text{Ar}}$  zuzuschreiben. Für  $f_{\text{Ar}} > 30$  % bleibt  $R_{tot}^{\text{Ar}^+G}$  annähernd konstant, da sich das ansteigende  $n_{\text{Ar}}$  und der abfallende Ratenkoeffizient  $K_{1.5}(T_e)$  kompensieren. Daher kann  $R_{tot}^{\text{Ar}^+G}$  den Anstieg von  $n_{\text{Ar}^+}$  mit ansteigendem  $f_{\text{Ar}}$  für  $f_{\text{Ar}} > 30$  % nicht erklären. Jedoch



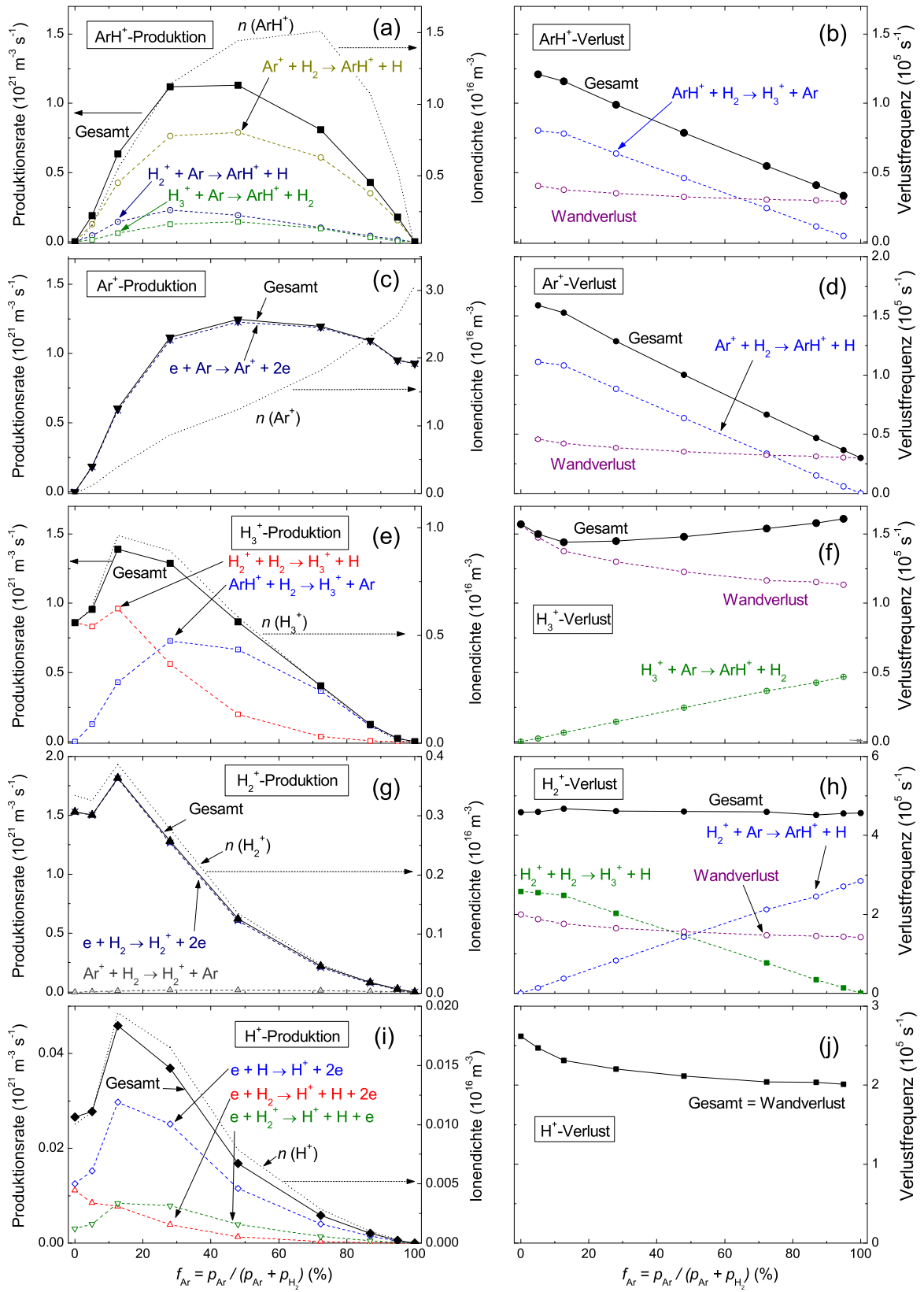


Abbildung 4.12: Linke Spalte: Produktionsraten (linke Skala) und Ionendichte (rechte Skala; gepunkteter Linientyp) als Funktion des Ar-Anteils  $f_{\text{Ar}}$ . Rechte Spalte: Verlustfrequenzen als Funktion des Ar-Anteils  $f_{\text{Ar}}$ . Beiträge niedriger als 5 % zu  $R_{\text{tot}}^{iG}$  oder  $\nu_{\text{tot}}^{iL}$  sind nicht gezeigt.

sinkt  $\nu_{tot}^{Ar^+L}$  linear mit ansteigendem  $f_{Ar}$ . Da für  $f_{Ar} > 30\%$  die Produktion von  $Ar^+$  annähernd konstant bleibt, ist der Anstieg von  $n_{Ar^+}$  in diesem Bereich vorwiegend durch das Absinken der Verlustrate bedingt.

### $H_3^+$

Die Dichte und die Raten von  $H_3^+$  sind in den Abb. 4.12(e) und 4.12(f) gezeigt.  $n_{H_3^+}$  ist  $5,5 \cdot 10^{15} m^{-3}$  für reines  $H_2$ , hat ein Maximum von  $9,6 \cdot 10^{15} m^{-3}$  bei  $f_{Ar} = 13\%$  und fällt näherungsweise linear auf 0 für  $13 \leq f_{Ar} \leq 100\%$ . Die Gesamtproduktionsrate  $R_{tot}^{H_3^+G}$  zeigt im Wesentlichen die gleiche Form. Für die Produktion von  $H_3^+$  sind zwei Reaktionen wichtig: Erstens Reaktion 2.1 ( $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ , siehe Tabelle 3.2) mit Rate  $R_{2.1}$ . Reaktion 2.1 ist der dominante Prozess bis  $f_{Ar} \approx 25\%$ . Zweitens Reaktion 2.2 mit Rate  $R_{2.2}$  ( $ArH^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + Ar$ ), welche der dominante Reaktionskanal für  $f_{Ar} > 25\%$  ist. Die Gesamtverlustfrequenz  $\nu_{tot}^{H_3^+L}$  bleibt für alle Ar-Anteile annähernd konstant. Über den gesamten Mischungsbereich ist der Hauptverlustprozess von  $H_3^+$  die Rekombination an der Wand. Ein geringer Beitrag zum Verlust kommt vom Protonentransfer mit Ar (Reaktion 2.5), welcher für hohe  $f_{Ar}$  bedeutend wird. Dieser Verlustkanal steigt linear mit steigendem  $f_{Ar}$  an. Bei  $f_{Ar} = 95\%$  trägt es 29% zur Gesamtverlustrate bei.

Da die Gesamtverlustfrequenz von  $H_3^+$  annähernd konstant ist, wird die Abhängigkeit der berechneten  $n_{H_3^+}$ -Dichte nur durch die Form der Gesamtproduktionsrate  $R_{tot}^{H_3^+G}$  bestimmt. Die Form von  $R_{tot}^{H_3^+G}$  ist deutlich breiter als die von  $R_{tot}^{H_2^+G}$ , da  $H_3^+$  durch zwei Reaktionen erzeugt wird. Insbesondere ist die Produktion von  $H_3^+$  aus  $ArH^+$  ( $R_{2.2}$ ) für die Verbreiterung verantwortlich.

### $H_2^+$

Die Daten von  $H_2^+$  sind in den Abb. 4.12(g) und 4.12(h) dargestellt.  $n_{H_2^+}$  beträgt  $3,3 \cdot 10^{15} m^{-3}$  für reines  $H_2$ , hat ein Maximum von  $3,9 \cdot 10^{15} m^{-3}$  bei  $f_{Ar} = 13\%$  und fällt monoton auf 0 für  $13 \leq f_{Ar} \leq 100\%$  ab. Die Gesamtproduktionsrate  $R_{tot}^{H_2^+G}$  steigt für  $0 \leq f_{Ar} \leq 13\%$  an und fällt danach ab.  $H_2^+$  wird fast ausschließlich durch die elektronenstoßinduzierte Ionisation aus  $H_2$  mit der Rate  $R_{1.3}$  ( $e^- + H_2 \rightarrow H_2^+ + 2e^-$ ) gebildet.  $R_{tot}^{H_2^+G} \approx R_{1.3} = n_e \cdot n_{H_2} \cdot K_{1.3}$  sinkt mit steigendem  $f_{Ar}$ , da  $n_{H_2}$  sinkt. Der Beitrag der Reaktion 2.7 ( $Ar^+ + H_2 \rightarrow Ar + H_2^+$ ) zur Produktion von  $H_2^+$  ist sehr niedrig. Nur für  $f_{Ar} > 90\%$  trägt Reaktion 2.7 ca. 10% zu  $R_{tot}^{H_2^+G}$  bei. Die Gesamtverlustfrequenz  $\nu_{tot}^{H_2^+L}$  bleibt für alle Ar-Anteile konstant. Der Verlust von  $H_2^+$  umfasst im Wesentlichen 3 Beiträge. Als erstes die Reaktion 2.1 ( $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ ) mit der Verlustfrequenz  $\nu_{2.1}$ , die der dominante Prozess bis  $f_{Ar} \approx 28\%$  ist. Als zweites die Reaktion 2.3 mit der Verlustfrequenz  $\nu_{2.3}$  ( $H_2^+ + Ar \rightarrow ArH^+ + H$ ), die der dominante Kanal für  $f_{Ar} \gtrsim 35\%$  ist. Als drittes der Verlust zur Wand mit der Verlustfrequenz  $\nu_{wH_2^+}$ , die einen näherungsweise konstanten Beitrag von ca. 35% an  $\nu_{tot}^{H_2^+L}$  im gesamten  $f_{Ar}$ -Bereich besitzt.  $\nu_{2.1}$  und  $\nu_{2.3}$  sind proportional zu den Dichten von  $H_2$  bzw. Ar. Daher sinken bzw. steigen diese linear mit  $f_{Ar}$ .

Im Folgenden werden zwei Auffälligkeiten des untersuchten  $H_2$ -Ar-Plasmas vorgestellt und erklärt. Die erste Auffälligkeit ist, dass die Dichten von  $n_{H_2^+}$  und  $n_{H_3^+}$  deutlich geringer als die von  $n_{ArH^+}$  und  $n_{Ar^+}$  sind. Um diesen Unterschied zu erklären werden die dazugehörigen  $R_{tot}^G$  und  $\nu_{tot}^L$  betrachtet. Die Produktionsraten  $R_{tot}^G$  für  $n_{H_2^+}$  und  $n_{H_3^+}$  weisen ähnliche Werte wie die von  $ArH^+$  und  $Ar^+$  auf. Aber die absoluten Verlustraten von  $H_2^+$  und  $H_3^+$  sind deutlich höher als die von  $ArH^+$  und  $Ar^+$ , vorwiegend wegen des hohen Wandverlusts. Die Wandverlustfrequenzen  $\nu_w^i = K_{wi} \propto 1/\sqrt{M_i}$  (siehe Gleichung 3.10) von  $H_2^+$  und  $H_3^+$  sind um einen Faktor von ca.  $\sqrt{M_{Ar^+}/M_{H_3^+}} \approx 5$  ( $x = 2, 3$ ) höher als die entsprechenden Werte von  $ArH^+$  und  $Ar^+$ . Somit

sind die Wasserstoffionendichten geringer als die von  $\text{Ar}(\text{H})^+$ .

Die zweite Auffälligkeit ist, dass  $n_{\text{H}_2^+}$  deutlich niedriger als  $n_{\text{H}_3^+}$  und  $n_{\text{ArH}^+}$  ist, obwohl die Gesamtproduktionsraten annähernd gleich sind. Aber im Gegensatz zu  $\text{H}_3^+$  und  $\text{ArH}^+$  ist  $\nu_{\text{tot}}^{\text{H}_2^+L}$  viel größer als die Gesamtverlustfrequenzen von allen anderen betrachteten Ionenspezies. Der Verlust von  $\text{H}_2^+$  ist nicht - wie bei  $\text{H}_3^+$  - durch die Wandrekombination bestimmt, sondern dominiert durch die Umwandlung in  $\text{H}_3^+$  (Reaktion 2.1) und  $\text{ArH}^+$  (Reaktion 2.3). Die Wandverlustrate von  $\text{H}_2^+$  ( $\nu_{w\text{H}_2^+} \approx 1,5 \cdot 10^5 \text{s}^{-1}$ ) ist geringfügig höher als die von  $\text{H}_3^+$  ( $\nu_{w\text{H}_3^+} \approx 1,0 \cdot 10^5 \text{s}^{-1}$ ). Aber die Gesamtverlustrate von  $\text{H}_2^+$   $\nu_{\text{tot}}^{\text{H}_2^+L} \approx 4,5 \cdot 10^5 \text{s}^{-1}$  besitzt durch die hohen Ratenkoeffizienten  $K_{2,1}$  und  $K_{2,3}$  erhebliche zusätzliche Beiträge, welche die Umwandlung von  $\text{H}_2^+$  in  $\text{H}_3^+$  bzw.  $\text{ArH}^+$  beschreiben. Tatsächlich sind  $K_{2,1}$  und  $K_{2,3}$  die höchsten Ratenkoeffizienten in Tabelle 3.3, sofern nur die Reaktionen für das  $\text{H}_2$ -Ar-Plasma betrachtet werden. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass  $\text{H}_2^+$ -Ionen durch die elektronenstoßinduzierte Ionisation von  $\text{H}_2$  erzeugt und dann effektiv in  $\text{H}_3^+$  für niedrige  $f_{\text{Ar}}$  bzw. in  $\text{ArH}^+$  für hohe  $f_{\text{Ar}}$  umgewandelt werden.

## $\text{H}^+$

Die Daten für  $\text{H}^+$  sind in den Abb. 4.12(i) und 4.12(j) aufgetragen.  $n_{\text{H}^+}$  beträgt  $1,0 \cdot 10^{14} \text{m}^{-3}$  für reines  $\text{H}_2$ , besitzt ein Maximum bei  $f_{\text{Ar}} \leq 13 \%$  und fällt monoton auf 0 für  $f_{\text{Ar}} = 100 \%$  ab. Die Gesamtproduktionsrate  $R_{\text{tot}}^{\text{H}^+G}$  ist ungefähr einen Faktor 50 geringer als die Gesamtproduktionsrate von  $\text{H}_2^+$ , die Abhängigkeit von  $f_{\text{Ar}}$  ist aber ähnlich zu der von  $\text{H}_2^+$ . Bei der Produktion von  $\text{H}^+$  sind drei Reaktionen von Bedeutung: Erstens die direkte Ionisation von atomarem Wasserstoff (Reaktion 1.2, siehe Tabelle 3.2) mit Ratenkoeffizient  $R_{1,2}$ , welche die wichtigste Reaktion darstellt. Zweitens die dissoziative Ionisation von molekularem Wasserstoff (Reaktion 1.4) mit Rate  $R_{1,4}$ . Drittens die Dissoziation von  $\text{H}_2^+$  (Reaktion 1.6) mit Rate  $R_{1,6}$ , welches weniger als 23 % zu  $R_{\text{tot}}^{\text{H}^+G}$  beiträgt. Für ein reines  $\text{H}_2$ -Plasma sind die Raten  $R_{1,2}$  und  $R_{1,4}$  vergleichbar. Mit steigendem  $f_{\text{Ar}}$  nehmen die relativen Beiträge von  $R_{1,2}$  an  $R_{\text{tot}}^{\text{H}^+G}$  kontinuierlich zu und erreichen einen Anteil von  $R_{1,2}/R_{\text{tot}}^{\text{H}^+G} = 0,76$  für  $f_{\text{Ar}} = 95 \%$ . Die Gesamtverlustfrequenz  $\nu_{\text{tot}}^{\text{H}^+L}$  sinkt mit  $f_{\text{Ar}}$  um ca. 20 % ab. Der einzige Verlustprozess für  $\text{H}^+$  ist die Rekombination an der Wand, welche nur wenig mit  $f_{\text{Ar}}$  variiert. Die Abhängigkeit der  $\text{H}^+$ -Dichte von  $f_{\text{Ar}}$  ist demzufolge im Wesentlichen durch die Gesamtproduktionsrate  $R_{\text{tot}}^{\text{H}^+G}$  bestimmt.

$n_{\text{H}^+}$  weist eine deutlich geringere Dichte als  $n_{\text{H}_2^+}$  auf:  $n_{\text{H}^+}/n_{\text{H}_2^+} \approx 0,05$ . Dies kann wie folgt erklärt werden. Während  $\text{H}^+$  durch die direkte Ionisation von atomarem Wasserstoff (Reaktion 1.2 mit Rate  $R_{1,2} = n_e \cdot n_{\text{H}} \cdot K_{1,2}$ ) sowie durch die dissoziative Ionisation von molekularem Wasserstoff (Reaktion 1.4 mit Rate  $R_{1,4} = n_e \cdot n_{\text{H}_2} \cdot K_{1,4}$ ) erzeugt wird, wird  $\text{H}_2^+$  durch direkte Ionisation von molekularem Wasserstoff erzeugt (Reaktion 1.3:  $e^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + 2e^-$  mit Rate  $R_{1,3} = n_e \cdot n_{\text{H}_2} \cdot K_{1,3}$ ). Die Ratenkoeffizienten  $K_{1,2}$  und  $K_{1,3}$  für die zwei direkten Ionisationsprozesse besitzen vergleichbare Werte. Der Hauptunterschied bzgl. der dazugehörigen Produktionsraten wird von den unterschiedlichen Dichten von atomarem und molekularem Wasserstoff verursacht. Der Dissoziationsgrad  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  ist gering ( $\approx 2 \%$ , siehe Abschnitt 4.1.3). Daher ist das Verhältnis der Produktionsraten von der gleichen Größenordnung. Weiterhin liegt  $R_{1,4}$  in der gleichen Größenordnung wie  $R_{1,2}$  und ist somit deutlich geringer als  $R_{1,3}$ . Dies liegt daran, dass  $R_{1,4}$  proportional zu  $K_{1,4}$  ist.  $K_{1,4}$  ist deutlich geringer als  $K_{1,3}$  ( $K_{1,4}/K_{1,3} < 0,01$ ).

### 4.1.12 Modellsensitivität

Es wird die Modellsensitivität der Eingangsparameter auf die Ausgabeparameter untersucht. Das Ergebnis ist in Tabelle 4.2 gezeigt. In Tabelle 4.2 wird nur jeweils ein Modelleingangsparameter variiert, während die anderen konstant bleiben. Jeder der fünf Eingangsparameter wird um einen Faktor 2 erhöht oder gesenkt. Die Auswirkung auf die in der dritten Zeile von Tabelle 4.2 (siehe \*) gezeigten Modellergebnisse sind in relativen Änderungen als Verhältnis von

Input	Output						
	$\frac{n_{\text{ArH}^+}}{n_e}$	$\frac{n_{\text{Ar}^+}}{n_e}$	$\frac{n_{\text{H}_3^+}}{n_e}$	$\frac{n_{\text{H}_2^+}}{n_e}$	$\frac{n_{\text{H}^+}}{n_e}$	$\frac{n_{\text{H}}}{n_{\text{H}_2}}$	$T_e^c$
$t_{w\text{H}} = 0,08 \text{ ms}$ $n_e = 3,1 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ $T_e = 3,85 \text{ eV}$ $l_{el} = 0,06 \text{ m}$ $T_g = 540 \text{ K}$	0,42	0,36	0,17	0,040	0,0018	0,017	3,71 eV *
	relative Werte						
$2,0 \times t_{w\text{H}}$	1,00	1,00	1,00	1,00	0,53	0,47	1,00
$0,5 \times t_{w\text{H}}$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,94	2,07	1,00
$2,0 \times n_e$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,90	2,00	1,00
$0,5 \times n_e$	1,00	1,00	1,00	1,00	0,55	0,50	1,00
$2,0 \times T_e$	0,94	1,18	0,72	1,07	3,03	4,88	-
$0,5 \times T_e$	1,03	0,83	1,32	0,88	0,12	0,05	-
$2,0 \times l_{el}$	1,03	0,57	1,93	0,58	1,82	1,41	0,86
$0,5 \times l_{el}$	0,80	1,47	0,41	1,44	0,62	0,69	1,19
$2,0 \times T_g$	0,78	1,50	0,39	1,46	0,82	0,99	1,20
$0,5 \times T_g$	1,02	0,51	2,08	0,53	1,28	0,93	0,84

Tabelle 4.2: Die Modellsensitivität bzgl. der Variation der Eingangsparameter. Untersucht wird das H<sub>2</sub>-Ar-Plasma bei einem Druck von 1,0 Pa und einem Ar-Anteil von  $f_{\text{Ar}} = 48 \%$ . Die Eingangsparameter (Input) mit ihren ursprünglichen Werten und den dazugehörigen Ausgabeparameter (Output) befinden sich in der dritten Zeile, die durch einen Stern \* markiert ist. In den weiteren Zeilen sind die Verhältnisse der Ausgabeparameter für die Variation eines Eingangsparameters, welcher sich in der ersten Spalte befindet, zu den Ausgabeparametern ohne diese Variation gezeigt.

neuem Wert zu altem Wert (= Werte der dritten Zeile) ausgedrückt. Eine relative Änderung von 1,00 heißt, dass die Werte gleich geblieben sind. Die variierten Eingangsparameter und deren Variationen sind in Spalte 1 von Tab. 4.2 aufgeführt. Der Einfluss dieser Variationen wird auf die folgenden Ausgabeparameter gezeigt: normierte Ionendichten, Dissoziationsgrad und  $T_e$ . Das Verfahren zur Ermittlung von  $T_e$ , das in Abschnitt 3 beschrieben ist, wird in dieser Form auf die Variation der Eingangsparameter angewandt außer für den Fall, bei dem  $T_e$  selber verändert wird. Die Variationen werden für alle betrachteten Ar-Anteile durchgeführt, aber in Tabelle 4.2 wird nur der Fall  $f_{\text{Ar}} = 48 \%$  gezeigt. Die Ergebnisse der anderen untersuchten Ar-Anteile sind für den Bereich  $20 < f_{\text{Ar}} < 80 \%$  im Allgemeinen zu den Ergebnissen für  $f_{\text{Ar}} = 48 \%$  qualitativ sehr ähnlich.

Zuerst wird der Einfluss von  $t_{w\text{H}}$  auf die Modellergebnisse untersucht. Nur  $n_{\text{H}^+}/n_e$  und  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  sind stark durch  $t_{w\text{H}}$  beeinflusst. Dies liegt daran, dass die Dichte von H nahezu proportional zu  $t_{w\text{H}}$  ist und  $n_{\text{H}^+}$  wird zu einem Großteil durch direkte Ionisation aus H produziert. Daher sind die Dichten von neutralem und ionisiertem atomarem Wasserstoff stark miteinander verbunden. Da der Beitrag von der H<sup>+</sup>-Dichte zur Gesamtionendichte vernachlässigbar und die anderen Ionendichten unverändert sind, ändert sich die Plasmadichte nicht und dementsprechend hat die  $t_{w\text{H}}$ -Variation keinen Einfluss auf  $T_e$ .

Eine Variation von  $n_e$  hat auf die Modellausgabeparameter einen vergleichbaren Effekt wie die Variation von  $t_{w\text{H}}$ . Wie in Abschnitt 4.1.16 gezeigt wird (siehe Gleichung 4.13), ist der Dissoziationsgrad proportional zu  $n_e$ . Daher wird auch  $n_{\text{H}^+}/n_e$  stark von der Änderung in  $n_e$  beeinflusst. Die normierten Ionendichten der vier anderen Ionenspezies bleiben unverändert. Jedoch variieren die absoluten Werte dieser Ionendichten wie die Elektronendichte um einen

Faktor 2. Bei der Variation von  $n_e$  wird die Quasineutralität im Modell bewahrt. Die Ergebnisse in Tabelle 4.2 zeigen, dass eine Variation von  $n_e$  keinen Einfluss auf  $T_e$  hat.

Eine Variation von  $T_e$  um einen Faktor 2, welche eine ziemlich drastische Änderung in einem Niedertemperaturplasma darstellt, verursacht eine eher mäßige Änderung der normierten Ionendichten von  $\text{ArH}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{H}_3^+$  und  $\text{H}_2^+$ . Die größten Abweichungen ergeben sich bei  $n_{\text{H}_3^+}$ .  $n_{\text{H}_3^+}$  fällt für ein verdoppeltes  $T_e$  auf 0,72 ab und steigt für ein halbiertes  $T_e$  auf 1,32 an. Obwohl sich die normierten Ionendichten nicht stark ändern, ändern sich die absoluten Ionendichten um jeweils eine Größenordnung, falls  $T_e$  um einen Faktor 2 erhöht oder gesenkt wird. Es wird ferner darauf hingewiesen, dass eine Änderung von  $T_e$  die Quasineutralitätsbedingung verletzt. Der Dissoziationsgrad  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  weist eine starke Abhängigkeit von  $T_e$  auf. Wie bei der vereinfachten Betrachtung in Gleichung 4.8 im Gleichgewichtszustand zu sehen ist, ist der Dissoziationsgrad proportional zu  $K_{1.1}(T_e)$  und als Konsequenz variieren  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  und somit auch  $n_{\text{H}^+}/n_e$  stark.  $K_{1.1}$  ist proportional zu  $e^{-E_{1.1}/T_e}$  und reagiert somit sehr empfindlich auf eine Änderung von  $T_e$ . Tatsächlich sind die relativen Änderungen von  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  und  $n_{\text{H}^+}/n_e$  die größten Änderungen von dieser Sensitivitätsanalyse.

Eine Variation der Zylinderhöhe  $l_{el}$ , welche im vorliegenden Fall einer Variation im Volumen-zu-Oberflächenverhältnis des Plasmas entspricht, beeinflusst die normierten Ionendichten merklich. Wenn  $l_{el}$  verdoppelt wird, sinkt die Dichte der Primärionen ( $\text{Ar}^+$  und  $\text{H}_2^+$ ) auf ca. die Hälfte des ursprünglichen Wertes. Andererseits sind die Dichten der Sekundärionen  $\text{ArH}^+$  und  $\text{H}_3^+$ , welche nur über Ionen-Molekül-Stöße im Plasmavolumen erzeugt werden können, höher als die ursprünglichen Werte. Dies liegt daran, dass der mittlere Abstand der Ionen zur Wand ansteigt und daher mehr Primärionen in Sekundärionen durch Ionen-Molekül-Reaktionen umgewandelt werden. Dies ergibt eine höhere Dichte von  $\text{ArH}^+$  und  $\text{H}_3^+$ . Im umgekehrten Fall, in dem  $l_{el}$  durch 2 geteilt wird, steigt die Dichte der Primärionen, während die Dichte der Sekundärionen sinkt. Die Variation von  $l_{el}$  hat auch einen erheblichen Einfluss auf  $T_e$ . Für die untersuchten Fälle ändert sich  $T_e$  um ungefähr 20 %, was eine erhebliche Änderung für ein Niedertemperaturplasma ist. Der Dissoziationsgrad  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  steigt um einen Faktor 1,4, wenn  $l_{el}$  verdoppelt wird. Wie an Gleichung 4.8 im Gleichgewichtszustand zu sehen ist, ist  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  proportional zu  $t_{w\text{H}}$ . Weiterhin folgt mit dem Ergebnis aus Abschnitt 4.1.17, dass  $t_{w\text{H}} \approx t_{s\text{H}}$  ist. Mit  $t_{s\text{H}} \propto V/A \propto l_{el}$  folgt somit insgesamt, dass  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  näherungsweise proportional zu  $l_{el}$  ist. Jedoch ist im Modell diese Proportionalität von  $l_{el}$  teilweise durch die Änderung von  $T_e$  kompensiert.

Ein Abfallen von  $T_g$  um einen Faktor 2 hat einen ähnlichen Effekt auf die Ionendichten wie ein Ansteigen von  $l_{el}$  um einen Faktor 2. Das kommt daher, dass ein geringeres  $T_g$  die Hintergrundgasdichte  $n = p/(k_B T_g)$  ansteigen lässt und daher die Rate von Ionen-Molekül-Reaktionen für Primärionen erhöht. Eine höhere Rate von Ionen-Molekül-Reaktionen resultiert in einer höheren Dichte von  $\text{ArH}^+$  und  $\text{H}_3^+$ . Eine Variation von  $T_g$  hat keinen Einfluss auf  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$ , da im verwendeten Modell explizit angenommen wird, dass  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  keine Funktion von  $T_g$  (siehe Gleichung 4.8) ist. Eine Variation von  $T_g$  um einen Faktor 2 beeinflusst  $T_e$  merklich, was zu einer Änderung von  $T_e$  um 20 % führt.

$T_e$  reagiert empfindlich auf eine Variation von  $l_{el}$  und  $T_g$ . Das kann prinzipiell durch ein vereinfachtes Ratengleichungsmodell für ein Plasma mit einer Ionenspezies erklärt werden (siehe Abschnitt 4.1.5). Aus Gleichung 4.3 folgt mit Gleichung 3.8  $K_{iz}(T_e) = K_{iz0} T_e^{x_{iz}} e^{-E_{iz0}/T_e}$  sowie  $n_g = p/(k_B T_g)$  und  $d_{eff} = l_{el}/(2h_{l,i})$ :

$$\frac{K_{iz0} T_e^{x_{iz}} e^{-E_{iz0}/T_e}}{\sqrt{e \cdot T_e}} = \frac{k_B T_g \cdot 2h_{l,i}}{\sqrt{M_i \cdot p \cdot l_{el}}} \quad (4.6)$$

$K_{iz}(T_e)$  hängt exponentiell von  $T_e$  ab und dominiert daher die  $T_e$ -Abhängigkeit auf der linken Seite der Gleichung 4.6. Ein Anstieg von  $l_{el}$  führt zu einem besseren Einschluss der Ionen im Plasma. Dies kann durch eine geringere Ionisationsrate und daher ein geringeres  $T_e$  kompensiert werden. Auf ähnliche Weise verlangt ein Absinken von  $T_g$  ein geringeres  $K_{iz}(T_e)$ , welches ebenfalls ein geringes  $T_e$  zur Folge hat.

### 4.1.13 Diskussion der Ionendichten des H<sub>2</sub>-Ar-Plasmas

#### Vergleich mit anderen Modellergebnissen

Kimura and Kasugai [81] und Hjartarson et al. [82] untersuchten mit einem globalen Modell induktiv gekoppelte H<sub>2</sub>-Ar-Plasmen, um unter Anderem Ionendichten zu berechnen. Bei der Variation von  $f_{\text{Ar}}$  zeigten beide ähnliche Trends bzgl. der Ionendichten. Hjartarson et al. [82] studierte das H<sub>2</sub>-Ar-Plasma in einem größeren Parameterraum als die vorliegende Arbeit und stellten somit in der Beschreibung der Ionenchemie mehr Details zur Verfügung. Daher werden die eigenen Berechnungen mit deren Ergebnissen verglichen. Im Gegensatz zu den hier beobachteten experimentellen Ergebnissen ist bei Hjartarson et al. nicht ArH<sup>+</sup> das dominante Ion, sondern Ar<sup>+</sup>. Die Ar<sup>+</sup>-Dichte ist im gesamten Mischbereich größer als die ArH<sup>+</sup>-Dichte. Bei Hjartarson et al. ist die H<sub>3</sub><sup>+</sup>-Dichte im Bereich  $0\% \leq f_{\text{Ar}} < 30\%$  dominant während für höhere  $f_{\text{Ar}}$  die Ar<sup>+</sup>-Dichte dominiert. Die H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Dichte ist in Übereinstimmung mit der vorliegenden Arbeit um einen Faktor  $\approx 10$  geringer als die H<sub>3</sub><sup>+</sup>-Dichte. Bei Hjartarson sind die H<sup>+</sup>- und die H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Dichte annähernd gleich. Dafür wird aber in der vorliegenden Arbeit eine deutlich geringere experimentell ermittelte H<sup>+</sup>-Dichte im Vergleich zur H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Dichte beobachtet (die Diskussion dazu ist im nächsten Absatz zu finden). Hjartarson et al. berücksichtigten in ihrem Modell das vibratorisch angeregte H<sub>2</sub> und die negative Ionenspezies H<sup>-</sup>, da sie an der H<sup>-</sup>-Dichte interessiert sind. Vibratorisch angeregtes H<sub>2</sub> ist der dominante Precursor bei der Produktion von H<sup>-</sup>. Bei einer Druckvariation eines H<sub>2</sub>-Ar-Plasmas mit  $f_{\text{Ar}} = 50\%$  zwischen 0,13 und 13 Pa zeigten die Autoren normierte Reaktionsraten und die Gesamtproduktions- und Gesamtverlustraten von H<sub>3</sub><sup>+</sup> und ArH<sup>+</sup>. Der Vergleich zwischen den eigenen berechneten Daten und denen von Hjartarson et al. bei  $p = 1,0$  Pa zeigt, dass deren Produktions- und Verlustraten von H<sub>3</sub><sup>+</sup> und ArH<sup>+</sup> sehr gut mit den eigenen Ergebnissen übereinstimmen. Im eigenen Modell wird die Rekombination von ArH<sup>+</sup> mit H<sup>-</sup> nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse von Hjartarson et al. zeigten, dass dieser Prozess nur einen geringen Beitrag zu  $R_{\text{tot}}^{\text{ArH}^+L}$  leistet. Bei  $f_{\text{Ar}} = 50\%$  erreicht dieser einen Anteil von 20%. In Abb. 4.5 werden die eigenen  $T_e$ -Ergebnisse mit denen von Hjartarson et al. verglichen und weisen ebenfalls eine zufriedenstellende Übereinstimmung auf. Insgesamt stimmen die eigenen Modellergebnisse bzgl. der Ionenchemie und  $T_e$  gut mit denen von Hjartarson et al. überein, obwohl sie zusätzlich das vibratorisch angeregte H<sub>2</sub> und H<sup>-</sup> in das Modell integriert haben. Dies lässt den Schluss zu, dass H<sup>-</sup> und H<sub>2</sub>( $v$ ) keinen entscheidenden Einfluss auf die Beschreibung der Dichten der positiven Ionen haben.

#### Diskussion der Radikalteilchendichte

Die eigenen Modellergebnisse für  $n_{\text{H}^+}$  sowie  $n_{\text{H}}$  sind erheblich niedriger als die Werte von Hjartarson et al. [82] sowie von Kimura and Kasugai [81]. Dies wird den unterschiedlichen Werten von  $\beta_{\text{H}}$  zugeschrieben:  $n_{\text{H}}$  ist von  $t_{w\text{H}}$  abhängig (siehe Gleichung 4.13).  $t_{w\text{H}}$  ist eine Funktion von  $\beta_{\text{H}}$  (siehe Gleichung 3.25). Um  $t_{w\text{H}}$  mit anderen Arbeiten vergleichen zu können, muss die physikalisch relevante Größe  $\beta_{\text{H}}$  verwendet werden, da diese von der Plasmakammergeometrie unabhängig ist. Wie in Abschnitt 4.1.17 gezeigt wird, ist in der vorliegenden Arbeit  $\beta_{\text{H}} \approx 0,44$ . Zum Vergleich haben Hjartarson et al. [82] und Kimura and Kasugai [81] einen Wert von  $\beta_{\text{H}} = 0,02$  verwendet. Das Modell zeigt, dass  $n_{\text{H}^+}$  direkt mit  $n_{\text{H}}$  in Verbindung steht (siehe Abschnitt 4.1.11). Ein geringes  $n_{\text{H}}$  zieht ein geringes  $n_{\text{H}^+}$  nach sich. Im Experiment der vorliegenden Arbeit werden zwei vollkommen unabhängige Diagnostiken verwendet, um  $n_{\text{H}}$  und  $n_{\text{H}^+}$  zu messen.  $n_{\text{H}}$  wird mit der optischen Emissionsspektroskopie und das Verhältnis von  $n_{\text{H}^+}$  zu  $n_e$  mit dem Plasmamonitor gemessen. Daher ist es angemessen, die Messungen von  $n_{\text{H}}$  und  $n_{\text{H}^+}$  als voneinander unabhängige Ergebnisse zu betrachten. Die angemessene Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Ergebnissen für  $n_{\text{H}^+}$  (siehe Abb. 4.13) kann als eine unabhängige Bestätigung für die Güte der gemessenen  $n_{\text{H}}$  und  $n_{\text{H}^+}$  gesehen werden.

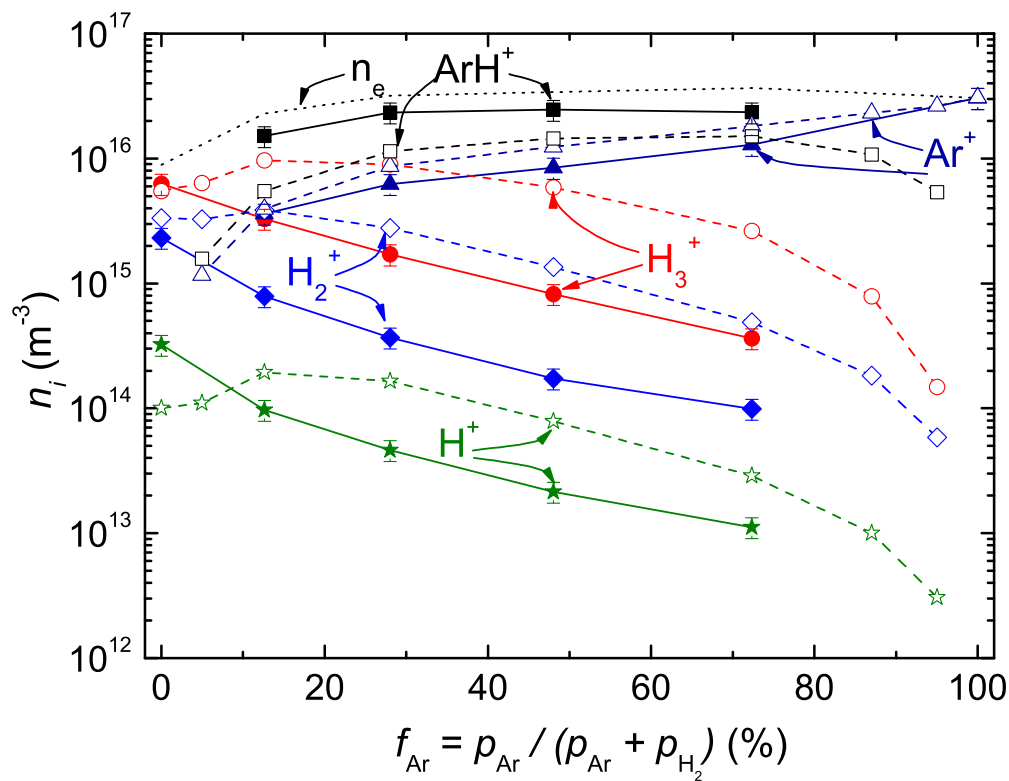


Abbildung 4.13: Vergleich zwischen den gemessenen (ausgefüllte Symbole) und den berechneten (offene Symbole) Ionendichten sowie Darstellung der Elektronendichte als Funktion des Ar-Anteils  $f_{\text{Ar}}$  bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa.

### Vergleich zwischen Experiment und Modell

In Abb. 4.13 sind die berechneten Ionendichten aus Abb. 4.12 zusammen mit den gemessenen Werten aus Abb. 4.11 zum Vergleich dargestellt. Die Kurve der berechneten  $\text{Ar}^+$ -Dichte weist ein gleiches Verhalten wie die gemessenen Werte auf und ist den absoluten gemessenen Werten sehr nahe. Die berechnete  $\text{ArH}^+$ -Dichte zeigt eine ähnliche Charakteristik wie die gemessene Kurve, ist jedoch um einen Faktor 2 geringer. Das Modell prognostiziert, dass  $\text{ArH}^+$  die dominante Ionenspezies für  $25 \lesssim f_{\text{Ar}} \lesssim 60 \%$  ist, wohingegen die gemessene  $\text{ArH}^+$ -Dichte die höchste für den gesamten experimentell untersuchten Mischungsbereich von  $13 \lesssim f_{\text{Ar}} \lesssim 72 \%$  ist. Bei höheren  $f_{\text{Ar}}$  hat  $\text{Ar}^+$  die höchste Ionendichte im Modellergebnis. Im reinen  $\text{H}_2$ -Plasma ist die dominante Ionenspezies das  $\text{H}_3^+$ -Ion mit einer berechneten Dichte von  $5,5 \cdot 10^{15} \text{m}^{-3}$ .  $\text{H}_2^+$  und  $\text{H}^+$  weisen eine 1,6- bzw. 55-fache geringere berechnete Dichten als  $\text{H}_3^+$  auf. Die modellierte  $\text{H}_3^+$ - und  $\text{H}_2^+$ -Dichten passen mit den gemessenen Dichten des reinen  $\text{H}_2$ -Plasmas recht gut, überschätzen aber im gemischten Plasma deutlich um einen Faktor 5 die gemessenen Werte. Deren berechnete Dichten steigen für  $0 \leq f_{\text{Ar}} \leq 13 \%$  und fallen danach moderat ab. Dagegen sinken die gemessenen Dichten für den gesamten untersuchten  $f_{\text{Ar}}$ -Bereich und weisen vor allem ein deutliches Absinken mit steigendem Ar-Anteil für  $0 \leq f_{\text{Ar}} \leq 13 \%$  auf, d.h. auch im Bereich, in dem das Modell einen Anstieg vorhersagt. Der Verlauf der berechneten  $\text{H}^+$ -Dichte ist dem der  $\text{H}_3^+$ - und  $\text{H}_2^+$ -Dichte ähnlich, jedoch sind hier die absoluten Werte näher an den gemessenen als bei  $\text{H}_3^+$  und  $\text{H}_2^+$ .

Alles in Allem beschreibt das eigene Modell die experimentellen Ergebnisse zufriedenstel-

lend. Die wichtigsten Merkmale, welche zum Einen die qualitative Häufigkeit der Ionenspezies und zum Anderen die Abhängigkeit der Ionendichte und der Elektronentemperatur von  $f_{\text{Ar}}$  sind, werden vom Modell wiedergegeben. Jedoch gibt es auch quantitative Abweichungen zwischen Modell und Experiment. Die beiden wichtigsten quantitativen Abweichungen werden im Folgenden diskutiert:

1. Die Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen  $\text{H}_3^+$ - und  $\text{H}_2^+$ -Dichten. Das Modell überschätzt die Messung um einen Faktor von ungefähr 5 in der Mischung des  $\text{H}_2$ -Ar-Plasmas.
2. Die Abweichung zwischen den berechneten und gemessenen  $\text{ArH}^+$  und  $\text{Ar}^+$ -Dichten. Das Experiment zeigt, dass  $n_{\text{ArH}^+}$  deutlich größer als  $n_{\text{Ar}^+}$  - bei  $f_{\text{Ar}} = 13\%$  um einen Faktor 4,2 und bei  $f_{\text{Ar}} = 72\%$  um einen Faktor 1,8 - ist. Im Gegensatz dazu sagt das Modell eine ungefähr gleiche Dichte von  $\text{ArH}^+$  und  $\text{Ar}^+$  im betrachteten  $f_{\text{Ar}}$ -Bereich voraus.

### Diskussion der Modelleingangsparameter

Die experimentell ermittelten Modelleingangsparameter haben den folgenden Einfluss auf die Modellergebnisse: Variationen von  $t_{w\text{H}}$ ,  $n_e$  und  $T_e$  haben keine oder nur einen mäßigen Einfluss auf die normierten Ionendichten wie in Abschnitt 4.1.12 gezeigt. Andererseits haben  $l_{el}$  und  $T_g$  einen deutlichen Einfluss auf die normierten Ionendichten. Es wurde gezeigt, dass ein Anstieg von  $l_{el}$  oder ein Absinken von  $T_g$  um jeweils einen Faktor 2 die berechneten Dichten der Primärionen ( $n_{\text{Ar}^+}$  und  $n_{\text{H}_2^+}$ ) senkt und die der Sekundärionen ( $n_{\text{ArH}^+}$  und  $n_{\text{H}_3^+}$ ) erhöht. Solch eine Variation dieser Eingangsparameter um einen Faktor 2 würde die oben erwähnten Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Ionendichten aber nur wenig verbessern.

Die Modellergebnisse sind jedoch auch durch die Ratenkoeffizienten beeinflusst. Wie in Abschnitt 3.5.2 erwähnt unterscheidet sich der Wert von  $K_{2.5}$  zwischen dem eigenen Modell und dem von Hjartarson et al. ( $K_{2.5}^{\text{Hjartarson}} / K_{2.5}^{\text{eigenes Modell}} = 0,027$ ). Wie in Abschnitt 4.1.11 dargestellt (siehe auch Abb. 4.12(a) und 4.12(f)) hat Reaktion 2.5 nur einen geringen Beitrag an den Gesamtreaktionsraten von  $\text{H}_3^+$  und  $\text{ArH}^+$ . Daher würde ein geringerer Wert für  $K_{2.5}$  nur in einer leichten Veränderung der berechneten Ionendichten resultieren. Wenn  $K_{2.5}^{\text{Hjartarson}} = 1,0 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  verwendet werden würde, würde dies ein leichtes Ansteigen von  $n_{\text{H}_3^+}$  um einen Faktor von 1,3 und einem leichten Absinken von  $n_{\text{ArH}^+}$  um einen Faktor von 1,2 ergeben. Bei den Werten von  $K_{2.7}$  gibt es auch Unterschiede zwischen dem eigenen Modell und dem von Hjartarson et al. ( $K_{2.7}^{\text{Hjartarson}} / K_{2.7}^{\text{eigenes Modell}} = 12$ ). Wie in Abschnitt 4.1.11 gezeigt liefert Reaktion 2.7 nur einen geringen Beitrag an den Gesamtreaktionsraten von  $\text{H}_2^+$  und  $\text{Ar}^+$ . Ein Anstieg von  $K_{2.7}$  um einen Faktor 12 würde die resultierenden Ionendichten nur unbedeutend verändern (außer die  $\text{H}_2^+$ -Dichte bei  $f_{\text{Ar}} \approx 90\%$ , die um einen Faktor 2 ansteigen würde). Zusammengefasst bedeutet das, dass weder ein Absinken von  $K_{2.5}$  noch ein Ansteigen von  $K_{2.7}$  zu einer signifikanten Verbesserung der Übereinstimmung der Ionendichten zwischen Modell und Experiment führen würden.

Weitere Tests ergeben jedoch, dass die Variation von  $K_{2.2}$  (Reaktion 2.2:  $\text{ArH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{Ar}$ ) die Modellergebnisse erheblich ändern kann. Wenn  $K_{2.2} = 0$  gesetzt wird, dann wird die Umwandlung von  $\text{ArH}^+$  in  $\text{H}_3^+$  unterbrochen. Dies resultiert in einer höheren  $\text{ArH}^+$ - und einer niedrigeren  $\text{H}_3^+$ -Dichte. Da der Wandverlustkoeffizient von  $\text{ArH}^+$  geringer als der von  $\text{H}_3^+$  ist, führt das zu einem besseren Einschluss und als Konsequenz steigt die Plasmadichte an. Um die Quasineutralitätsbedingung zu erfüllen, wird der Anstieg der Plasmadichte durch eine Reduzierung von  $T_e^c$  rückgängig gemacht. Wegen dieser Reduzierung von  $T_e^c$  ändert sich auch die Dichte der Primärionen. Für  $K_{2.2} = 0$  stimmt die berechnete  $n_{\text{ArH}^+}$ - und  $n_{\text{Ar}^+}$ -Abhängigkeit von  $f_{\text{Ar}}$  mit den gemessenen Werten aus Abb. 4.13 innerhalb der Messgenauigkeit überein. Die berechneten  $n_{\text{H}_3^+}$ - und  $n_{\text{H}^+}$ -Dichten sind für  $K_{2.2} = 0$  auch sehr nahe an den gemessenen Werten. Nur das berechnete  $n_{\text{H}_2^+}$  verbleibt um einen Faktor 5 über den gemessenen Werten. Diese Diskrepanz deutet auf einen komplexeren Zusammenhang hin. Somit müsste das vorliegenden



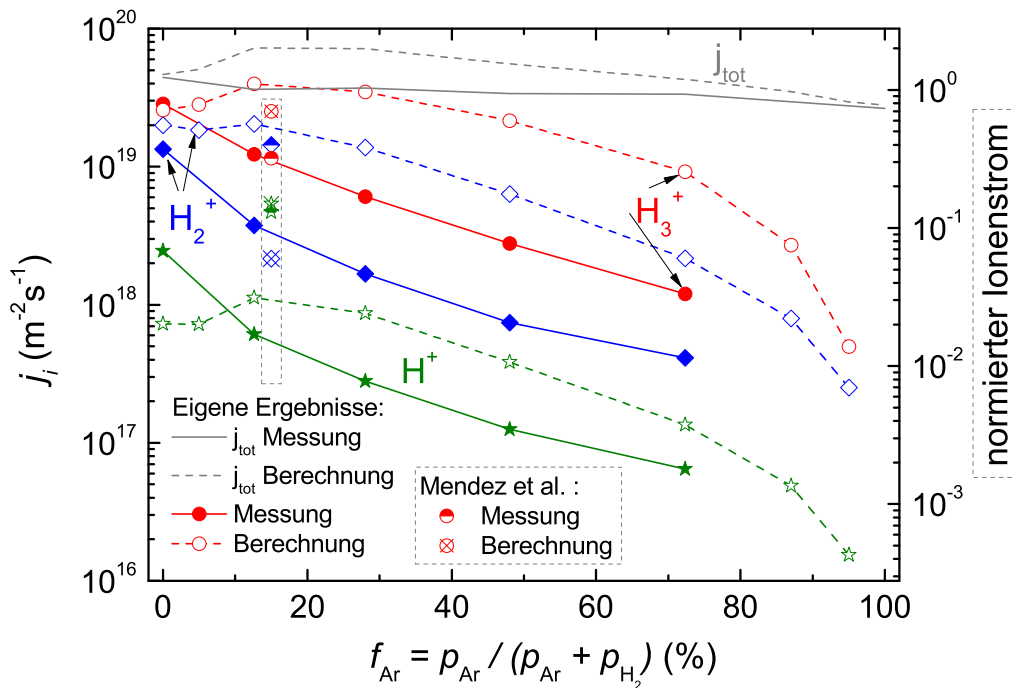


Abbildung 4.14: Rechte Skala: Vergleich zwischen den gemessenen (ausgefüllte Symbole) und den berechneten (offene Symbole) Ionenflüssen von  $H_3^+$ ,  $H_2^+$  und  $H^+$  als Funktion des Ar-Anteils  $f_{Ar}$  bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa. Linke Skala: Zusätzlich sind die Ergebnisse von Méndez et al. [88] bei einem Gesamtdruck von 0,7 Pa eingezeichnet, welche mit einer gestrichelten Linie umrandet sind.

Modell genauer untersucht und entsprechend geändert oder erweitert werden, um die experimentellen Ionendichten gut zu beschreiben. Nichtsdestotrotz muss aufgrund der ermittelten Verbesserung von fünf Ausgabeparametern ( $n_{ArH^+}$ ,  $n_{Ar^+}$ ,  $n_{H_3^+}$ ,  $n_{H^+}$  und  $T_e^c$ ) allein durch die Variation des Ratenkoeffizienten  $K_{2,2}$  die Glaubwürdigkeit des verwendeten Wertes von  $K_{2,2}$  in Frage gestellt werden.

### Ionenflüsse

Bis zu diesem Punkt wurden die Betrachtungen auf die Bestimmung der Ionendichten im Plasmazentrum konzentriert.  $H_2$ -Ar-Plasmen werden aber häufig für Oberflächenbearbeitungen angewendet. Aus solch einer anwendungsorientierten Perspektive sind die auf die Oberfläche auftreffenden Flüsse viel relevanter als die Speziesdichten. Im Folgenden werden daher die auf die Oberfläche auftreffenden Ionenflüsse für eine ausgewählte Plasmabedingung berechnet, um den Unterschied zwischen Ionendichten und Ionenflüsse hervorzuheben. Die Ionenflüsse  $j_i$  einer Ionenspezies  $i$  werden mit der Gleichung 2.40 berechnet:

$$j_i = n_i(x_0) \cdot v_{B,i} \propto M_i^{-0,5}, \quad (4.7)$$

wobei  $v_{B,i}$  die Bohmgeschwindigkeit,  $M_i$  die Ionenmasse und  $n_i(x_0)$  die Ionendichte an der Randschichtkante sind (siehe Abschnitt 2.6.3). Die berechneten sowie experimentell ermittelten Ionenflüsse sind in den Abb. 4.14 und 4.15 dargestellt. Der Gesamtionenfluss  $j_{tot} = \sum_i j_i$  auf die Wand liegt im Bereich zwischen  $10^{19}$  und  $10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Die Abhängigkeiten der einzelnen Ionenflüsse gleichen denen der entsprechenden Ionendichten. Auch die Unterschiede zwischen

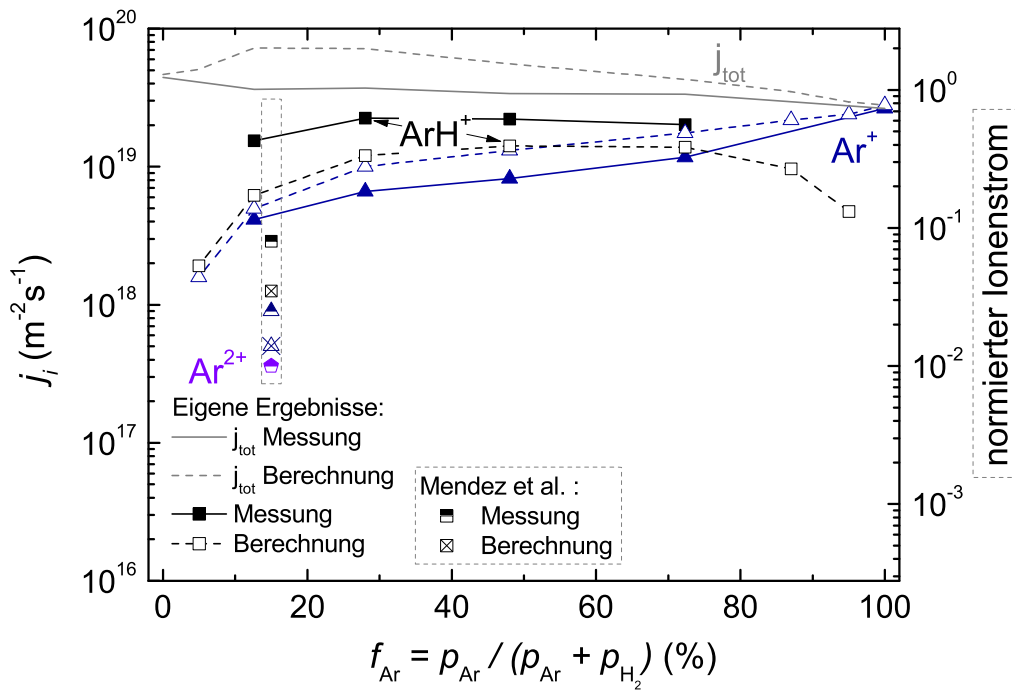


Abbildung 4.15: Rechte Skala: Vergleich zwischen den gemessenen (ausgefüllte Symbole) und den berechneten (offene Symbole) Ionenflüssen von  $\text{ArH}^+$  und  $\text{Ar}^+$  als Funktion des Ar-Anteils  $f_{\text{Ar}}$  bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa. Linke Skala: Zusätzlich sind die Ergebnisse von Méndez et al. [88] bei einem Gesamtdruck von 0,7 Pa eingezeichnet, welche mit einer gestrichelten Linie umrandet sind.

Experiment und Modellierung gleichen denen der Ionendichten von Abb. 4.13. Auffällig ist, dass bei  $f_{\text{Ar}} = 13\%$  das berechnete  $j_{\text{tot}}$  einen Faktor 2 über dem experimentell ermittelten Wert liegt. Dies liegt daran, dass zwar das Modell die Quasineutralitätsbedingung (für Ionendichten) erfüllt, dies aber nicht bedeuten muss, dass der Gesamtionenfluss zwischen Modell und Experiment gleich ist. Bei einer festen Plasmabedingung unterscheidet sich die Ionenzusammensetzung und somit die effektive Masse zwischen Experiment und Modell, da Experiment und Modell unterschiedlichen Ionendichten  $n_i$  aufweisen. Nach Gleichung 2.29, in der bei einer festen Plasmabedingung die effektive Masse die einzige sich ändernde Größe zwischen Experiment und Modell ist, folgt daher, dass sich diese Änderung in einem unterschiedlichen  $j_{\text{tot}}$  ausdrückt.

Im Folgenden werden die Ionendichten mit den dazugehörigen Ionenflüssen für den Fall  $f_{\text{Ar}} = 48\%$  verglichen. Für diesen Fall sind die berechneten Ionendichten von  $\text{ArH}^+$  und  $\text{Ar}^+$  um einen Faktor 2 höher als die von  $\text{H}_3^+$  (siehe Abb. 4.13). Unter Verwendung von Gleichung 2.40 mit den berechneten Ionendichten aus Abb. 4.13 betragen die dazugehörigen Ionenflüsse  $j_{\text{H}_3^+} = 2,2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ,  $j_{\text{ArH}^+} = 1,4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  und  $j_{\text{Ar}^+} = 1,3 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Im Gegensatz zu den Ionendichten, bei denen die Ar-tragenden Ionenspezies dominieren, hat das  $\text{H}_3^+$ -Ion den höchsten Anteil am Gesamtionenfluss.  $j_{\text{H}_3^+}$  ist um einen Faktor 1,6 größer als die Flüsse von  $\text{ArH}^+$  und  $\text{Ar}^+$ . Wenn Ionenflüsse anstatt Ionendichten betrachtet werden, weisen leichte Ionen einen höheren Fluss als schwere Ionen auf, falls die Dichten annähernd gleich sind. Dieser Unterschied liegt an der Proportionalität  $j_i \propto M_i^{-0.5}$ . Weiterhin wird angemerkt, dass für die betrachtete Plasmabedingung der Fluss von atomarem Wasserstoff  $j_{\text{H}} = n_{\text{H}}v_{\text{H}}/4$  (Gleichung siehe Abschnitt 4.1.3) auf die Elektrodenoberfläche  $j_{\text{H}} = 3,4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  beträgt. Dies ist um

einen Faktor 62 höher als der Gesamtionenfluss  $j_{tot} = \sum_i j_i = 5,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ .

### Vergleich mit einem DC-Plasma

Im Folgenden werden die Ergebnisse von Méndez et al. [88] mit den eigenen Daten verglichen. Trotz unterschiedlicher Plasmaeigenschaften zwischen Méndez et al. und dem eigenen Experiment ist dieser Vergleich wichtig, um in Abschnitt 4.2.11 das H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma mit den Ergebnissen von Carrasco et al. [16] vergleichen zu können, da Carrasco et al. die Gasmischung H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> in der gleichen Plasmakammer bei ähnlichen Plasmabedingungen untersuchten sowie im Ansatz auch das gleiche Modell wie Méndez et al. verwendeten. Méndez et al. und Carrasco et al. benutzten zur Ermittlung ihrer experimentellen Daten gleiche Diagnostiken, welche auch in der vorliegenden Arbeit verwendet werden. Vor allem wurde von ihnen auch ein Pfeiffer-Plasmamonitor verwendet, was auch einen Vergleich der Kalibrierung interessant macht.

Méndez et al. studierten eine Hohlkathoden-DC-Entladung bei einem Gesamtdruck von 0,7 Pa mit den Abmessungen  $l = 340 \text{ mm}$  und  $r = 50 \text{ mm}$ . Die Elektronentemperatur wurde auf 3,5 eV und die Elektronendichte auf  $2,3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  bestimmt. In der Entladung betragen die Randschichtspannungen 500 eV. Die Randschichtdicke liegt im Bereich von 15-20 mm.

Méndez et al. verwendeten einen kalibrierten Plasmamonitor (PPM 421), dessen Kalibrierprozedur in Castillo et al. [197] beschrieben wurde. Deren PM ist einfach differentiell gepumpt, über eine 100  $\mu\text{m}$ -Blende von der Plasmakammer getrennt und erreicht einen Enddruck von  $10^{-5} \text{ Pa}$ . Die Massentransmission  $T_M$  wurde zum Einen aus der Neutralgasmassenspektrometrie ermittelt. Dieses Verfahren wurde auch in der eigenen Arbeit durchgeführt (siehe Abschnitt 2.6.2). Zum Anderen wurde  $T_M$  aus dem Vergleich zwischen der Messung mit dem Faraday-Cup und dem SEV ermittelt.  $T_M \propto M^{-0,5}$  von Castillo et al. stimmt mit dem hier ermittelten recht gut überein. Eine eventuelle Energietransmission des PM wurde bei Castillo et al. nicht erwähnt. Die Ionenenergieverteilungen bestehen hauptsächlich aus einem engen Peak, der in der Nähe der Randschichtspannung liegt. Die Ionenstromsignale der Ionenspezies werden über die Energie integriert und der Kalibrierfaktor von  $T_M \propto M^{-0,5}$  berücksichtigt. Leider wurde bei Castillo et al. der Unterschied zwischen Ionenflüssen und Ionendichten nicht deutlich gemacht [197]. Es deutet eher darauf hin, dass Ionenflüsse und Ionendichten gleich gesetzt wurden. Die so ermittelten relativen Ionendichten der einzelnen Spezies  $i$  wurden über alle  $i$  aufsummiert. Die Summe der Ionendichten wurde mit der mit der Langmuir-Sonde gemessene Elektronendichte gleichgesetzt und somit absolut kalibriert [197]. Dieser letzte Schritt wurde in der eigenen Arbeit ebenfalls auf diese Weise durchgeführt.

Méndez et al. verwenden ein nulldimensionales Ratengleichungsmodell. Im Modell werden die Annahmen gemacht, dass die Ionen und Radikale auf das Plasmavolumen beschränkt sind und dass das Hintergrundgas den ganzen Reaktor ausfüllt. Das Plasmavolumen schließt den Randschichtbereich aus, das Reaktorvolumen beinhaltet das Plasmavolumen und den Randschichtbereich und ist somit größer. Gesamtdruck und Gasflüsse werden aus dem Experiment entnommen. Die Gastemperatur wird mit 300 K angenommen, welche auch für die Ionengastemperatur verwendet wird.  $n_e$  und  $T_e$  werden als räumlich konstant angesehen und gehen aus den Messungen als Eingangsparameter in das Modell ein. In das Modell gehen die elektronenstoßinduzierte Dissoziation und Ionisation, Ionen-Molekül-Reaktionen und Radikal-Molekül-Reaktionen sowie Wandrekombinationen ein. Der Reaktionssatz von Méndez et al. bzgl. der Reaktionen des H<sub>2</sub>-Plasmas ist identisch mit dem von Carrasco et al. [16]. Zusätzlich sind in Méndez et al. die Ar- und Ar-H<sub>2</sub>-Reaktionen berücksichtigt worden. Die  $K_k$ 's der Ionen-Molekül-Reaktionen sind wie in der eigenen Arbeit aus Anicich [181] entnommen. Die  $K_k$ 's der Elektronenstoßreaktionen wurden im Abschnitt 3.5.1 verglichen und diskutiert. Es wurden keine angeregten Spezies betrachtet. Ein Vergleich zwischen den verwendeten Ratenkoeffizienten ist in Abschnitt 3 aufgeführt. Für  $\beta_H^{\text{Méndez}}$  wird der Wert 0,03 verwendet. Der Wandverlustkoeffizient der Ionen wird so angepasst, dass die Quasineutralitätsbedingung erfüllt ist [198]. Es wird die zeitliche Entwicklung der Ionendichten aus dem Ratengleichungssystem berechnet

und der Gleichgewichtszustand als Lösung angegeben. Die Umwandlung von Ionendichten in Ionenflüsse erfolgt durch Multiplikation von  $(q/M)^{0,5}$  mit  $n_i$  ( $q$  - Ionenladung). Bei den Ionenspezies werden neben den hier untersuchten Ionen zusätzlich das  $\text{Ar}^{2+}$  berücksichtigt.

Das Ergebnis von Méndez et al. für  $p = 0,7$  Pa und  $f_{\text{Ar}} = 15$  % ist in den Abb. 4.14 und 4.15 dargestellt. Die Ergebnisse unterscheiden sich zwischen 0,7 Pa und 1,0 Pa kaum, wie in Ref. [89] zu sehen ist. Für 0,7 Pa werden jedoch Modellergebnisse dargestellt, die keine hochenergetischen Elektronen ( $> 50$  eV) berücksichtigen und somit dem eigenen Modell näher sind.  $\text{H}_2^+$  und  $\text{H}_3^+$  weisen die höchsten gemessenen Ionenflüsse auf. Das Modell jedoch sagt deutlich unterschiedliche Ionendichten voraus:  $\text{H}_3^+$  ist die dominante Ionenspezies im modellierten Ionenfluss und  $\text{H}_2^+$  ist um eine Größenordnung geringer. Dieses experimentelle Ergebnis von Méndez et al. steht im Gegensatz zu den eigenen Ergebnissen, bei denen  $\text{H}_3^+$  sowohl im Experiment als auch in der Berechnung die dominante Ionenspezies ist. Der Unterschied zwischen  $j_{\text{H}_3^+}$  und  $j_{\text{H}_2^+}$  ist im eigenen Experiment sogar noch größer als im Modell.  $\text{H}^+$  hat bei Méndez et al. einen Anteil von ungefähr 0,14 an  $j_{\text{tot}}$ . Im Vergleich zu den eigenen Daten ist dies deutlich höher, was dem unterschiedlichen Wert für  $\beta_{\text{H}}$  zugeschrieben wird. Der Fluss von  $\text{ArH}^+$  ist im Experiment und im Modell von Méndez et al. deutlich größer als der von  $\text{Ar}^+$ , liegt jedoch eine Größenordnung unter  $j_{\text{H}_3^+}$ . Im eigenen Experiment wird einerseits auch  $j_{\text{ArH}^+}/j_{\text{Ar}^+} > 1$  beobachtet, aber andererseits ist  $j_{\text{ArH}^+}^m$  höher als  $j_{\text{H}_3^+}^m$ . Im Modell von Méndez et al. werden deutlich mehr Sekundärionen vorhergesagt als im eigenen Modell. Dies ist um so verwunderlicher, da der bestimmende Abstand, der die Größe der Plasmakammer vorgibt, nur  $50 - 20 = 30$  mm beträgt und somit deutlich geringer als das eigene  $l_{\text{el}} = 60$  mm ist. Somit müssten eigentlich mehr Primärionen und weniger Sekundärionen produziert werden (siehe Abschnitt 4.1.12). Dies ist auch im Experiment von Méndez et al. zu sehen:  $j_{\text{H}_3^+} < j_{\text{H}_2^+}$ . Es kann jedoch an der unterschiedlichen Bestimmung des Ionenwandverlustes liegen. Der Ionenwandverlust wird direkt zur Erfüllung der Quasineutralität berechnet, ohne die Plasmakammergeometrie direkt zu berücksichtigen. Trotz Berücksichtigung von  $\text{Ar}^{2+}$ -Reaktionen in ihrem einfachen Ratengleichungsmodell kann die  $\text{Ar}^{2+}$ -Dichte nicht beschrieben werden. Hierzu werden hochenergetische Elektronen ( $> 50$  eV) eingeführt [88]. Durch diese Einführung können zum Einen die  $\text{Ar}^{2+}$ -Flüsse beschrieben und zum Anderen eine relativ gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und modellierten Ionenflüssen erreicht werden [88]. Bei dem Vergleich der eigenen Daten muss daher darauf geachtet werden, dass in der Hohlkathodenentladung von Méndez et al. [88] und Carrasco et al. [16] hochenergetische Elektronen eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen. Weiterhin können Stöße in der dicken Randschicht ( $\approx 20$  mm; Dicke der eigenen Randschicht:  $\lesssim 0,5$  mm; mittlere freie Ionenweglänge in der Größenordnung von 10 mm) auftreten. Leichte Ionenspezies weisen im Experiment von Méndez et al. einen deutlich höheren Fluss als schwere Ionenspezies auf. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den eigenen experimentellen Ergebnissen.

#### 4.1.14 Verschiedene Wandmaterialien in einem $\text{H}_2$ -Ar-Plasma

In Abschnitt 3.6.2 wird die Annahme gemacht, dass der atomare Wasserstoff nur an der oberen Elektrode durch Rekombination von  $\text{H}$  zu  $\text{H}_2$  verloren geht. Dieser Prozess ist materialabhängig. In diesem Abschnitt wird aufgezeigt, dass die Fläche und das Material der oberen Elektrode die Dichte des atomaren Wasserstoffs und damit den Dissoziationsgrad maßgeblich beeinflussen. Die anderen Plasmaparameter (v.a.  $n_e$ ,  $T_e$  und  $T_g$ ) sollten dagegen nicht beeinflusst werden. Wie in Abschnitt 4.1.12 gezeigt ist, ändert eine Variation von  $n_{\text{H}}$  und  $n_{\text{H}^+}$  nicht merklich  $n_e$  und  $T_e$ . Um das dem Plasma ausgesetzte Material der oberen Elektrode zu wechseln, wird eine Zusatzelektrode verwendet, deren Form in Abb. 2.2 dargestellt ist. Diese Zusatzelektrode wird unter die obere Elektrode (= PM-Elektrode, siehe Abb. 2.1) geschoben, sodass diese von der Zusatzelektrode zum größten Teil abgedeckt wird. Wegen der Begrenzung der maximal transferierbaren Größe der Zusatzelektrode auf 95 mm, deckt sie nur die zentralen 84 % der oberen Elektrode ab.

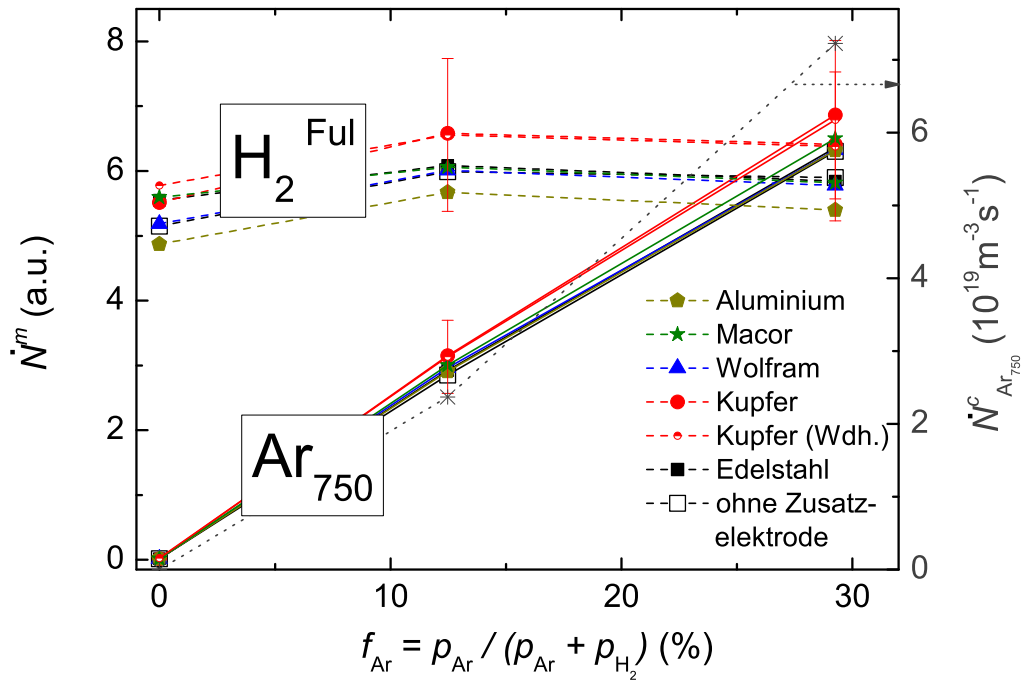


Abbildung 4.16: Relative gemessene Linienintensitäten  $\dot{N}^m$  der Linie Ar<sub>750</sub> (durchgezogene Kurven) sowie der Fulcher-Linien H<sub>2</sub><sup>Ful</sup> (gestrichelte Kurven) für verschiedene Elektrodenmaterialien (linke Skala) in einem H<sub>2</sub>-Ar-Plasma als Funktion von  $f_{Ar}$  bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa. Zusätzlich ist die berechnete Linienintensität  $\dot{N}_{Ar750}^c$  dargestellt (gepunktete Kurven, rechte Skala).

Um den Einfluss des Materials auf die Plasmagrößen  $n_e$ ,  $T_e$  und  $n_H$  zu bestimmen werden mit der OES die relativen Linienintensitäten  $\dot{N}_{H\beta}^m$  des atomaren Wasserstoffes,  $\dot{N}_{H_2^{Ful}}^m$  des molekularen Wasserstoffes und  $\dot{N}_{Ar750}^m$  des Ar-Atoms gemessen. Gemäß dem Koronamodell sind die Linienintensitäten proportional zur Grundzustandsdichte der jeweiligen Spezies sowie zu  $n_e$  und  $K^{eff}(T_e)$ . Die Messung und Auswertung von H $\beta$ , H<sub>2</sub><sup>Ful</sup> und Ar<sub>750</sub> erfolgt nach dem Verfahren, das in Abschnitt 2.4 beschrieben wird.

Der Gesamtdruck während der Messung beträgt  $p = 1,5$  Pa. Die weiteren Plasmabedingungen und Plasmaparameter sind in Tabelle 4.3 enthalten. Um Oberflächenverunreinigungen auf der Elektrode zu reduzieren, wird vor Beginn der Messungen für eine Stunde ein H<sub>2</sub>-Ar-Plasma ( $f_{Ar} = 29$  %) betrieben. Die relativen gemessenen Linienintensitäten  $\dot{N}_{H_2^{Ful}}^m$  und  $\dot{N}_{Ar750}^m$

$f_{Ar}$ (%)	$P_{rf}$ (W)	$n_e$ ( $10^{16} \text{ m}^{-3}$ )	$T_e$ (eV)
0	235	0,9	4,2
13	165	1,4	3,7
29	145	2,2	3,5

Tabelle 4.3: Eingestellte Plasmabedingungen ( $f_{Ar}$  - Ar-Anteil,  $P_{rf}$  - HF-Leistung) und Messergebnisse ( $n_e$  - Elektronendichte,  $T_e$  - Elektronentemperatur aus Langmuir-Sondenmessungen) des untersuchten H<sub>2</sub>-Ar-Plasmas.

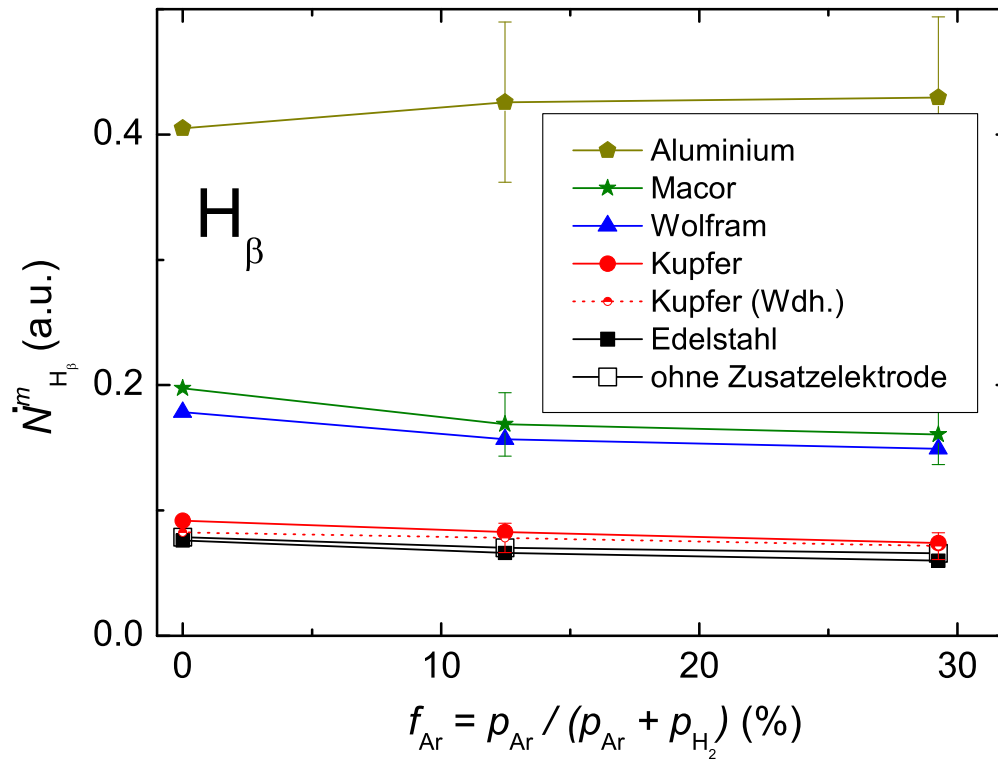


Abbildung 4.17: Relative gemessene Linienintensitäten  $\dot{N}_{H\beta}^m$  der Linie  $H\beta$  für verschiedene Elektrodenmaterialien in einem  $H_2$ -Ar-Plasma als Funktion von  $f_{Ar}$  bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa. Es wurde dieselbe Skala wie in Abb. 4.16 verwendet, d.h. die Linienintensitäten der verschiedenen Spezies können miteinander verglichen werden.

sind in Abb. 4.16 dargestellt.  $\dot{N}_{Ar750}^m$  steigt linear mit  $f_{Ar}$  an. Für alle verwendeten Materialien unterscheiden sich die gemessenen Ar-Linien-Intensitäten innerhalb des Messfehlers nicht. In die Graphik ist auch die berechnete Linienintensität  $\dot{N}_{Ar750}^c$  mit eingezeichnet. Diese ist nach Gleichung 2.20 das Produkt aus  $n_{Ar} = f_{Ar} \cdot p \cdot (k_B T_g)^{-1}$ ,  $n_e$  und  $K_{Ar750}^{eff}(T_e)$ , wobei  $T_g = 470$  K verwendet wird (siehe Abschnitt 6.6).  $\dot{N}_{Ar750}^c$  als Funktion von  $f_{Ar}$  weicht etwas von der Linearität ab, da  $n_e$  und  $T_e$  variieren. Nichtsdestotrotz liegen die Kurven der Messung und Berechnung von  $\dot{N}_{Ar750}$  innerhalb des Messfehlers.  $\dot{N}_{Ar750}^c$  gibt die Anzahl emittierter Photonen pro Volumen und Zeit an (siehe Abschnitt 2.4).  $\dot{N}_{Ar750}^m$  ist ein Signal, das proportional zur Photonenzahl ist. Aus dem Vergleich zwischen Modell und Messung ergibt sich eine Kalibrierkonstante, die  $\dot{N}_{Ar750}^m$  absolut quantifiziert. Daher kann in Abb. 4.16 die linke Skala mit der rechten Skala kalibriert werden, sodass für  $\dot{N}_{Ar750}$  absolute gemessene Linienintensitäten vorliegen. Da  $\dot{N}_{Ar750}^m$  und  $\dot{N}_{H_2^{Full}}^m$  relativ zueinander kalibriert sind (siehe Abschnitte 2.1.6 und Gleichung 2.2), liegt somit  $\dot{N}_{H_2^{Full}}^m$  auch absolut kalibriert vor.

Die Werte für  $\dot{N}_{H_2^{Full}}^m$  unterscheiden sich für verschiedene Wandmaterialien im betrachteten Bereich von  $f_{Ar}$  nicht signifikant. Diese Unabhängigkeit der Linienintensitäten sowohl für Ar als auch für  $H_2$  von den Wandmaterialien zeigt, dass die Plasmamaparameter  $n_e$ ,  $T_e$  und  $T_g$  für verschiedene Wandmaterialien nicht signifikant voneinander abweichen, da die Linienintensitäten eine Funktion von  $n_e$ ,  $T_e$  und  $T_g$  sind (siehe Gleichung 2.20).

In Abb. 4.17 sind die relativen gemessenen Linienintensitäten  $\dot{N}_{H\beta}^m$  als Funktion von  $f_{Ar}$  für

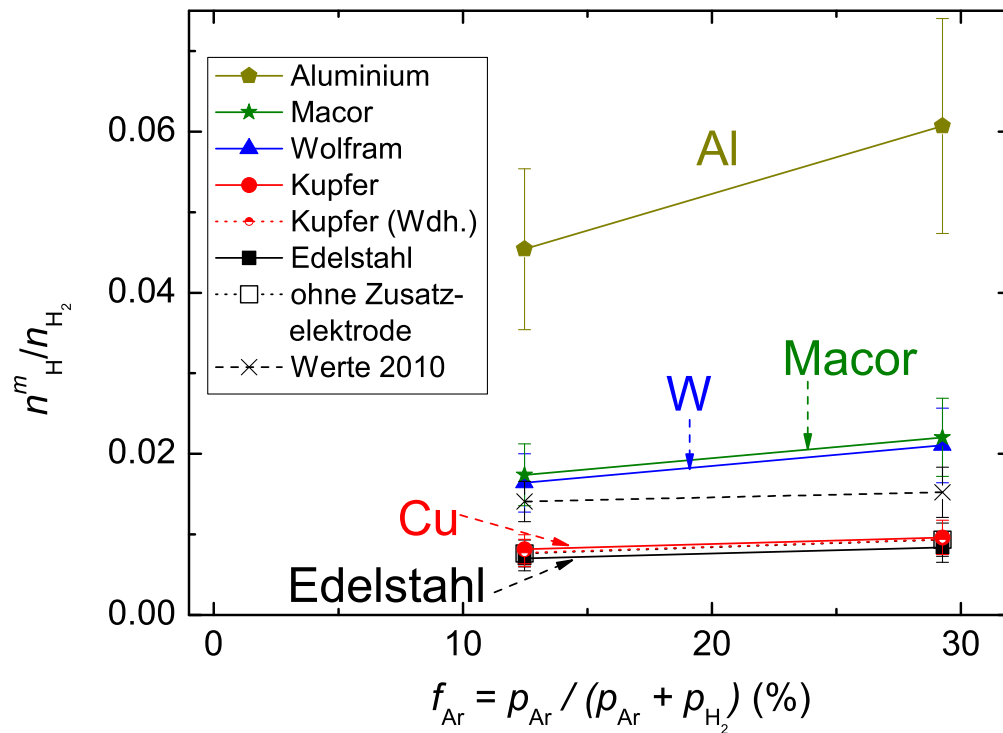


Abbildung 4.18: Der gemessene Wasserstoff-Dissoziationsgrad aus Aktinometriemessungen für verschiedene Elektrodenmaterialien in einem  $H_2$ -Ar-Plasma als Funktion von  $f_{Ar}$  bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa. Die Kreuze zeigen die entsprechenden Dissoziationsgrade der Ergebnisse aus Abb. 6.20 für einen Gesamtdruck von 1,5 Pa.

unterschiedliche Materialien dargestellt.  $\dot{N}_{H_\beta}^m$  ist innerhalb des Messfehlers unabhängig von  $f_{Ar}$ .  $\dot{N}_{H_\beta}^m$  zeigt jedoch für unterschiedliche Materialien deutlich unterschiedliche Werte. Die Messung, bei der die obere aus Edelstahl bestehende Elektrode nicht bedeckt wird, weist innerhalb des Messfehlers eine vergleichbare Intensität auf wie die Messung mit der Zusatzelektrode aus Edelstahl oder Kupfer. Die Messung mit Kupfer wird wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu zeigen. Die einzelnen Messungen mit den verschiedenen Wandmaterialien werden an unterschiedlichen Tagen durchgeführt. Durch das Abkühlen und Aufwärmen könnte es sein, dass sich die Bedingungen auf der Oberfläche und somit letztendlich  $\dot{N}_{H_\beta}^m$  verändert haben. Die Wiederholungsmessung zeigt aber, dass diese innerhalb des Messfehlers mit der ersten Messung mit Kupfer identisch ist. Signifikant höhere Linienintensitäten werden bei den Materialien Wolfram und Macor, die höchste Linienintensität bei Aluminium beobachtet. Der aus den  $\dot{N}_{H_\beta}^m$ - und  $\dot{N}_{Ar750}^m$ -Messungen resultierende Dissoziationsgrad (siehe Gleichung 2.23) ist in Abb. 4.18 dargestellt.  $n_H^m/n_{H_2}$  ist innerhalb des Messfehlers nahezu unabhängig von  $f_{Ar}$ . Bezüglich der verschiedenen Wandmaterialien ergibt sich ein gleiches Bild wie für  $\dot{N}_{H_\beta}^m$ : Die Werte von  $n_H^m/n_{H_2}$  für Edelstahl und Kupfer sind am geringsten, die für Wolfram und Macor um einen Faktor 2 und die für Aluminium um einen Faktor 5 höher als die erstgenannten.  $n_H^m/n_{H_2}$  wird zusätzlich aus dem Verhältnis von  $\dot{N}_{H_\gamma}^m$  und  $\dot{N}_{H_2^{Fu}}^m$  bestimmt. Auch für  $f_{Ar} = 0\%$  unterscheidet sich  $n_H^m/n_{H_2}$  innerhalb des Messfehlers nicht von den Werten bei  $f_{Ar} = 13\%$  und  $29\%$  (nicht in Abb. 4.18 eingezeichnet). In Abb. 4.18 ist zusätzlich der Wert der Messkampagne des  $H_2$ -Ar-Plasma bei  $p = 1,5$  Pa (siehe Abschnitt 6.6 und Abb. 6.20) eingezeichnet. Dieser liegt

deutlich über dem bereits diskutierten Edelstahlwert (Kurve mit schwarzen, vollen Quadraten in Abb. 4.18). Der Unterschied zwischen der Messkampagne aus Abschnitt 4.2.1 und der hier besprochenen Variation der Wandmaterialien wird Driften im Plasma über einen langen Zeitraum hinweg (2 Jahre) zugeschrieben. Eine Veränderung der Oberfläche der Edelstahlelektrode ist eher unwahrscheinlich, da ansonsten die Messung mit der Zusatzelektrode aus Edelstahl und der Messung ohne Zusatzelektrode unterschiedliche Dissoziationsgrade in Abb. 4.18 herbeiführen müsste.

In Fantz [121] wurden in einem induktiv gekoppelten Plasma der Einfluss der Materialien Stahl, Kupfer, Aluminium und Graphit auf  $n_H$  experimentell untersucht. Das Ergebnis war, dass für Aluminium  $n_H$  um einen ungefähren Faktor 3 höher als die Werte für Edelstahl und Kupfer sind. Graphit weist sogar ein niedrigeres  $n_H$  als für Edelstahl und Kupfer auf. Die Ergebnisse dieser Arbeit [121] stehen mit den hier gezeigten Resultaten in recht gutem Einklang.

#### 4.1.15 Messung der Wandverlustzeit im Afterglow eines H<sub>2</sub>-Plasmas

In einem reinen H<sub>2</sub>-Plasma werden die H-Atome fast ausschließlich aus der Dissoziation von H<sub>2</sub> durch Elektronenstoß erzeugt und gehen an der Wand verloren (siehe Abschnitt 4.1.3). Die H-Atomdichte berechnet sich daher aus der Kontinuitätsgleichung 3.1 mit der Rate der Dissoziation  $R_{1.1}^{HG}$  und der Rate des Wandverlustes  $R_w^{HL}$  zu:

$$\frac{\partial n_H}{\partial t} = R_{1.1}^{HG} - R_w^{HL} = 2n_e \cdot n_{H_2} \cdot K_{1.1}(T_e) - \frac{n_H}{t_{wH}}. \quad (4.8)$$

$t_{wH}$  ist die Wandverlustzeit der H-Atome. Nach Gleichung 3.25 ist  $t_{wH}$  eine Funktion der Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit  $\beta_H$ .

$t_{wH}$  wird über zwei Methoden experimentell bestimmt: Einerseits indirekt während  $P_{on}$  aus dem Dissoziationsgrad, welcher mit der Aktinometrie bestimmt wird (siehe Abschnitt 4.1.16), andererseits direkt aus der H-Atomdichten-Abklingkurve im Afterglow. Die erstgenannte Methode wurde schon zur Ermittlung des berechneten  $n_H/n_{H_2}$  in Abschnitt 4.1.3 angewandt. Die zweite Methode misst direkt die relative H-Atomdichte im Afterglow als Funktion der Zeit, woraus die Abklingzeit  $t_{wH}$  ermittelt werden kann.

Im Afterglow werden H-Atome nicht mehr aus der elektronenstoßinduzierten Dissoziation von H<sub>2</sub> erzeugt, da die Energie der Elektronen innerhalb weniger  $\mu s$  nach Ausschalten der HF-Leistung stark absinkt [116, 117]. Der Verlustprozess hingegen spielt sich im Millisekundenbereich ab. Im Afterglow ergibt sich daher Gleichung 4.8 zu:

$$\frac{\partial n_H}{\partial t} = -\frac{n_H}{t_{wH}}. \quad (4.9)$$

Falls  $t_{wH}$  konstant ist, ergibt sich nach Lösen dieser Gleichung eine exponentielle Abhängigkeit der Dichte von der Zeit:

$$n_H = n_{H,0} \cdot e^{-t/t_{wH}} \quad (4.10)$$

( $n_{H,0}$  - H-Dichte im Gleichgewicht vom Plasma-an-Zustand).

Die relative H-Atomdichte wird mit der ITMS gemessen. Wie in Abschnitt 2.7 gezeigt, wird dazu der PM im Neutralgasmodus mit den Einstellungen  $V_{cath} = 17$  V und einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 1 amu/e betrieben. Abb. 2.13 zeigt, dass das Signal einen erheblichen Untergrund hat. Das untergrundbereinigte Signal ist proportional zur H-Atomdichte im Plasma. Aus dem Abklingverhalten des untergrundbereinigten Signals im Afterglow wird die Abklingzeit  $t_{wH}$  bestimmt. Die messtechnischen Details zu der Pulsung des Plasmas sind in Abschnitt 2.1.7 zu finden.

In Gleichung 3.25 wurde gezeigt, dass das theoretische  $t_{wH}$  eine lineare Funktion des Druckes  $p$  ist. Durch eine Druckvariation wird experimentell die Druckabhängigkeit von  $t_{wH}$  untersucht. Für den Betrieb im gepulsten Modus ist es notwendig, dass das Plasma zuverlässig



$p$ (Pa)	$P_{rf}$ (W)	$t_{on}$ (ms)	$t_{off}$ (ms)	$n_e$ ( $10^{16}$ $m^{-3}$ )	$T_e$ (eV)	$K_{1,1}$ ( $10^{-16}$ $m^3s^{-1}$ )	$T_{rot}^{H_2}$ (K)	$n_H/n_{H_2}$ (%)
3,0	310	3	30	1,4	3,8	25	470	1,7
5,0	280	3	30	1,4*	3,4*	18*	470*	1,4*
7,5	230	4	10	1,5	3,0	12	470	1,3
10,0	190	5	20	1,2	2,5	6,8	470	1,1*
				relativer Fehler (%)				
2				15	6	25	10	22

Tabelle 4.4: Eingestellte Plasmabedingungen ( $p$  - Gesamtdruck,  $P_{rf}$  - HF-Leistung,  $t_{on}$  - Zeit der Leistungs-An-Phase,  $t_{off}$  - Zeit der Leistungs-Aus-Phase) und Messergebnisse ( $n_e$  - Elektronendichte,  $T_e$  - Elektronentemperatur,  $K_{1,1}$  - Dissoziationsratenkoeffizient von  $H_2$  aus Tabelle 3.2,  $T_{rot}^{H_2}$  - Rotationstemperatur von  $H_2$ ) des untersuchten  $H_2$ -Plasmas zur Bestimmung der Wandverlustzeit von H.  $n_e$ ,  $T_e$  wurden mit der Langmuir-Sonde und  $T_{rot}^{H_2}$  mit der OES im ungepulsten Plasma bestimmt. \* - interpolierte Werte(siehe Text).

zündet. Für  $p < 3$  Pa ist dies jedoch nicht mehr erfüllt. Für  $p > 20$  Pa schnürt sich das Plasma ein und befindet sich nur noch über der unteren Elektrode, und nicht mehr homogen im Bereich zwischen oberer und unterer Elektrode. Die Messungen im gepulsten Plasma werden für die Drücke 3, 5, 7,5 und 10 Pa durchgeführt. Da die ITMS-Messungen sehr zeitaufwendig sind, werden nur für diese vier unterschiedlichen Drücke die Abklingzeiten bestimmt.

Es werden die Plasmaparameter  $n_e$  und  $T_e$  mit der Langmuir-Sonde und  $n_H/n_{H_2}$  und  $T_{rot}^{H_2}$  mit der OES experimentell bestimmt. Die Messung erfolgt im ungepulsten Plasma mit den Verfahren, die in Abschnitt 2 vorgestellt wurden. Die eingestellten Plasmabedingungen, die Puls-längen für die Afterglow-Messungen und die experimentellen Ergebnisse der Plasmaparameter von  $n_e$ ,  $T_e$ ,  $T_{rot}^{H_2}$  und  $n_H/n_{H_2}$  sind in Tabelle 4.4 enthalten.

Für einen Druck von 5,0 Pa werden bei dieser Messkampagne kein  $n_e$ ,  $T_e$  und  $T_{rot}^{H_2}$  gemessen. Zu einem früheren Zeitpunkt (zwei Jahre zuvor) wurden jedoch für die untersuchte  $H_2$ -Druckvariation die Plasmaparameter experimentell ermittelt. Die absoluten Werte driften innerhalb eines Faktors von  $\lesssim 2$ . Der Trend jedoch, d.h. die Abhängigkeit der Plasmaparameter als Funktion von  $p$ , ändert sich innerhalb des Messfehlers nicht. Daher werden die alten Werte nicht direkt verwendet, jedoch zwischen den Werten dieser Messkampagne interpoliert.

Für die Drücke von 5,0 und 10,0 Pa wurde bei dieser Messkampagne nicht  $n_H/n_{H_2}$  gemessen. Zu einem früheren Zeitpunkt (zwei Jahre zuvor) wurde jedoch für die untersuchte  $H_2$ -Druckvariation  $n_H/n_{H_2}$  experimentell ermittelt. Wie in Abschnitt 4.1.14 gezeigt ist, können die absoluten Werte von  $n_H/n_{H_2}$  über einen großen Zeitraum von zwei Jahren variieren. Zur Ermittlung von  $t_{wH}$  aus dem Dissoziationsgrad zum Vergleich mit den Daten aus dem Afterglow werden daher nur die Werte von  $n_H/n_{H_2}$  für  $p = 3,0$  und  $7,5$  Pa verwendet.

Bei der Druckvariation im  $H_2$ -Plasma wird  $n_e$  durch ein mit steigendem  $p$  sinkendes  $P_{rf}$  nahezu konstant gehalten.  $T_e$  nimmt erwartungsgemäß mit steigendem Druck ab. Da  $K_{1,1} \propto e^{-1/T_e}$  ist, nimmt  $K_{1,1}$  mit steigendem Druck deutlich ab.  $T_{rot}^{H_2}$  beträgt für alle untersuchten Drücke 470 K.  $n_H/n_{H_2}$  sinkt mit steigendem Druck von 1,7 % (3,0 Pa) auf 1,1 % (10,0 Pa).

Die Messsignale der H-Atome für die verschiedenen Bedingungen der gepulsten Plasmen von Tabelle 4.4 sind als Funktion der Zeit  $t$  in der Abb. 4.19 dargestellt. In Abb. 4.19(a) ist das Signal in Zählereignissen pro Sekunde für einen kompletten Puls bei einem Druck von 3 Pa gezeigt. Die  $P_{on}$ -Phase ist durch einen Signalanstieg innerhalb der ersten 0,1 ms charakterisiert. Anschließend wird eine Sättigungsphase erreicht. In der  $P_{off}$ -Phase fällt das Signal zuerst schnell und später langsam ab. Für große  $t$  im Afterglow weist das Signal einen deutlichen Untergrund auf (zur Diskussion über den Untergrund siehe dazu auch Abschnitt 2.7.3). Die

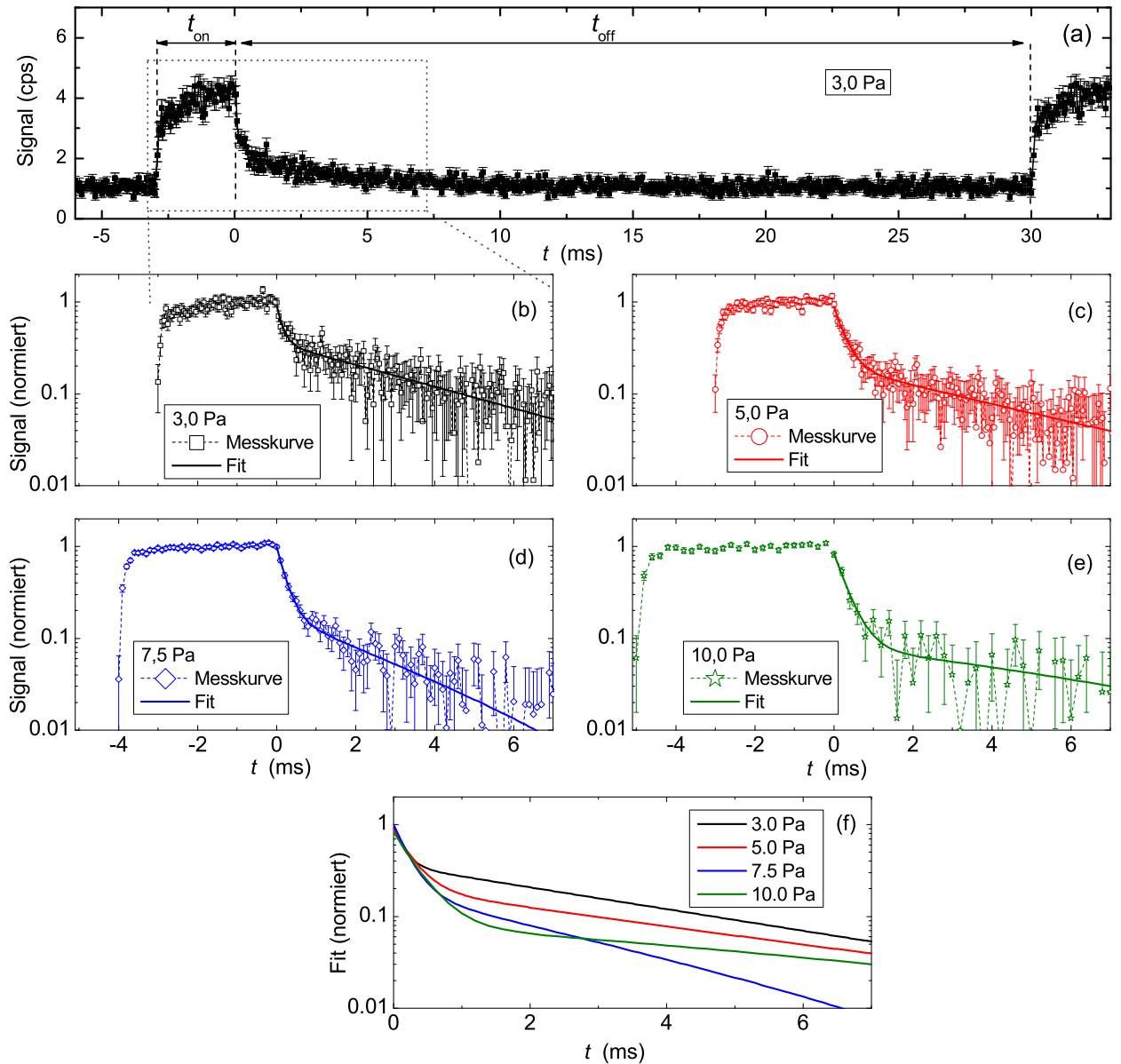


Abbildung 4.19: Messung des PM-Signals auf Massenkanal 1 amu/e bei einer Kathodenspannung von 17 V im gepulsten  $H_2$ -Plasma als Funktion der Zeit  $t$ . In Abb. a ist ein Signal in Zählereignissen pro Sekunde für einen kompletten Puls bestehend aus Leistungs-An-Phase in der Zeit  $t_{on}$  und Leistungs-Aus-Phase in der Zeit  $t_{off}$  gezeigt. In den Abb. b, c, d und e sind die untergrundbereinigten Signale für 3,0, 5,0, 7,5 und 10,0 Pa zusammen mit deren Fitkurven gezeigt. Dabei ist die x-Achse (Zeit  $t$ ) so gewählt, dass bei  $t = 0$  die Leistungs-Aus-Phase beginnt. In Abb. f sind nur die Fitkurven zum Vergleich dargestellt.

x-Achse (Zeit  $t$ ) ist so gewählt, dass bei  $t = 0$  die Leistungs-Aus-Phase beginnt.

In den Abb. 4.19(b-e) sind die untergrundbereinigten und normierten Signale für 3,0, 5,0, 7,5 und 10,0 Pa zusammen mit deren Fitkurven gezeigt. Die gewählten  $P_{on}$ - und  $P_{off}$ -Zeiten sind in Tabelle 4.4 enthalten. Die Kurven der Abb. 4.19 unterscheiden sich für die verschiedenen Drücke durch die verschieden gewählten  $t_{on}$  und  $t_{off}$  (siehe Tabelle 4.4). Daher beginnt die Messung bei  $p = 10$  Pa bei  $t = -5$  ms und die Messung bei  $p = 3$  Pa bei  $t = -3$  ms. In den Abb. 4.19(b-e) ist nur ein Ausschnitt aus dem kompletten Puls gezeigt, damit die Abklingphase innerhalb der ersten Millisekunden deutlich zu erkennen ist. Die Signalhöhen von H können nicht miteinander verglichen werden, da die ITMS-Messungen am  $H_2$ -Plasma mit dem PM sehr sensibel sind und mögliche Drifts der absoluten Signale nicht ausgeschlossen werden können. Der mögliche Signaldrift, welcher sich über mehrere Stunden auswirkt, beeinflusst nur die Signalhöhe nicht jedoch den Zeitabstand zwischen zwei direkt aufeinanderfolgenden Messpunkten. Somit wird das Abklingverhalten nicht durch einen solchen Signaldrift geändert. Für die Ermittlung von  $t_{wH}$  ist es nicht notwendig die Signale absolut zu kalibrieren. Daher wird eine normierte Darstellung der Kurven in den Abb. 4.19(b-e) gewählt. Die Kurven sind auf ihren durchschnittlichen Maximalwert normiert, welcher sich im Bereich der Gleichgewichtsphase während  $P_{on}$  befindet. Die y-Achse ist logarithmiert, um zu sehen, ob und in welchem Zeitbereich die Kurven in der Abklingphase ein exponentielles Abklingverhalten aufweisen. Ein exponentielles Abklingverhalten wird nach Gleichung 4.10 erwartet.

Die Abklingphase während  $P_{off}$  besteht aus zwei Bereichen: zu Beginn der  $P_{off}$ -Phase zwischen  $0 < t \lesssim 1$  ms fällt das Signal schneller ab als für Bereiche  $t \gtrsim 1$  ms. Der langsam abklingende Bereich besitzt einen deutlichen Anteil am Abklingen des Signals im Afterglow. Ziel ist, die Wandverlustzeit  $t_{wH}$  aus dem schnell abklingenden Bereich innerhalb  $0 < t \lesssim 1$  ms zu bestimmen. Es wird daher eine Funktion, die aus der Summe aus zwei Exponentialfunktionen besteht, als Fit verwendet:

$$y = C_1 e^{-t/t_{wH}} + C_2 e^{-t/t_{wH,2}}. \quad (4.11)$$

$C_1$  und  $C_2$  sind Fitkonstanten,  $t_{wH,2}$  ist die Zeitkonstante des langsam abklingenden Bereichs. Die Fitkurven sind in der Abb. 4.19 enthalten. Im langsam abklingenden Bereich ( $t \gtrsim 1$  ms) weisen die Fits für 3 und 5 Pa kein merklich unterscheidbares Abklingverhalten auf. Für 7,5 Pa ist das Abklingverhalten schneller und für 10 Pa langsamer als für 3 Pa. Im schnell abklingenden Bereich ( $0 < t \lesssim 1$  ms) kann anhand der Kurven in den Abb. 4.19(b-f) nicht geschlossen werden, dass die Abklingzeit mit steigendem Druck zunimmt.

Im Folgenden werden die unterschiedlichen Abklingzeiten  $t_{wH}$  des schnell abklingenden Bereiches für die untersuchten Plasmabedingungen vorgestellt. In Abb. 4.20 sind die  $t_{wH}$  dargestellt, die mit einem Fit nach Gleichung 4.11 an die Daten aus Abb. 4.19 ermittelt werden. Bei der Druckvariation von  $3,0 \leq p \leq 10,0$  Pa schwankt  $t_{wH}$  zwischen 0,15 und 0,31 ms. Nichtsdestotrotz ist ein ansteigender Trend von  $t_{wH}$  mit steigendem Druck zu erkennen. Die Werte weisen näherungsweise eine lineare Abhängigkeit von  $p$  mit Offset auf. Eine lineare Ausgleichsgerade wird für  $t_{wH}$  ermittelt:

$$t_{wH} = B_{wH} p + A_{wH}, \quad (4.12)$$

wobei  $B_{wH}$  und  $A_{wH}$  die Steigung der Gerade bzw. der Schnittpunkt mit der y-Achse sind. Die Werte sind  $B_{wH} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ s Pa}^{-1}$  und  $A_{wH} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ .

#### 4.1.16 Vergleich der Wandverlustzeiten aus dem Afterglow mit Werten aus dem Plasma

In der Literatur [57, 53, 54, 56, 199, 52] wird  $t_{wH}$  entweder im Afterglow oder im Plasma gemessen, nicht jedoch innerhalb einer Arbeit in beiden Phasen. Daher konnte bei den Afterglow-Messungen argumentiert werden, dass ein eventueller Plasmaeinfluss fehlt und die Afterglow-Messungen somit nicht die Werte der Plasmaphase widerspiegeln [56, 50]. Im Plasma treffen zusätzlich zu den H-Atomen auch energetische Ionen (Energien von ca. 10 eV) auf die Wand auf.

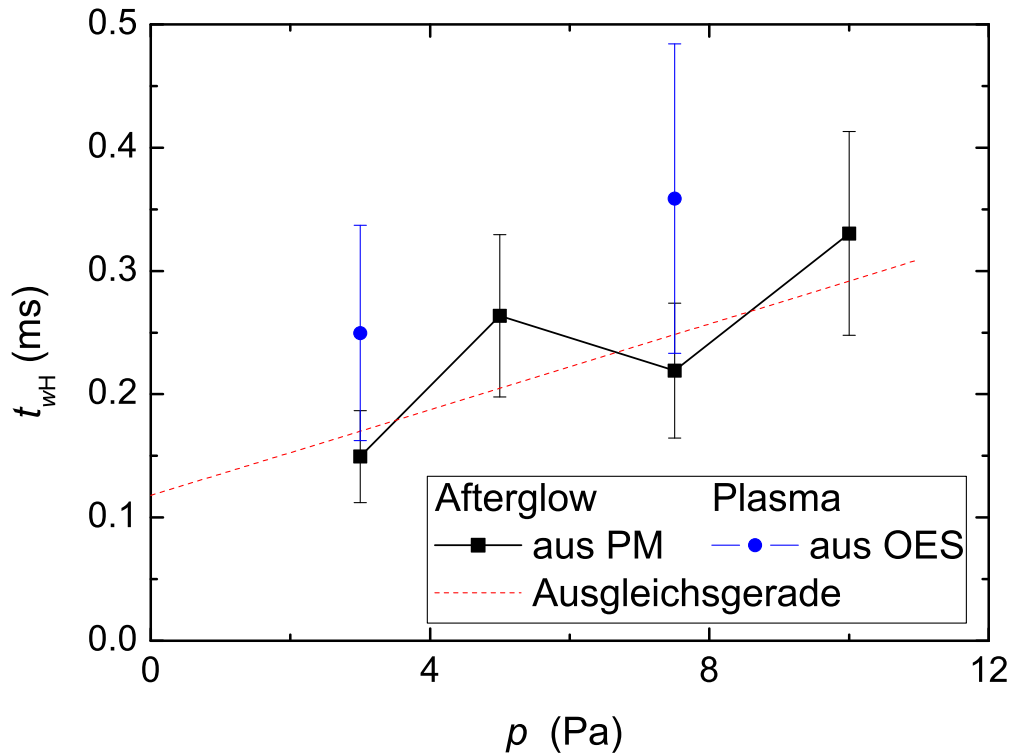


Abbildung 4.20: Wandverlustzeiten  $t_{wH}$  des atomaren Wasserstoffs aus Afterglow-Messungen im  $H_2$ -Plasma mit dem Plasmamonitor für verschiedene Drücke  $p$  (schwarze Vierecke).  $t_{wH}$  wurde aus einem Fit gem. Gleichung 4.11 aus den Daten von Abb. 4.19 bestimmt. Eine Ausgleichsgerade von  $t_{wH}$  als Funktion von  $p$  ist eingezeichnet (gestrichelte, rote Kurve). Weiterhin wurde  $t_{wH}$  aus OES-Messungen während des Plasmabetriebes bestimmt (blaue Kreise).

Die Ionen können die Oberflächenaktivität und somit auch  $\beta_H$  ändern. Im Afterglow hingegen sind die energetischen Ionen innerhalb weniger  $\mu s$  nicht mehr vorhanden. Interessant ist daher der Vergleich von  $t_{wH}$  zwischen der  $P_{off}$ -Phase (Afterglow) und den Werten der  $P_{on}$ -Phase (Plasma). Im  $H_2$ -Plasma werden sowohl ITMS-Messungen zur Bestimmung von  $t_{wH}$  im Afterglow als auch Aktinometriemessungen zur Bestimmung von  $n_H/n_{H_2}$  und somit  $t_{wH}$  im Plasma durchgeführt. Daher können diese beiden Werte verglichen werden.

In diesem Abschnitt werden  $t_{wH}$  der  $P_{off}$ -Phase (Afterglow) mit Werten der  $P_{on}$ -Phase (Plasma) verglichen.  $t_{wH}$  der  $P_{on}$ -Phase wird aus dem gemessenen Dissoziationsgrad ermittelt.  $t_{wH}$  ergibt sich aus Gleichung 4.8 im Gleichgewichtszustand zu:

$$t_{wH} = \frac{n_H}{n_{H_2}} \cdot (2n_e \cdot K_{1,1}(T_e))^{-1}. \quad (4.13)$$

$T_e$  und  $n_e$  werden mit der Langmuir-Sonde experimentell bestimmt. Mit  $T_e$  wird der elektronenstoßinduzierte Ratenkoeffizienten der Dissoziation  $K_{1,1}$  gemäß Tabelle 3.2 berechnet.  $n_H/n_{H_2}$  wird über Aktinometrie ermittelt. Im  $H_2$ -Plasma ist  $H_2$  das Aktinomer. Die Ermittlung von  $n_H/n_{H_2}$  erfolgt aus der  $H_\gamma$ -Linie und der  $H_2$ -Fulcher-Bande, deren Auswertung in Abschnitt 2.4 beschrieben ist. Die Bestimmung von  $t_{wH}$  der  $P_{on}$ -Phase nach Gleichung 4.13 ist mit einem größeren Fehler für  $t_{wH}$  der  $P_{on}$ -Phase als für  $t_{wH}$  der  $P_{off}$ -Phase verbunden, da zum Einen mehrere Messgrößen in Gleichung 4.13 eingehen und zum Anderen Annahmen über die Volumenmitteilung der Eingangsparameter ( $n_e$ ,  $T_e$  und  $n_H/n_{H_2}$ ) gemacht werden müssen.

Im Folgenden wird die Volumenmittelung der Eingangsparameter diskutiert.  $n_e$  und  $T_e$  sind an einem Punkt im Plasmavolumen gemessen: im Plasmazentrum bei  $l = 20$  mm und  $r = 0$  mm (siehe Abschnitt 2.5). Dagegen wird  $n_H/n_{H_2}$  aus der Aktinometrie sichtstrahlgemittelt (Integration über Radius  $r$ , nicht jedoch über Höhe  $l$ ) bestimmt. Ziel ist es ein volumengemittelt  $t_{wH}$  zu erhalten. Dazu müssten  $n_e$  und  $T_e$  über  $r$  und  $l$  sowie  $n_H/n_{H_2}$  über  $l$  integriert werden. Zum Einen können die räumlichen Abhängigkeiten theoretisch ermittelt werden (siehe Singh et al. [50]). Zum Anderen können die räumlichen Abhängigkeiten gemessen werden, wie es in der vorliegenden Arbeit getan wird. Wie Profilmessungen der vorliegenden Arbeit gezeigt haben, ist die Variation von  $n_e$  und  $T_e$  in axialer Richtung sehr gering. Die Variationen von  $n_e$  und  $T_e$  in radialer Richtung ist dagegen deutlich (siehe Abschnitt 4.1.7). Die Werte in Tabelle 4.4 sind an der Position  $r = 0$  gemessen. Für die untersuchten Drücke weist  $n_e(r)$  annähernd ein Kastenprofil auf, wobei für  $0 \leq r \lesssim r_{el}$  die Elektronendichte konstant ist und für größere  $r$  abfällt. Der Mittelwert von  $n_e$  über alle untersuchten  $r$  ( $\langle n_e \rangle_r$ ) liegt etwas unter dem Wert bei  $n_e(r = 0)$ :  $\langle n_e \rangle_r / n_e(r = 0) \approx 0,7$ . Für die untersuchten Drücke weist  $T_e(r)$  ein Maximum bei  $r = r_{el}$  auf. Das Profil von  $T_e(r)$  ist so geformt, dass der Mittelwert von  $T_e$  über  $r$  annähernd  $T_e(r = 0)$  entspricht. Insgesamt ergibt eine volumengemittelte Integration von  $n_e$  und  $T_e$  eine Korrektur der Werte um einen Faktor von circa 0,7.  $n_H/n_{H_2}$  ist nur über  $r$  sichtstrahlgemittelt. Unklar bleibt jedoch die Integration von  $n_H/n_{H_2}$  über  $l$ . Eine Analyse der Diffusionsgleichung zeigt, dass für geringe Drücke das Profil von  $n_H$  über  $l$  nahezu konstant ist.

In Abb. 4.20 sind zu den  $t_{wH}$  der  $P_{off}$ -Phase (Afterglow) aus PM-Messungen die  $t_{wH}$  der  $P_{on}$ -Phase (Plasma) aus OES-Messungen dargestellt. Die Werte aus OES-Messungen liegen etwas über den Werten aus den PM-Messungen. Innerhalb beider Messfehler können diese jedoch nicht unterschieden werden. Es wird daraus geschlossen, dass die Werte im Afterglow mit denen aus dem Plasma übereinstimmen. Afterglow-Messungen spiegeln daher zumindest in der Anfangsphase (schnelles Abklingen in der Abb. 4.19) den Wandverlustprozess der H-Atome im Plasma wider. Dies gibt zum Einen Vertrauen in die Methode,  $t_{wH}$  über Gleichung 4.13 zu bestimmen und zum Anderen zeigt dies, dass die Volumenmittelung in diesem Falle eine untergeordnete Rolle spielt.

Dies stärkt die Annahme, dass energetische (eV-Bereich) Ionen keine entscheidende Rolle bei der Rekombination der H-Atome auf der Oberfläche spielen, da energetische Ionen in der Afterglowphase im Bereich von Millisekunden nicht mehr vorhanden sind.

#### 4.1.17 Diskussion der Wandverlustzeit des atomaren Wasserstoffs

##### Berechnung von $T_H$ und $\beta_H$ aus Afterglow-Daten

Durch die Druckvariation in einem reinen  $H_2$ -Plasma wurde experimentell die Druckabhängigkeit von  $t_{wH}$  aufgezeigt (siehe Abschnitt 4.1.15 und Abb. 4.20). Aus der Druckvariation werden die Temperatur  $T_H$  sowie die Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit  $\beta_H$  von H auf Edelstahl ermittelt. Dazu werden die Daten der Ausgleichsgerade aus Abb. 4.20 verwendet. Die Ausgleichsgerade beschreibt  $t_{wH}$  als Funktion von  $p$  mit den Parametern  $B_{wH} = 1,7 \cdot 10^{-5}$  s Pa $^{-1}$  und  $A_{wH} = 1,2 \cdot 10^{-4}$  s. Nach dem Modell in Abschnitt 3.6.2 ist  $t_{wH}$  die Summe aus der Diffusionszeit  $t_{DH}$  und der Oberflächenverlustzeit  $t_{sH}$ . Mit Gleichungen 3.16, 3.17 und 3.19 werden  $B_{wH}$  mit  $\Lambda^2/\tilde{D}_H$  und  $A_{wH}$  mit  $t_{sH}$  identifiziert. Aus  $\tilde{D}_H = \Lambda^2/B_{wH}$  wird eine druckunabhängige Diffusionskonstante  $\tilde{D}_H$  von  $69$  m $^2 \cdot$  Pa  $\cdot$  s $^{-1}$  berechnet ( $\Lambda$  nach Gleichung 3.23).

Mit dem Modell aus Abschnitt 3.6.2 kann  $\tilde{D}_H$  beschrieben werden. Wenn man annimmt, dass  $T_H = T_g = 470$  K ist, ergibt sich aus Gleichungen 3.18 und 3.19 ein Wert von  $57$  m $^2 \cdot$  Pa  $\cdot$  s $^{-1}$ . Dieser liegt geringfügig unter  $69$  m $^2 \cdot$  Pa  $\cdot$  s $^{-1}$ . Nach Gleichungen 3.18 und 3.19 ist  $\tilde{D}_H \propto \sqrt{T_H}$ . Es wird daher gefolgert, dass  $T_H \gtrsim T_g = 470$  K ist. Aus Gleichungen 3.18 und 3.19 wird mit dem experimentell gemessenen Wert von  $\tilde{D}_H$  eine Temperatur des atomaren Wasserstoffs von  $T_H = 680$  K berechnet. Mit dem Modell aus Abschnitt 3.6.2 kann  $\beta_H$  berechnet werden. Mit den Gleichungen 3.17 und 3.25 sowie  $t_{sH} = A_{wH} = 1,2 \cdot 10^{-4}$  s folgt unter der Annahme von

$T_H = 680$  K eine Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit von H auf Edelstahl von  $\beta_H = 0,44$ . Diese Werte für  $T_H$  und  $\beta_H$  werden aus Daten ermittelt, die mit einem relativ großen Fehler versehen sind (siehe Abb. 4.20). Weiterhin wird ein Modell verwendet (siehe Abschnitt 3.6.2 und Gleichung 3.25), das von der Geometrie abhängt. Die Plasmakammer weist eine komplexe Geometrie auf (siehe Abb. 3.2). Für  $\Lambda$  und  $V/A$  werden daher Annahmen gemacht, die von der Beschreibung einer Zylindergeometrie abweichen (vergleiche Gleichungen 3.23 und 3.24 mit 3.21 und 3.22). Daher stellen  $T_H$  und  $\beta_H$  nur eine Abschätzung dar.  $\beta_H$  wird mit einem  $T_H$  von 680 K berechnet. Falls  $T_H$  470 K (6000 K) wäre, würde sich  $\beta_H$  auf 0,49 (0,17) ändern.

### Diskussion von $T_H$

Atomarer Wasserstoff wird durch Dissoziation produziert, wobei die entstehenden Atome ungefähr die Hälfte der Dissoziationsenergie erhalten ( $E_{diss} = 4,45$  eV [78]). Diese Energie wird durch Stöße an das Hintergrundgas übertragen. Der Anteil, in dem diese Energie übertragen wird, hängt von der durchschnittlichen Anzahl der Stöße mit den Hintergrundgasspezies und daher vom Hintergrundgasdruck ab. Tatarova et al. [188] ermittelte  $T_H$  in einem  $H_2$ ,  $H_2$ -He und  $H_2$ -Ar Mikrowellenplasma durch Messung der Dopplerverbreiterung der  $H_\alpha$ -Linie mit der Emissionsspektroskopie. Deren Plasmabedingungen waren:  $p = 30$  Pa und Mikrowellenleistung 600 W. Die Temperatur von H betrug abhängig von der Gasmischung Werte zwischen 3000 und 4000 K. Weiterhin wurde die Dopplertemperatur der He-Linie bei 667,8 nm sowie die Rotationstemperatur von  $H_2$  (Fulcher  $V_{00}^{Ful}$ ) ermittelt, welche zwischen 300 und 900 K lag. Das bedeutet, dass für die Plasmabedingungen in Ref. [188]  $T_H$  um einen Faktor von 3 bis 10 höher als die Gastemperatur ist. Der hier ermittelte Wert von  $T_H = 680$  K liegt für die Plasmabedingungen der vorliegenden Arbeit leicht über der Gastemperatur von  $T_H = 470$  K. Der Druck in der vorliegenden Arbeit ist niedriger als derjenige von Ref. [188]. Es würde erwartet werden, dass für niedrigeren Druck  $T_H$  noch höher als einen Faktor 3 bis 10 über  $T_g$  ist. Der hier ermittelte Faktor 1,4 liegt jedoch unter diesen Ergebnissen von Tatarova et al. Es wird darauf hingewiesen, dass das hier ermittelte  $T_H$  nur eine Abschätzung ist. Eine genauere Bestimmung von  $T_H$  würde Messungen mit aufwendigeren Messmethoden erfordern.

### Vergleich von $t_{wH}$ und $\beta_H$ mit der Literatur

Takashima et al. [57] bestimmten in einem kapazitiv gekoppelten  $H_2$ -Plasma  $t_{wH}$  mit VUVAS (Vakuum-Ultraviolet-Absorptionsspektroskopie) im Druckbereich zwischen 1,3 und 27 Pa. Das gemessene  $t_{wH}$  entspricht dem Wandverlust. In Takashima et al. wird beobachtet, dass  $t_{wH}$  proportional zum Druck ist. Es wurde  $t_{wH}$  mit Gleichung 3.16 beschrieben. Sie ermitteln aus den experimentellen Daten  $\tilde{D}_H$  und  $\beta_H$ .  $\tilde{D}_H$  von Takashima et al. ist  $30 \text{ m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ . Dies haben sie mit einem theoretischen Wert für 400 K verglichen, welcher nach der Chapman-Enskog-Theorie mit Lennard-Jones-Potential berechnet wurde [200]. Das berechnete  $\tilde{D}_H$  stimmt mit dem gemessenen Wert überein. Das in der vorliegenden Arbeit experimentell ermittelte  $\tilde{D}_H$  ist höher als das von Takashima et al. Dies spricht dafür, dass die hier ermittelte H-Temperatur höher als  $T_g$  ist.  $\beta_H$  von Takashima et al. ist 0,15 für H auf Edelstahl.

Jolly and Booth [53] studierten ein kapazitiv gekoppeltes  $H_2$ -Plasma mit Wänden aus Aluminium und haben die Abklingzeit im Afterglow mit TALIF (Zwei-Photonen Absorption Laser-induzierte Fluoreszenz) für verschiedene Drücke im Bereich  $27 \leq p \leq 133$  Pa gemessen. Sie beobachten, dass  $t_{wH}$  mit steigendem  $p$  zunimmt. Sie schreiben diesen Anstieg einem Absinken von  $\beta_H$  mit steigendem  $p$  zu. Sie beobachten einen Anstieg von  $n_e$  mit steigendem  $p$  und schließen daraus, dass der Ionenfluss auf die Oberfläche zunimmt. Ihre Interpretation eines mit steigendem Druck sinkenden  $\beta_H$  ist, dass Oberflächenschädigung durch Ionenbombardment dafür verantwortlich ist. Energetische Ionen erzeugen mehr Rekombinationsstellen, sodass die chemische Reaktivität auf der Wand steigt [53]. A priori würde jedoch erwartet werden, dass  $\beta_H$  ein Parameter ist, der nicht vom Gasdruck und von anderen Plasmabedingungen abhängt.

Daher wird dieses Ergebnis vom Autor der vorliegenden Arbeit in Frage gestellt. Weiterhin beobachten sie, dass  $\beta_H$  bei einer Erhöhung der Leistung von 10 auf 50 W um einen Faktor 1,6 ansteigt. Mit steigender Leistung steigt auch der Ionenfluss auf die Wand. Auch hier argumentieren sie, dass der höhere Ionenfluss zu einer höheren chemischen Reaktivität auf der Wand führt.

Tserapi and Miller [56] studierten ein kapazitiv gekoppeltes  $H_2$ -Plasma mit Aluminium-Wänden und haben die Abklingzeit im Afterglow mit TALIF für verschiedene Drücke im Bereich  $13 \lesssim p \lesssim 400$  Pa gemessen. Sie beobachten, dass im Bereich  $13 \lesssim p \lesssim 67$  Pa  $t_{wH}$  konstant ist und im Bereich  $67 \lesssim p \lesssim 400$  Pa  $t_{wH}$  mit steigendem  $p$  zunimmt. Bei 67 Pa tritt also ein Wechsel im Verhalten von  $t_{wH}$  auf. Mit einem Modell, das Diffusions- und Oberflächenverlustzeit berücksichtigt, berechnen sie ein theoretisches  $t_{wH}$ . Qualitativ kann das Modell den Wechsel vom Verhalten von  $t_{wH}$  mit  $p$  beschreiben. Quantitativ kann jedoch die  $t_{wH}$ -Abhängigkeit von  $p$  (d. h. die Stelle des Knicks bei 67 Pa) nicht mit einem konstanten  $\beta_H$  beschrieben werden. Daher wird ein  $\beta_H$  angegeben, das sich mit dem Druck verändert, um die experimentellen Daten zu beschreiben. Ihre Interpretation eines mit dem Druck verändernden  $\beta_H$  ist, dass Oberflächenschädigung durch Ionenbombardment dafür verantwortlich sein könnte. Als weitere Ursache eines mit steigendem Druck sinkenden  $\beta_H$  kann ihrer Meinung nach ein Anstieg von  $T_H$  mit steigendem  $p$  sein. Bei der Berechnung von  $\beta_H$  aus  $t_{wH}$  führt nach Gleichung 3.16 ein höheres  $T_H$  zu einem niedrigerem  $\beta_H$ . Es ist allerdings zu erwarten, dass durch eine Zunahme der Stöße von H an  $H_2$   $T_H$  sinkt. Es wird daher angezweifelt, dass  $T_H$  mit steigendem  $p$  ansteigt, wie in Ref. [56] angenommen wurde.

$\beta_H$  von H auf Edelstahl wurde von verschiedenen Gruppen in der Literatur bestimmt (siehe dazu auch Tabelle 6.5 im Anhang). In der Literatur (Refs. [56, 53, 57, 54]) variiert  $\beta_H$  für Edelstahl im Bereich zwischen 0,03 und 0,20. Das hier ermittelte  $\beta_H = 0,44$  liegt in vergleichbarer Größenordnung, jedoch deutlich über den Literaturwerten. Da in der Literatur  $\beta_H$  für Edelstahl um mehr als einen Faktor 6 (siehe Werte in den Referenzen [56, 54]) variiert und da unterschiedliche Gruppen unterschiedliche Werte beobachten, wird geschlossen, dass die Bestimmung von  $\beta_H$  für Edelstahl Schwierigkeiten aufweist und bis heute noch nicht geklärt ist.

### Vergleich von $n_H/n_{H_2}$ mit der Literatur

In der Arbeit von Kimura and Kasugai [81] betrug der Dissoziationsgrad  $n_H/n_{H_2 P_{off}}$  bei einem Druck von 2,7 Pa, einer absorbierten HF-Leistung von 120 W, einer ähnlichen Kammergeometrie mit Edelstahlwänden und einem Ar-Anteil von 50 % ungefähr 25 % ( $n_{H_2 P_{off}}$  steht für die Wasserstoffgasdichte vor der Plasmazündung) [81]. Dieses  $n_H/n_{H_2 P_{off}}$  unterscheidet sich deutlich von dem hier ermittelten Wert von ca. 1,7 %. Kimura and Kasugai haben daher ein niedrigeres  $\beta_H = 0,02$  als der hier ermittelte Wert verwendet, um mit ihrem Modell ihren experimentell bestimmten Dissoziationsgrad zu erklären. Kimura and Kasugai schließen, dass der wahre Wert von  $\beta_H$  für H auf Edelstahl innerhalb eines Faktor 2-3 von  $\beta_H = 0,02$  liegt [81].

### Diskussion von $t_{wH}^c$ des $H_2$ -Ar-Plasmas bei 1,0 Pa

Für das  $H_2$ -Ar-Plasma bei 1,0 Pa wird der berechnete Dissoziationsgrad  $n_H^c/n_{H_2}$  durch Variation der Wandverlustzeit  $t_{wH}^c$  erhalten, um  $n_H^c/n_{H_2}$  an die gemessenen Werte  $n_H^m/n_{H_2}$  anzupassen (siehe Abschnitt 3.6.2 und Abb. 4.2). Dazu wird im Bereich  $13 \leq f_{Ar} \leq 72$  % ein  $t_{wH}^c$  von durchschnittlich  $0,08 \pm 0,01$  ms verwendet. Für das reine  $H_2$ -Plasma wird  $t_{wH}^c = 0,28$  ms ermittelt.  $n_H^c/n_{H_2}$  wird mit der Elektronentemperatur aus dem Modell  $T_e^c$  berechnet.

Aus den Messungen der Wandverlustzeit  $t_{wH}$  im Afterglow eines reinen  $H_2$ -Plasmas bei verschiedenen Drücken wird eine Ausgleichsgerade (siehe Abb. 4.20) ermittelt. Anhand dieser kann der Wert von  $t_{wH}$  für 1,0 Pa abgelesen werden:  $t_{wH}(1,0 \text{ Pa}) = 0,14$  ms. Dieser Wert liegt über dem gefittetem  $t_{wH}^c$ , das aus dem Modell für das  $H_2$ -Ar-Plasma bei 1,0 Pa aus dem Bereich  $13 \leq f_{Ar} \leq 72$  % stammt. Der Grund, warum das gefittete  $t_{wH}^c$  so niedrig liegt, ist, dass

die dazu verwendete Elektronentemperatur das berechnete  $T_e^c$  ist und über dem gemessenen Wert  $T_e^m$  liegt (siehe Abb. 4.5). Nach Gleichung 4.13 wirkt sich die Elektronentemperatur auf den Ratenkoeffizienten für die Dissoziation und somit auf die Berechnung von  $t_{wH}^c$  aus. Für die Berechnung von  $t_{wH}^c$  mit der gemessenen Elektronentemperatur  $T_e^m$  würde ein  $t_{wH}^c$  von durchschnittlich 0,16 ms erhalten werden. Dies liegt nahe dem Wert, der sich aus der Ausgleichsgeraden aus Abb. 4.20 ergibt. Aus der Übereinstimmung von den Afterglow-Messungen und dem  $t_{wH}^c$ , das mit  $T_e^m$  ermittelt wird, wird geschlossen, dass für das untersuchte H<sub>2</sub>-Ar-Plasma bei 1,0 Pa die selben Werte für  $\beta_H$  und  $T_H$  wie im reinen H<sub>2</sub>-Plasma aus Abschnitt 4.1.15 gelten.

Im H<sub>2</sub>-Ar-Plasma bei 1,0 Pa wird ein unterschiedliches  $t_{wH}^c$  für verschiedene  $f_{Ar}$  beobachtet: für  $f_{Ar} = 0\%$  ist  $t_{wH}^c = 0,28$  ms und für  $13 \leq f_{Ar} \leq 72\%$  ist  $t_{wH}^c = 0,08$  ms. Für einen Druck von 1,0 Pa ist  $t_{wH} \approx t_{sH}$ .  $t_{sH}$  besteht aus den Größen  $T_H$  und  $\beta_H$  (siehe Gleichungen 3.16 und 3.25). Der einzige auffällige Unterschied in den Plasmaparametern zwischen  $f_{Ar} = 0\%$  und  $13 \leq f_{Ar} \leq 72\%$  ist, dass  $n_e$  von  $f_{Ar} = 0\%$  auf  $f_{Ar} = 13\%$  um einen Faktor 2 ansteigt und für  $13 \leq f_{Ar} \leq 72\%$   $n_e$  nahezu konstant ist. Messungen an einem H<sub>2</sub>-Ar- sowie an einem N<sub>2</sub>-Plasma, bei denen die Elektronendichte variiert, weisen ebenfalls eine Abnahme des gemessenen  $t_{wH}$  mit zunehmendem  $n_e$  auf (siehe Abschnitte 6.6 und 6.7).

Eigentlich würde erwartet werden, dass sich  $T_H$  und  $\beta_H$  und somit auch  $t_{wH}$  mit sich verändernder Elektronendichte bei einem festen, niedrigen Druck nicht merklich verändern. Eine Abnahme von  $t_{wH}$  mit zunehmendem  $n_e$  kann nur spekulativ gedeutet werden. Es könnte sein, dass mit einer Erhöhung von  $n_e$  eine Erhöhung von  $\beta_H$  verbunden ist. Wenn  $n_e$  ansteigt, steigt auch  $n_i$  und somit der Ionenfluss auf die Oberfläche. Der höhere Ionenfluss könnte zu einem Ansteigen von  $\beta_H$  führen, da mehr Ionen mehr freie Adsorptionsstellen an der Oberfläche schaffen würden. Dies wäre im Sinne der Interpretation von Jolly and Booth [53].

Eine andere Erklärungsmöglichkeit des Anstiegs von  $\beta_H$  mit  $n_e$  ist, dass durch die erhöhte Dissoziation ( $n_H \propto n_e$  - siehe Gleichung 4.13) die Gastemperatur und letztendlich auch  $T_H$  ansteigt. Wie in Abschnitt 4.1.2 gezeigt ist, ist die Dissoziation der wichtigste Heizmechanismus (zumindest für kleine  $f_{Ar}$ ). Ein Ansteigen von  $T_H$  führt zu einer erhöhten Geschwindigkeit der H-Atome und somit auch zu einem Anstieg von  $t_{wH}$ .

Eine dritte Erklärungsmöglichkeit zieht die Elektrodentemperatur als Ursache in Betracht. Durch den Anstieg der Elektronendichte wird der Ionenfluss auf die Oberfläche erhöht. Damit steigt der Energieeintrag auf die Oberfläche. Die Elektrode erwärmt sich. Eine höhere Elektrodentemperatur kann die Rekombination von H auf der Oberfläche begünstigen, was zu einem Anstieg von  $\beta_H$  führt (siehe auch Ref. [55]).

### Interpretation der Messungen mit unterschiedlichen Wandmaterialien

In Abschnitt 4.1.14 wird gezeigt, dass sich die gemessene Linienintensität  $N_{H\beta}^m$  für verschiedene Wandmaterialien ändert,  $n_e$ ,  $T_e$  und  $T_g$  aber nicht signifikant voneinander abweichen. Da nach dem Koronamodell  $N_{H\beta}^m \propto n_H$  (siehe Gleichung 2.20) ist, wird die Änderung von  $N_{H\beta}^m$  einer Änderung von  $n_H$  zugeschrieben. Nach Gleichung 4.13 ist  $n_H$  eine Funktion von  $n_e$ ,  $T_e$  und  $t_{wH}$ . Da  $n_e$  und  $T_e$  nicht signifikant voneinander abweichen, wird die Änderung von  $n_H$  einer Änderung von  $t_{wH}$  zugeschrieben.  $t_{wH}$  ist die Summe aus  $t_{DH}$  und  $t_{sH}$ .  $t_{sH}$  ist eine Funktion der Plasmakammergeometrie, der H-Atomtemperatur und von  $\beta_H$ . Da  $\beta_H$  die einzige Größe in der Gleichung 3.25 ist, die vom Wandmaterial abhängt, kann somit der Einfluss des Wandmaterials auf  $t_{wH}$  nachgewiesen werden. Da sich  $t_{wH} = t_{DH} + t_{sH}$  deutlich mit dem Wandmaterial ändert und  $t_{DH}$  unabhängig vom Wandmaterial ist, wird gefolgert, dass die Oberflächenverlustzeit  $t_{sH}$  einen erheblichen Anteil an  $t_{wH}$  besitzt. Die Näherung  $t_{wH} \approx t_{sH}$  ist mit den Afterglow-Messungen bei einer Approximation auf  $p = 1,5$  Pa konsistent (siehe dazu Fit von Abb. 4.20). Die Ausgleichsgerade aus Abb. 4.20 zeigt, dass bei einem Druck von 1,5 Pa  $t_{wH}$  nahe am y-Achsen Schnittpunkt und somit an  $t_{sH}$  liegt. Die Diffusionszeit  $t_{DH}$  ist bei diesem Druck vernachlässigbar. Der Anteil von  $t_{DH}$  an  $t_{wH}$  beträgt bei 1,5 Pa ca. 18 %.



Aus den Dissoziationsgraden der Messungen mit verschiedenen Wandmaterialien im H<sub>2</sub>-Ar-Plasma bei 1,5 Pa wird  $\beta_H$  abgeleitet. Bisher wurde nur ein  $\beta_H$  für H auf Edelstahl angegeben. Dies ist jedoch nun auch für weitere Materialien möglich. Dazu wird über Gleichung 4.13 die Wandverlustzeit  $t_{wH}$  aus dem Dissoziationsgrad von Abb. 4.18 und mit  $n_e$  und  $T_e$  aus Langmuir-Sondenmessungen aus Tabelle 4.3 bestimmt. Das Ergebnis ist:

$t_{wH} = 0,11$  ms für Edelstahl und Kupfer,

$t_{wH} = 0,26$  ms für Wolfram und Macor,

$t_{wH} = 0,71$  ms für Aluminium.

Da  $t_{wH} \approx t_{sH}$  in erster Näherung proportional zum Kehrwert von  $\beta_H$  ist (siehe Gleichungen 3.16 bzw. 3.25), kann somit aus den Verhältnissen der Oberflächenverlustzeit ein Verhältnis für  $\beta_H$  angegeben werden:

$$t_{sH}^{Material A} / t_{sH}^{Material B} \approx \beta_H^{Material B} / \beta_H^{Material A}. \quad (4.14)$$

Aufgrund der Schwierigkeit der absoluten Bestimmung von  $\beta_H$  werden als Ergebnis der Wandmaterialienvariation Verhältnisse von  $\beta_H$  angegeben:

$$\beta_H^{Kupfer} \approx \beta_H^{Edelstahl}, \quad (4.15)$$

$$\beta_H^{Wolfram} \approx \beta_H^{Macor} \approx 0,45 \cdot \beta_H^{Edelstahl}, \quad (4.16)$$

$$\beta_H^{Aluminium} \approx 0,17 \cdot \beta_H^{Edelstahl}. \quad (4.17)$$

### Interpretation der Summe aus zwei Exponentialfunktionen zur Beschreibung der H-Signale im Afterglow.

Das Verhalten, dass mehrere Abklingzeiten von H im Afterglow eines H<sub>2</sub>-Plasmas auftreten, wurde auch von Rousseau et al. [175] und Lamara et al. [201] beobachtet, nicht jedoch von Takashima et al. [57] sowie Jolly and Booth [53].

Rousseau et al. [175] haben die H-Atomdichte spektroskopisch ermittelt. Sie studierten ein H<sub>2</sub>-Plasma mit einer Quarzwand bei Drücken zwischen 133 und 667 Pa. Die Abklingkurve im Afterglow besteht aus einem schnell abfallenden Teil mit  $t_{wH}$  zu Beginn von  $P_{off}$  und einem langsam abfallenden Teil mit  $t_{wH,2}$  für weiter fortgeschrittene Zeiten. Dieser Effekt wurde bei Rousseau et al. damit erklärt, dass für die Anfangsphase ( $t_{wH}$ ) das Plasma (d.h. der Ionenfluss) wesentlich die Rekombination an der Wand beeinflusst. Für weiter fortgeschrittene Zeiten im Afterglow ( $t_{wH,2}$ ) jedoch gäbe es nach Rousseau diesen Einfluss vom Plasma nicht mehr [175].

Lamara et al. [201] haben die H-Atomdichte spektroskopisch aus Laser-induzierter Fluoreszenz-Spektroskopie (LIF) ermittelt. Sie studierten ein H<sub>2</sub>-Plasma mit Edelstahlwand bei einem Druck von 16 kPa. Sie beobachten zwei unterschiedliche Abklingzeiten. Bei Lamara et al. [201] wird die Existenz von zwei unterschiedlichen Abklingzeiten damit erklärt, dass die Geschwindigkeit der H-Atome im Afterglow abnimmt. Lamara et al. haben dazu neben der H-Atomdichte auch die H-Atom-Temperatur aus der Dopplerverbreiterung der H- $\alpha$ -Linie im Afterglow mit LIF zeitaufgelöst bestimmt. Sie beobachten in dem untersuchten MW-Plasma bei 16 kPa ein  $T_H$ , das von 2800 K bei Ausschalten der Leistung auf 750 K nach 11 ms abnimmt.

Aufgrund der Datenlage ist eine eindeutige Erklärung für  $t_{wH,2} \neq t_{wH}$  in der vorliegenden Arbeit nicht möglich. Es könnte an der Abnahme von  $T_H(t)$  im Afterglow liegen, wie Lamara et al. [201] gezeigt haben. Um dies experimentell zu bestätigen, wären zeitaufgelöste Messungen von  $T_H(t)$  notwendig.

	Input	Output
Hintergrundgasspezies $j$	$p, T_g, f_{H_2}, f_{N_2}, f_{Ar}, f_{NH_3}$	
Radikalteilchenspezies $rad$	$n_H, t_{wN}, t_{wNH}, t_{wNH_2}$	$t_{wH}$ (daraus $\beta_H$ ), $n_N, n_{NH}, n_{NH_2}$
Elektronen $e$	$n_e$	$T_e$
Ionenspezies $i$		$n_{H^+}, n_{H_2^+}, n_{H_3^+}, n_{Ar^+}, n_{ArH^+}, n_{N^+},$ $n_{NH^+}, n_{NH_2^+}, n_{NH_3^+}, n_{NH_4^+}, n_{N_2^+}, n_{N_2H^+}$

Tabelle 4.5: Überblick über die Modelleingangs- (Input) und Modellausgabeparameter (Output) des H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasmas nach Spezies geordnet. Die Hintergrundgasanteile  $f_j$  wurden während der Leistungs-An-Phase gemessen.

## 4.2 Charakterisierung des H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasmas

In diesem Abschnitt wird eine umfangreiche Untersuchung eines induktiv gekoppelten H<sub>2</sub>-Ar-Plasmas bei 1,5 Pa durchgeführt. Es werden Ergebnisse der Dichten der stabilen Gasspezies, der Wandverlustzeiten  $t_{wrad}$  und Dichten  $n_{rad}$  der Radikalteilchen, der Gastemperatur  $T_g$ , der Elektronentemperatur  $T_e$ , der Elektronendichte  $n_e$  und der Ionendichten  $n_i$  präsentiert. Die Ionendichten und  $T_e$  werden mit Modellergebnissen verglichen. Die Ionenchemie wird vorgestellt. Abschließend wird eine Diskussion über die ermittelten Ionendichten geführt.

### 4.2.1 Vorbetrachtungen

In der vorliegenden Arbeit wird ein H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Niedertemperaturplasma mit dem Mischungsverhältnis 89:10:1 untersucht. Interessant ist die Zumischung von N<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>-Ar, da zum Einen durch das Plasma NH<sub>3</sub> entsteht und zum Anderen die Ionenplasmachemie deutlich komplexer als im H<sub>2</sub>- oder H<sub>2</sub>-Ar-Plasma ist. Es wird ein Scan des N<sub>2</sub>-Anteils  $f_{N_2}$  untersucht. Der Gesamtdruck von 1,5 Pa wird konstant gehalten, während  $f_{N_2}$  erhöht und  $f_{H_2}$  reduziert wird. Es wird eine konstante HF-Leistung von 200 W für alle N<sub>2</sub>-Anteile des H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasmas verwendet. Es wird die selbe Mess- und Auswertemethodik wie im H<sub>2</sub>-Ar-Plasma angewandt.

Die Modellberechnungen werden exakt für die selben Plasmabedingungen des Experimentes gemacht. In Tabelle 4.5 sind zur Übersicht die Modelleingangs- und Ausgabeparameter für das H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma dargestellt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messung und an geeigneter Stelle die Ergebnisse des Modells gezeigt und diskutiert.

Das H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma setzt sich aus vier stabilen Gasspezies zusammen: H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar und NH<sub>3</sub>. NH<sub>3</sub> wird durch das Plasma erzeugt (siehe hierzu Abschnitt 4.2.2). Da dies eine komplexe Gasmischung ist, die auf eine noch komplexere Ionenchemie hinausläuft, sind zusätzlich im Anhang (siehe Abschnitte 6.6 und 6.7) Ergebnisse der Speziesdichten von Plasmen bei 1,5 Pa mit einfacheren Gasmischungen gezeigt: das H<sub>2</sub>-Ar-Plasma (Abschnitt 6.6) mit einer Variation von  $f_{H_2}$  und das N<sub>2</sub>-Ar-Plasma (Abschnitt 6.7) mit einer Variation von  $f_{N_2}$ .

### 4.2.2 Hintergrundgasdichten

#### Beobachtete Hintergrundgasdichten

Es wird eine  $f_{N_2}$ -Variation des H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasmas durchgeführt. Dafür werden folgende Parameter gewählt. Bei einer festen Butterflystellung von 40,9 % betragen die benötigten maximalen Gasflüsse für H<sub>2</sub>  $\Phi_{max,H_2} = 79,5$  sccm und für N<sub>2</sub>  $\Phi_{max,N_2} = 20$  sccm. Für Ar wird ein konstanter Gasfluss von  $\Phi_{max,Ar} = 0,5$  sccm für alle Messungen eingestellt. Der Arbeitsdruck beträgt vor der Plasmazündung  $p = 1,5$  Pa und ist für alle Messungen im  $P_{off}$ -Zustand konstant. Für

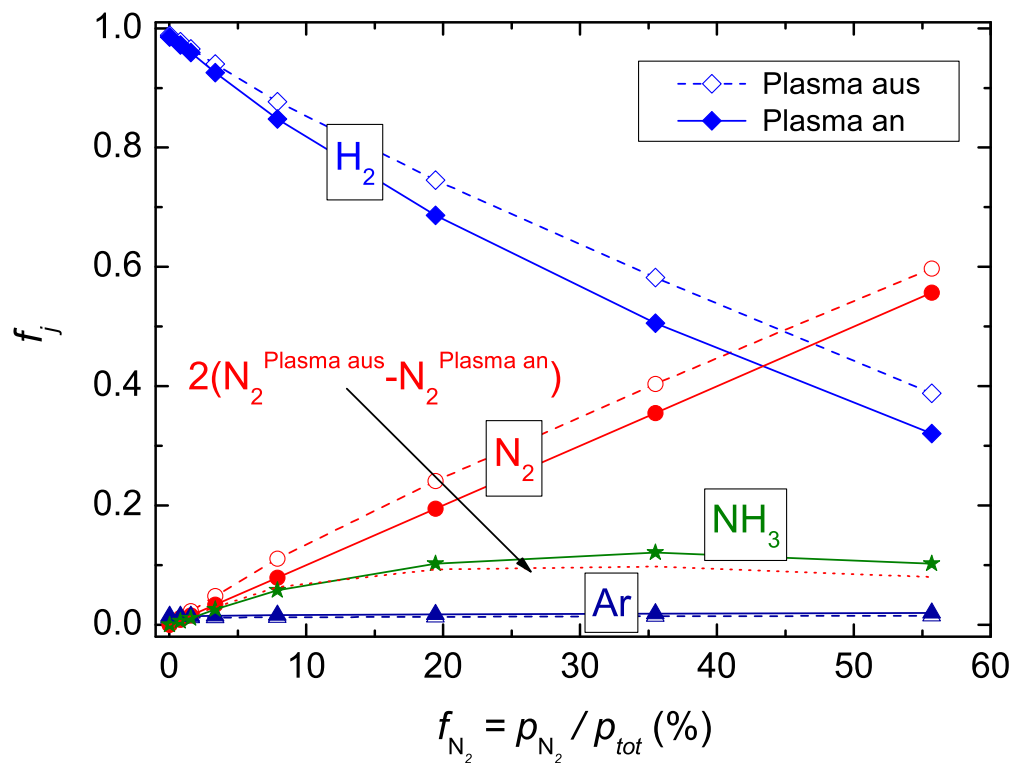


Abbildung 4.21: Die mit dem MBMS gemessenen Partialdrücke von  $H_2$ ,  $N_2$ , Ar und  $NH_3$  als Funktion von  $f_{N_2}$  (Plasma an) in einem  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W während des Plasma-aus- (offene Symbole) und des Plasma-an-Zustandes (ausgefüllte Symbole). Zusätzlich ist die zweifache Differenz der  $N_2$ -Dichte zwischen dem Plasma-aus- und dem Plasma-an-Zustand als gepunktete Kurve eingezeichnet.

verschiedene Gasmischungen wird  $\Phi_{N_2}$  von 0 auf 20 sccm erhöht, während  $\Phi_{H_2}$  von 79,5 auf 24 sccm gesenkt wird.

Für  $N_2$ -Anteile  $f_{N_2} > 5 \%$  fällt bei Plasmazündung der eingestellte Gesamtdruck  $p = 1,5$  Pa um maximal 4 % ab. Für geringere  $N_2$ -Anteile bleibt  $p$  bei Plasmazündung innerhalb der Messgenauigkeit von  $\pm 2 \%$  während des Plasmabetriebes konstant.

Die Partialdrücke  $f_j$  werden mit dem MBMS vor und während des Plasmabetriebes bestimmt (siehe Abschnitt 2.2) und sind in Abb. 4.21 dargestellt.  $f_j$  ist über  $f_{N_2} (P_{on})$  aufgetragen.  $f_{N_2} (P_{on})$  variiert von 0 bis  $f_{N_2} = 56 \%$ . Die dazwischenliegenden Werte von  $f_{N_2}$  betragen 0,8, 1,6, 3,4, 7,9, 20 und 36 %.

Im Nicht-Plasmabetrieb  $P_{off}$  sinkt der  $H_2$ -Anteil am Gesamtdruck  $f_{H_2}(P_{off})$  monoton mit steigendem  $f_{N_2}$ , während dafür  $f_{N_2}(P_{off})$  ansteigt. Trotz konstanter Gaszufuhr steigt  $f_{Ar}(P_{off})$  geringfügig von 1,2 % ( $f_{N_2} = 0 \%$ ) auf 1,5 % ( $f_{N_2} = 56 \%$ ) an, was der Änderung des Pumpverhalten durch Änderung des Gasgemischs (von  $j = H_2$  mit Masse  $M = 2$  amu zu  $N_2$  mit 28 amu) zugeschrieben wird (siehe Abschnitt 2.2). Wenn ein Gas mit Teilchen hoher Masse in einem Gas mit Teilchen geringer Masse gemischt ist, beschleunigen die leichten, schnellen die schweren Teilchen, sodass das Gas der schweren Teilchen besser abgepumpt wird [118].

Im Plasmabetrieb  $P_{on}$  kommt neben den drei eingelassenen Spezies  $H_2$ ,  $N_2$  und Ar die vierte Spezies Ammoniak  $NH_3$  hinzu.  $f_{NH_3}$  hat einen höheren Anteil als Ar, aber einen niedrigeren Anteil als  $N_2$ .  $f_{NH_3}$  weist ein Maximum bei  $f_{N_2} = 36 \%$  von 12,1 % an  $p$  auf. Das  $f_{H_2}$ -Verhältnis

zwischen  $P_{on}$  und  $P_{off}$  sinkt mit steigendem  $f_{N_2}$  von  $f_{H_2}/f_{H_2}(P_{off}) = 1$  auf 0,83. Das  $f_{N_2}$ -Verhältnis zwischen  $P_{on}$  und  $P_{off}$  befindet sich zwischen  $f_{N_2}/f_{N_2}(P_{off}) = 0,68$  und 0,93. Es wird die Stickstoffbilanz betrachtet: die Stickstoffatome, welche als  $NH_3$  auftreten, entsprechen dem Doppelten der Differenz der  $N_2$ -Dichte zwischen dem Plasma-aus- und dem Plasma-an-Zustand. Diese Differenz von  $2 \cdot (f_{N_2}(P_{off}) - f_{N_2})$  ist in Abb. 4.21 eingezeichnet und verläuft annähernd identisch mit  $f_{NH_3}$ . Diese Übereinstimmung verdeutlicht, dass der fehlende Stickstoff während  $P_{on}$  in  $NH_3$  gebunden ist. Somit kann experimentell bestätigt werden, dass die Stickstoffbilanz ausgeglichen ist.

### Produktion von $NH_3$

Der Mechanismus, der in der Literatur zur Produktion von Ammoniak anerkannt wird, beruht auf der dissoziativen Adsorption von  $N_2$  und  $H_2$ , gefolgt von schrittweiser Rekombination von adsorbiertem atomarem Stickstoff  $N(s)$  und Wasserstoff  $H(s)$  zu  $NH_3$  auf einer Katalysatoroberfläche mit  $NH(s)$  und  $NH_2(s)$  als Zwischenreaktionsprodukte [91, 202, 203]. Der ratenlimitierende Schritt der Ammoniaksynthese ist die dissoziative Adsorption von  $N_2$ -Molekülen auf der Katalysatoroberfläche, da die Dissoziationsenergie von 9,6 eV (siehe Tabelle 2.3) sehr hoch ist [91, 202, 203]. Die dissoziative Adsorption von  $N_2$ -Molekülen auf der Katalysatoroberfläche kann jedoch durch das Plasma entfallen, da  $N_2$  im Plasma dissoziiert und somit Stickstoff als Atom auf die Katalysatoroberfläche (= Wand um das Plasma) gelangt [16]. Im Folgenden werden die Reaktionen, die letztendlich zur  $NH_3$ -Produktion an der Wand um das Plasma führen, qualitativ vorgestellt. In einem reinen  $X_2$ -Plasma ( $X = H$  oder  $N$ ) rekombinieren die  $X$ -Atome entweder über den Langmuir-Hinshelwood-Prozess (LH):



((s) - adsorbierte Teilchen) oder über den Eley-Rideal-Prozess (ER):



an der Wand (siehe Abschnitt 3.6.2). Im Mischplasma  $H_2$ - $N_2$  können zusätzlich zu den Reaktionen 4.18 und 4.19 noch folgende Reaktionen auftreten [16, 98]:

- Produktion von adsorbiertem  $NH(s)$



- Produktion von adsorbiertem  $NH_2(s)$



- Produktion von gasförmigem  $NH_3$



Zusätzlich wird auch adsorbierter Ammoniak  $NH_3(s)$  erzeugt, welcher jedoch in den Modellen von Referenzen [16, 98] nicht berücksichtigt wurde. Für die Reaktionen 4.20-4.25 sind hier nur die ER-Prozesse angegeben. Diese Reaktionen können auch durch einen LH-Prozess erzeugt werden.

Eine quantitative Beschreibung der  $\text{NH}_3$ -Produktion anhand der folgenden Reaktionen wird in der vorliegenden Arbeit nicht verfolgt, da in dem Modell mehrere unbekannte Parameter eingehen. Zum Beispiel ist unklar, in welchem Maß im  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$ -Gemisch H als  $\text{H}_2$  (Reaktionen 4.18 und 4.19) und H als  $\text{NH}_3$  (Reaktionen 4.20 - 4.26) von der Wand zurückkommt.

Der gemessene  $\text{NH}_3$ -Anteil an  $p$  liegt für  $10 \leq f_{\text{N}_2} \leq 60$  % bei ungefähr 10 %. Dieser hohe  $\text{NH}_3$ -Anteil kann nur durch die Produktion von  $\text{NH}_3$  an der Oberfläche erklärt werden. Mit dem Modell aus Abschnitt 3 wird versucht die  $\text{NH}_3$ -Dichte zu berechnen. Es wird eine Rechnung durchgeführt, in der nur Volumenreaktionen zur Erzeugung von  $\text{NH}_3$  eingehen und der Anfangswert der  $\text{NH}_3$ -Dichte auf 0 gesetzt wird.  $\text{NH}_3$  wird in dieser Rechnung nur über Volumenreaktionen erzeugt. Das Ergebnis der Rechnung ist, dass die berechnete  $\text{NH}_3$ -Dichte im gesamten  $f_{\text{N}_2}$ -Bereich 4 Größenordnungen unter der gemessenen  $\text{NH}_3$ -Dichte aus Abb. 4.21 liegt. Somit ist gezeigt, dass Volumenreaktionen bei der Produktion von  $\text{NH}_3$  nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen.  $\text{NH}_3$  muss daher an der Wand durch die oben genannten Oberflächenreaktionen erzeugt werden. In das verwendete Modell geht im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit die  $\text{NH}_3$ -Dichte als Eingangsparameter ein, da das verwendete Modell keine Oberflächenreaktionen zur Erzeugung von  $\text{NH}_3$  berücksichtigt.

#### Weitere Messungen

Das Maximum von  $f_{\text{NH}_3}$  bei  $f_{\text{N}_2} = 36$  % sowie der Kurvenverlauf von  $f_{\text{NH}_3}$  mit  $f_{\text{N}_2}$  werden auch bei einem  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$ -Ar-Plasma bei 3,0 Pa sowie bei einem  $\text{D}_2$ - $\text{N}_2$ -Ar-Plasma bei 1,5 Pa bei sonst gleichen Plasmabedingungen beobachtet. Die Produktion von  $\text{NH}_3$  scheint daher nahezu unabhängig von einer Druckerhöhung um den Faktor 2 sowie von einem Austausch von  $\text{H}_2$  mit  $\text{D}_2$  zu sein. D.h. bei einem festen  $\text{N}_2$ -Anteil (von z.B.  $f_{\text{N}_2} = 3,4$  %) verändert sich  $f_{\text{NH}_3}$  für diese Plasmabedingungen ( $p = 1,5$  oder 3,0 Pa,  $\text{H}_2$  oder  $\text{D}_2$ ) nicht. Lediglich bei einer Leistungsvariation bei  $f_{\text{N}_2} = 3,4$  % von 100 auf 600 W wird eine Erhöhung von  $f_{\text{NH}_3}$  beobachtet. Von 100 auf 300 W steigt  $f_{\text{NH}_3}$  von 1,7 auf 3,1 %. Von 300 auf 600 W steigt  $f_{\text{NH}_3}$  von 3,1 auf 3,9 %. Im Gegensatz dazu steigt  $n_e$  linear mit  $P_{rf}$  zwischen 100 und 600 W von  $2,8 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$  auf  $3,2 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ . Der gemessene Wasserstoff-Dissoziationsgrad  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  steigt ebenfalls linear mit  $P_{rf}$  zwischen 100 und 600 W von 0,0023 auf 0,024. Wie in Abschnitt 4.1.3 gezeigt, ist  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  proportional zu  $n_e$ . Da bei der HF-Leistungsvariation nur  $n_e$  und sonst kein weiterer Plasmaparameter merklich variiert, kann der Zusammenhang zwischen  $n_e$  und  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  an dieser Stelle gut beobachtet werden.

#### Diskussion der beobachteten $\text{NH}_3$ -Produktion

Die Annahme ist, dass neben  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  auch  $n_{\text{N}}/n_{\text{N}_2}$  steigt. Es würde mit dem oben aufgeführten Reaktionsmodell zur Produktion von  $\text{NH}_3$  an den Wänden der Plasmakammer erwartet werden, dass mit dem linearen Anstieg der H- und N-Dichte mit  $P_{rf}$  auch die  $\text{NH}_3$ -Dichte linear steigt. Es wird bei der Leistungsvariation kein linearer Zusammenhang zwischen  $n_{\text{NH}_3}$  und  $P_{rf}$  beobachtet. Eine Möglichkeit könnte sein, dass die Wände schon gesättigt sind und eine Erhöhung des H- und N-Flusses auf die Wand zu keiner Erhöhung der  $\text{NH}_3$ -Produktion mehr führt.

### 4.2.3 Gastemperatur

Die Rotationstemperatur des  $\text{H}_2$ - ( $T_{rot}^{\text{H}_2}$ ) und des  $\text{N}_2$ -Moleküls ( $T_{rot}^{\text{N}_2}$ ) sind in Abb. 4.22 dargestellt. Die Werte für  $T_{rot}^{\text{H}_2}$  werden aus den Rotationslinien  $Q_1 - Q_3$  der Schwingungsbande  $V_{22}^{\text{Ful}}$  (siehe Abschnitt 2.3.1) abgeleitet.  $T_{rot}^{\text{H}_2}$  beträgt im  $\text{H}_2$ -Ar-Plasma 410 K ( $f_{\text{N}_2} = 0$  %) und steigt mit steigendem  $f_{\text{N}_2}$  auf 490 K ( $f_{\text{N}_2} = 56$  %) an. Da der Fehler von  $T_{rot}^{\text{H}_2}$  50 K beträgt (siehe Abschnitt 4.1.2), liegt dieser Anstieg von  $(410 \pm 50)$  K auf  $(490 \pm 50)$  K innerhalb des Fehlers und ist somit nicht signifikant. Der Mittelwert über die untersuchten  $f_{\text{N}_2}$  beträgt 460 K, wobei über alle 8 Werte der untersuchten  $\text{N}_2$ -Anteile gemittelt wird. Dieser Wert (460 K) wird im Folgenden als Gastemperatur für das hier betrachtete  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$ -Ar-Plasma bei 1,5 Pa und 200 W verwendet.

In Abb. 4.22 ist auch die Rotationstemperatur des  $\text{N}_2$ -Moleküls dargestellt, um  $T_{rot}^{\text{N}_2}$  mit  $T_{rot}^{\text{H}_2}$  zu vergleichen. Die Werte für  $T_{rot}^{\text{N}_2}$  werden aus der Schwingungsbande des  $V_{02}^{\text{SPS}}$  (siehe

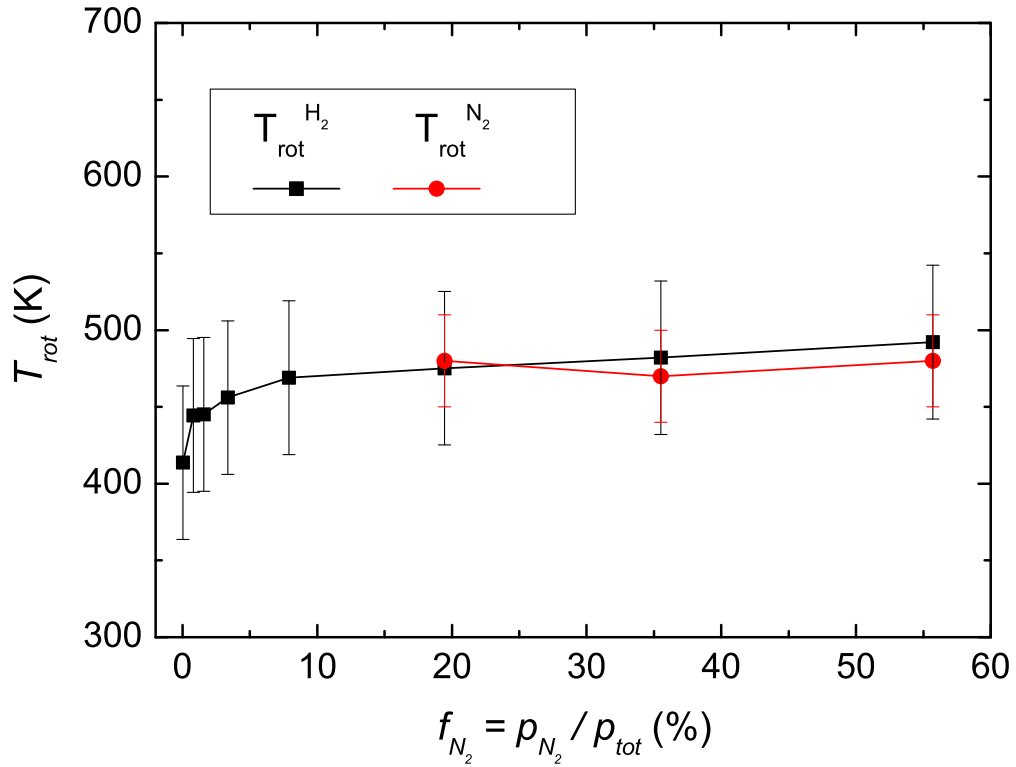


Abbildung 4.22: Die Rotationstemperaturen des  $H_2$ - ( $T_{rot}^{H_2}$ ) und des  $N_2$ -Moleküls ( $T_{rot}^{N_2}$ ) als Funktion des  $N_2$ -Anteils  $f_{N_2}$  bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W im  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma.  $T_{rot}^{H_2}$  wurde aus den Rotationslinien  $Q_1 - Q_3$  der Schwingungsbande  $V_{22}^{Ful}$  und  $T_{rot}^{N_2}$  aus der Schwingungsbande des  $V_{02}^{SPS}$  ermittelt. Für die Schwingungsbande  $V_{02}^{SPS}$  wurde die Intensität mit einem Modell berechnet und durch eine  $\chi^2$ -Minimierung unter Variation von  $T_{rot}^{N_2}$  und der Linienbreite  $w$  an die gemessene Intensität angepasst (siehe Abschnitt 2.3.3).  $w$  beträgt 0,16 nm.

Abschnitt 2.3.2) abgeleitet. Dabei wird die Intensität der Schwingungsbande  $V_{02}^{SPS}$  mit einem Modell berechnet und durch eine  $\chi^2$ -Minimierung unter Variation von  $T_{rot}^{N_2}$  (und der Linienbreite  $w$ ) an die gemessene Intensität angepasst (siehe Abschnitt 2.3.3). Das somit ermittelte  $T_{rot}^{N_2}$  ist in Abb. 4.22 dargestellt. Wie in Abschnitt 2.3.3 erklärt wurde, wird  $T_{rot}^{N_2}$  nur für  $f_{N_2} \geq 20\%$  bestimmt.  $T_{rot}^{N_2}$  beträgt im Bereich von  $20 \leq f_{N_2} \leq 56\% \approx 480$  K. In diesem Bereich ist somit  $T_{rot}^{N_2}$  innerhalb der Messgenauigkeit identisch mit  $T_{rot}^{H_2}$ .

Wie in Abschnitt 2.3.1 angenommen und in Ref. [121] gezeigt wurde, entspricht  $T_{rot}^{N_2}(V_{02}^{SPS})$  der Gastemperatur und es wurde  $T_{rot}^{N_2}(V_{02}^{SPS}) = T_{rot}^{H_2}(V_{22}^{Ful})$  gesetzt. Mit den hier erhaltenen Ergebnissen im  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma bei 1,5 Pa kann diese in Abschnitt 2.3.1 gemachte Annahme bzw. die Beobachtung von Fantz [121] bestätigt werden.

Die Rotationstemperatur des  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasmas liegt etwas niedriger als im  $H_2$ -Ar-Plasma. Dies liegt wahrscheinlich an den unterschiedlichen HF-Leistungen: im  $H_2$ -Ar-Plasma bei  $f_{Ar} = 0\%$  werden 500 W verwendet, während im  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma bei  $f_{N_2} = 0\%$  und  $f_{Ar} = 1,2\%$  200 W verwendet werden. Eine niedrige Leistung hat bei sonst gleichen Bedingungen ein niedriges  $n_e$  zur Folge. Dies wiederum wirkt sich auf einen niedrigen Dissoziationsgrad aus. Nach Abschnitt 4.1.2 wird das Gas im  $H_2$ -Plasma vorwiegend durch die Dissoziation geheizt. Ein

niedrigerer Dissoziationsgrad senkt daher die Gastemperatur. Da eine geringere Gastemperatur im H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma im Vergleich mit den Werten aus dem untersuchten H<sub>2</sub>-Ar-Plasma (siehe Abschnitt 4.1.2) wahrscheinlich auf eine geringere HF-Leistung zurückzuführen ist und da  $T_{rot}$  im Bereich zwischen 300 und 1000 K liegt, wird die ermittelte Gastemperatur vom H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma als vernünftig eingestuft.

#### 4.2.4 Wandverlustzeiten der Radikalspezies

Um die Radikalteilchendichten mit dem Ratengleichungsmodell zu berechnen, ist es notwendig, die Wandverlustzeiten  $t_{wrad}$  zu kennen. A priori ist  $t_{wrad}$  jedoch nicht bekannt, da es von mehreren Oberflächen- und Plasmaeigenschaften abhängen kann. An sich müsste daher für jede einzelne Plasmabedingung, die mit dem Ratengleichungsmodell untersucht wird,  $t_{wrad}$  experimentell, zum Beispiel aus Afterglow-Messungen, bestimmt werden. Afterglow-Messungen sind sehr zeitaufwendig und können nicht für alle Plasmabedingungen durchgeführt werden (z.B. ist das für das H<sub>2</sub>-Plasma bei 1 Pa in der untersuchten Plasmakammer kaum möglich).

Im Fall von atomarem Wasserstoff kann  $t_{wH}$  auch aus OES-Messungen bestimmt werden, in dem die berechnete H-Dichte an die OES-Messung durch Variation von  $t_{wH}$  angepasst wird (siehe Abschnitt 3.6.2). Für N, NH und NH<sub>2</sub> ist diese Bestimmung aus der OES nicht möglich, da keine geeigneten Linien beobachtet werden.  $t_{wrad}$  wird deshalb mithilfe der ITMS bestimmt. Für N, NH und NH<sub>2</sub> werden die Wandverlustzeiten mit Gleichung 3.25 berechnet (Modell siehe Abschnitt 3.6.2). Dafür sind die Modelleingangsparameter  $T_{rad}$  und  $\beta_{rad}$  notwendig. Diese werden in diesem Abschnitt aus den Wandverlustzeiten, welche im Afterglow mit der ITMS gemessen werden, abgeleitet. Zuerst wird dazu das reine N<sub>2</sub>-Plasma untersucht, anschließend das Mischplasma H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar. Im reinen N<sub>2</sub>-Plasma wird analog zur Vorgehensweise im reinen H<sub>2</sub>-Plasma (siehe Abschnitte 4.1.15 und 4.1.17)  $T_N$  und  $\beta_N$  bestimmt. Anschließend werden die Wandverlustzeiten von N, NH und NH<sub>2</sub> mit der ITMS im Afterglow für ausgewählte Plasmabedingungen bestimmt und die Übertragbarkeit der Werte von  $T_N$  und  $\beta_N$  auf  $T_{NH}$  bzw.  $T_{NH_2}$  und  $\beta_{NH}$  bzw.  $\beta_{NH_2}$  diskutiert. Abschließend werden die Wandverlustzeiten, welche mit den experimentell ermittelten  $T_{rad}$  und  $\beta_{rad}$  berechnet werden, für N, NH und NH<sub>2</sub> sowie  $t_{wH}$  aus OES-Messungen für die untersuchten  $f_{N_2}$  des H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasmas vorgestellt. Da zur Berechnung der Radikalteilchendichten  $t_{wrad}$  bekannt sein muss, werden zunächst diese Ergebnisse vorgestellt.

#### Messungen im Afterglow eines N<sub>2</sub>-Plasmas

In einem reinen N<sub>2</sub>-Plasma wird die relative N-Atomdichte im Afterglow als Funktion der Zeit mit der ITMS gemessen, um die Abklingzeit  $t_{wN}$  zu bestimmen. Aus  $t_{wN}$  werden die Temperatur  $T_N$  und die Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit von atomarem Stickstoff auf Edelstahl  $\beta_N$  abgeleitet. Die Vorgehensweise ist analog zu der in den Abschnitten 4.1.15 und 4.1.17, in welchen die Abklingzeiten von atomarem Wasserstoff in einem reinen H<sub>2</sub>-Plasma und die daraus abgeleiteten  $T_H$  und  $\beta_H$  vorgestellt wurden. Dabei werden die Abklingzeiten in einer Druckvariation bestimmt.

Der PM wird zur Messung der relativen N-Atomdichte im Neutralgasmodus mit den Einstellungen  $V_{cath} = 20$  V und einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 14 amu/e betrieben. Die messtechnischen Details zu den gepulsten Plasmen sind in Abschnitt 2.1.7 zu finden. Die Messungen im gepulsten Plasma werden für die Drücke 3, 5, 7,5 und 10 Pa durchgeführt.

Es werden die Plasmaparameter  $n_e$  und  $T_e$  mit der Langmuir-Sonde und  $T_{rot}^{N_2}$  mit der OES experimentell bestimmt. Die Messung dieser Plasmaparameter erfolgt im ungepulstem Plasma mit den Verfahren, die in Abschnitt 2 vorgestellt wurden. Die eingestellten Plasmabedingungen, die Pulslängen für die Afterglow-Messungen und die experimentellen Ergebnisse der Plasmaparameter von  $n_e$ ,  $T_e$ ,  $T_{rot}^{N_2}$  sind in Tabelle 4.6 enthalten.

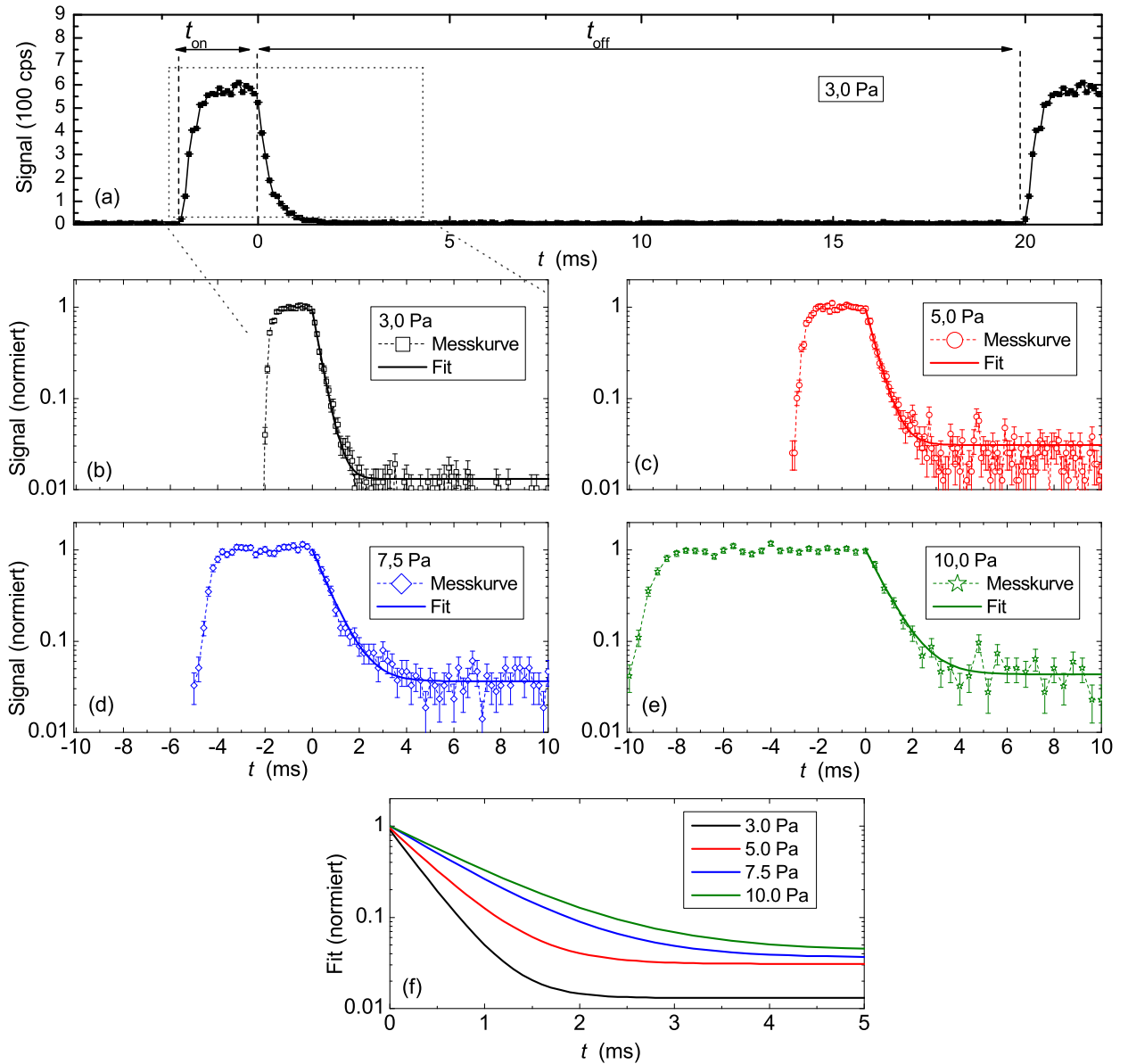


Abbildung 4.23: Messung des PM-Signals auf Massenkanal 14 amu/e bei einer Kathodenspannung von 20 V im gepulsten  $N_2$ -Plasma als Funktion der Zeit  $t$ . In Abb. a ist ein Signal in Zählereignissen pro Sekunde für einen kompletten Puls bestehend aus Leistungs-An-Phase in der Zeit  $t_{on}$  und Leistungs-Aus-Phase in der Zeit  $t_{off}$  gezeigt. In den Abb. b, c, d und e sind die Signale für 3,0, 5,0, 7,5 und 10,0 Pa zusammen mit deren Fitkurven (siehe Gleichung 4.27) gezeigt. Dabei ist die x-Achse (Zeit  $t$ ) so gewählt, dass bei  $t = 0$  die Leistungs-Aus-Phase beginnt. In Abb. f sind nur die Fitkurven zum Vergleich dargestellt.



$p$ (Pa)	$P_{rf}$ (W)	$t_{on}$ (ms)	$t_{off}$ (ms)	$n_e$ ( $10^{16}$ $m^{-3}$ )	$T_e$ (eV)	$T_{rot}^{N_2}$ (K)
3,0	300	2	20	3,6	2,7	560
5,0	250	3	30	3,8	2,3	590
7,5	220	5	50	3,7	2,1	620
10,0	205	10	100	3,6	2,0	660
relativer Fehler (%)						
				15	6	10

Tabelle 4.6: Eingestellte Plasmabedingungen ( $p$  - Gesamtdruck,  $P_{rf}$  - HF-Leistung,  $t_{on}$  - Zeit der Leistungs-An-Phase,  $t_{off}$  - Zeit der Leistungs-Aus-Phase) und Messergebnisse ( $n_e$  - Elektronendichte,  $T_e$  - Elektronentemperatur,  $T_{rot}^{N_2}$  - Rotationstemperatur von  $N_2$ ) des untersuchten  $N_2$ -Plasmas zur Bestimmung der Wandverlustzeit von N.  $n_e$ ,  $T_e$  wurden mit der Langmuir-Sonde und  $T_{rot}^{N_2}$  mit der OES im ungepulsten Plasma bestimmt.

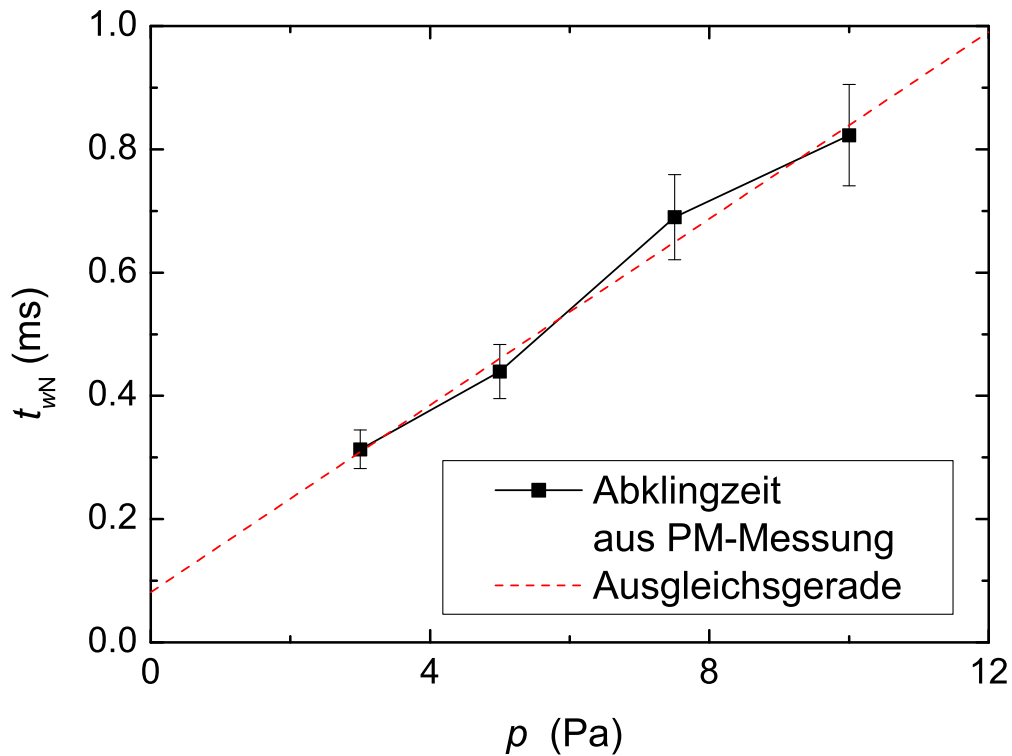


Abbildung 4.24: Wandverlustzeiten  $t_{wN}$  des atomaren Stickstoffs aus Afterglow-Messungen im  $N_2$ -Plasma mit dem Plasmamonitor für verschiedene Drücke  $p$  (schwarze Vierecke).  $t_{wN}$  wurde aus einem Fit gem. Gleichung 4.27 aus den Daten von Abb. 4.23 bestimmt. Eine Ausgleichsgerade von  $t_{wN}$  als Funktion von  $p$  ist eingezeichnet (gestrichelte, rote Kurve).

Bei der Druckvariation im N<sub>2</sub>-Plasma wird  $n_e$  durch ein mit steigendem  $p$  sinkendes  $P_{rf}$  konstant gehalten.  $T_e$  nimmt erwartungsgemäß mit steigendem Druck ab.  $T_{rot}^{N_2}$  steigt mit steigendem Druck von 560 K bei 3,0 Pa auf 660 K bei 10,0 Pa und variiert somit um 100 K. Für weitere Berechnungen wird im Folgenden der Einfachheit halber eine mittlere Gastemperatur von 600 K angenommen.

Die Messsignale der N-Atome für die verschiedenen Bedingungen der gepulsten Plasmen von Tabelle 4.6 sind als Funktion der Zeit  $t$  in der Abb. 4.23 dargestellt. In Abb. 4.23(a) ist das Signal in Zählereignissen pro Sekunde für einen kompletten Puls bei einem Druck von 3 Pa gezeigt. Die Messkurve weist die gleichen qualitativen Merkmale wie die vergleichbare Messung im H<sub>2</sub>-Plasma auf (siehe Abb. 4.19 in Abschnitt 4.1.15). Das Maximum der relativen N-Dichte während der  $P_{on}$ -Phase liegt bei ca. 600 cps. Die Zählstatistik ist daher erheblich besser als bei den relativen H-Dichten von Abb. 4.19 (ca. 6 cps). Dies wirkt sich durch geringere Fehler in den Abb. 4.23(b-e) aus. Die x-Achse (Zeit  $t$ ) ist so gewählt, dass bei  $t = 0$  die Leistungs-Ausphase beginnt.

In den Abb. 4.23(b-e) sind die normierten Signale für 3,0, 5,0, 7,5 und 10,0 Pa zusammen mit deren Fitkurven gezeigt. Die gewählten  $P_{on}$ - und  $P_{off}$ -Zeiten sind in Tabelle 4.6 enthalten. Die Kurven der Abb. 4.23 unterscheiden sich für die verschiedenen Drücke durch die verschieden gewählten  $t_{on}$  und  $t_{off}$  (siehe Tabelle 4.6). Daher beginnt die Messung bei  $p = 3$  Pa bei  $t = -2$  ms und die Messung bei  $p = 10$  Pa bei  $t = -10$  ms. In der Abklingphase sind die Kurven in logarithmischer Auftragung als Funktion der Zeit in den ersten Millisekunden durch eine Gerade beschreibbar, danach schließt sich ein Untergrundbereich an, in dem die Messdaten um einen konstanten Wert schwanken. Es wird daher als Fit verwendet:

$$y = Ce^{(-t/t_{wN})} + y_0, \quad (4.27)$$

wobei  $C$  und  $y_0$  Fitkonstanten sind. In Abb. 4.23(f) sind die so ermittelten Fitkurven zum Vergleich dargestellt. Anhand der Fitkurven sieht man deutlich, dass mit steigendem Druck die Abklingzeit zunimmt. In Abb. 4.24 sind die  $t_{wN}$  dargestellt, die mit einem Fit nach Gleichung 4.27 an die Daten aus Abb. 4.23 ermittelt werden. Bei der Druckvariation von  $3,0 \leq p \leq 10,0$  Pa steigt  $t_{wN}$  linear von 0,31 auf 0,82 ms an. Eine lineare Ausgleichsgerade wird für  $t_{wN}$  nach Gleichung 4.12 ermittelt, wobei  $B_{wN}$  und  $A_{wN}$  die Steigung der Geraden bzw. der Schnittpunkt mit der y-Achse sind. Die Werte sind  $B_{wN} = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ s Pa}^{-1}$  und  $A_{wN} = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ .

Nach dem Modell in Abschnitt 3.6.2 ist  $t_{wN}$  die Summe aus der Diffusionszeit  $t_{DN}$  und der Oberflächenverlustzeit  $t_{sN}$ . Mit Gleichungen 3.16, 3.17 und 3.19 werden  $B_{wN}p$  mit  $t_{DN}$  bzw.  $B_{wN}$  mit  $\Lambda^2/\tilde{D}_N$  und  $A_{wN}$  mit  $t_{sN}$  identifiziert. Aus  $\tilde{D}_N = \Lambda^2/B_{wN}$  wird eine druckunabhängige Diffusionskonstante  $\tilde{D}_N$  von  $16 \text{ m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$  berechnet.

Aus Gleichungen 3.18 und 3.19 wird mit dem experimentell gemessenen Wert von  $\tilde{D}_N$  eine Temperatur des atomaren Stickstoffs von  $T_N = 600 \text{ K}$  berechnet. Mit einer Gastemperatur von  $\approx 600 \text{ K}$  (siehe Tabelle 4.6) ist somit  $T_N = T_g$ . Dies ist in angemessener Übereinstimmung mit dem Ergebnis des H<sub>2</sub>-Plasmas von Abschnitt 4.1.17, in dem  $T_H$  in der Nähe von  $T_g$  lag.

Mit dem Modell aus Abschnitt 3.6.2 kann  $\beta_N$  berechnet werden. Mit den Gleichungen 3.17 und 3.25 sowie  $t_{sN} = A_{wN} = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}$  folgt unter der Annahme von  $T_N = T_g = 600 \text{ K}$  eine Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit  $\beta_N \approx 1$  von N auf Edelstahl.  $\beta_N$  wird mit einem  $T_N$  von 600 K berechnet. Falls  $T_N = 10.000 \text{ K}$  wäre, würde sich  $\beta_N$  auf  $\approx 0,5$  ändern.

Kang et al. [66] untersuchten die N-Atomdichte in einem induktiv gekoppeltes N<sub>2</sub>-Plasma im Afterglow experimentell mit TALIF. Die Messkurven der absoluten N-Atomdichte sind für 2,7 bzw. 27 Pa gezeigt und weisen im Afterglow eine einfach exponentielle Abhängigkeit mit der Zeit auf. Die Abklingzeiten wurden für 2,7 - 1000 Pa bestimmt.  $t_{wN}$  ist bis zu einem Druck von ca. 40 Pa nahezu konstant. Für höhere Drücke  $p > 40$  Pa nahm  $t_{wN}$  mit steigendem  $p$  zu. Kang et al. verwendeten die gleiche Theorie zur Beschreibung von  $t_{wN}$  wie die vorliegende Arbeit (siehe Theorie in Abschnitt 3.6.2). Ein  $\beta_N$  von 0,02 lieferte eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen  $t_{wN}$  als Funktion von  $p$ . Bei Kang et al. be-

stand die Plasmakammerwand zu 2/3 aus Edelstahl und zu 1/3 aus Glas und es wurde im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit keine differenzierte Betrachtung der Oberfläche bei der Berechnung von  $\beta_N$  durchgeführt. Daher ist das bei Kang et al. angegebene  $\beta_N$  nur eine Mittelung über Werte für verschiedene Oberflächen. Die Gemeinsamkeiten zwischen Kang et al. und der vorliegenden Arbeit sind, dass beide im Afterglow die einfach exponentielle Abhängigkeit der N-Atomdichte mit der Zeit beobachten und das gemessene  $t_{wN}$  durch ein Diffusionsmodell (siehe Abschnitt 3.6.2) gut beschrieben wird.

Singh et al. [50] bestimmten  $\beta_N$  von N auf Edelstahl in einem IC-Plasma bei 2-4 Pa durch Messung von  $n_N$  mit der ITMS-Methode während der  $P_{on}$ -Phase. Sie geben einen Wert für  $\beta_N$  an, der unabhängig vom Druck ist. Der Wert beträgt 0,07.  $\beta_N$  wurde durch ein Modell des Plasmagleichgewichtes abgeschätzt. Dabei ist die Produktionsrate von N durch Elektronenstoßdissoziation im Plasmavolumen von  $N_2$  mit der Wandverlustrate von N im Gleichgewicht. In das Modell gehen die Dichte von N und  $N_2$ , die Gastemperatur sowie die EEDF ein. Die Produktionsrate von N wird volumengemittelt. Es wird ein Zylindervolumen mit dem Radius  $r$  und der Höhe  $l$  betrachtet. Es wird die EEDF-Abhängigkeit von  $r$  und  $l$  über ein Diffusionsmodell erhalten. Ein Vergleich zwischen Berücksichtigung und Nicht-Berücksichtigung der räumlichen Variation der EEDF ergibt einen Faktor von ca. 5. D.h. ohne die Berücksichtigung der räumlichen Variation der EEDF würde  $\beta_N \approx 0,35$  sein. Die Gastemperatur wurde aus Massenspektrometermessungen im Zusammenhang mit der idealen Gasgleichung berechnet, wobei der gemessene Kammerdruck und die Gesamtteilchenzahl berücksichtigt wurden. Die Gesamtteilchenzahl ist die Summe aus N- und  $N_2$ -Dichte, die mit dem Massenspektrometer gemessen wurde.

Gaboriau et al. [55] ermittelten  $\beta_N$  von N auf Eisen in einem Mikrowellen-Plasma bei 40-400 Pa während der  $P_{off}$ -Phase. Sie bestimmten  $\beta_N$  mit einer faseroptischen katalytischen Sonde (siehe dazu auch Ref. [204]). Sie untersuchten zwei unterschiedliche Temperaturen der katalytischen Sonde: 310 und 400 K. Sie beobachteten für  $130 < p < 400$  Pa einen Anstieg von  $\beta_N$  von 0,02 (310 K) auf 0,06 (400 K) um einen Faktor 3 und zeigten somit, dass  $\beta_N$  abhängig von der Temperatur der Oberfläche ist. Weiterhin bestimmten sie  $\beta_N$  für verschiedene Drücke. Im Bereich zwischen  $130 < p < 400$  Pa ist  $\beta_N$  unabhängig vom Druck. Im Bereich zwischen  $40 < p < 130$  Pa stieg  $\beta_N$  jedoch mit abfallendem  $p$  an. Für eine Oberflächentemperatur von 400 K stieg  $\beta_N$  von 0,06 (130 Pa) auf 0,33 (40 Pa) an, wobei keine Interpretation dafür angegeben wurde.

$\beta_N$  von N auf Edelstahl wurde von verschiedenen Gruppen in der Literatur bestimmt (siehe dazu auch Tabelle 6.6 im Anhang). In der Literatur (Refs. [58, 50]) variiert  $\beta_N$  für Edelstahl im Bereich zwischen 0,005 und 0,07. Das hier ermittelte  $\beta_N \approx 1$  liegt deutlich über den Literaturwerten. Wie schon in Abschnitt 4.1.17 diskutiert, bereitet die Bestimmung von Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten von Radikalteilchen Schwierigkeiten. Es gibt nur zwei Veröffentlichungen (Refs. [58, 50]), die Werte von  $\beta_N$  für Edelstahl angeben. Weiterhin wird in Ref. [55] die Beobachtung gemacht, dass  $\beta_N$  unter gewissen Bedingungen (d.h. in dem Fall von Ref. [55] mit sinkendem Druck) zu deutlich höheren Werten ansteigt. Die Ursache für die Abweichung zwischen dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit und den Literaturwerten bleibt jedoch unklar.

### Messungen im Afterglow eines $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasmas

Ziel ist,  $t_{wrad}$  der Radikalteilchen im  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma bei 1,5 Pa zu bestimmen. Jedoch zündet das  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma bei 1,5 Pa nicht zuverlässig, sodass ein Betrieb im gepulsten Modus zur Messung des Abklingverhaltens nicht möglich ist. Nur bei höheren Drücken ab 3,0 Pa zündet das  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma zuverlässig. Daher wird ein  $D_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma untersucht, da dieses auch bei 1,5 Pa zuverlässig zündet. Die Übertragbarkeit von  $D_2$ - $N_2$ -Ar- auf das  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma wird bei 3,0 Pa untersucht, wobei die Plasmabedingungen weitestgehend gleich sind. Zusätzlich werden Messungen in einem reinen  $H_2$ - und  $D_2$ -Plasma durchgeführt. Für das Mischplasma werden nur für zwei verschiedene  $f_{N_2}$  Afterglow-Messungen untersucht, da die ITMS-Messungen im gepulsten Plasma aufwendig und langwierig sind. Hinzu kommt, dass man

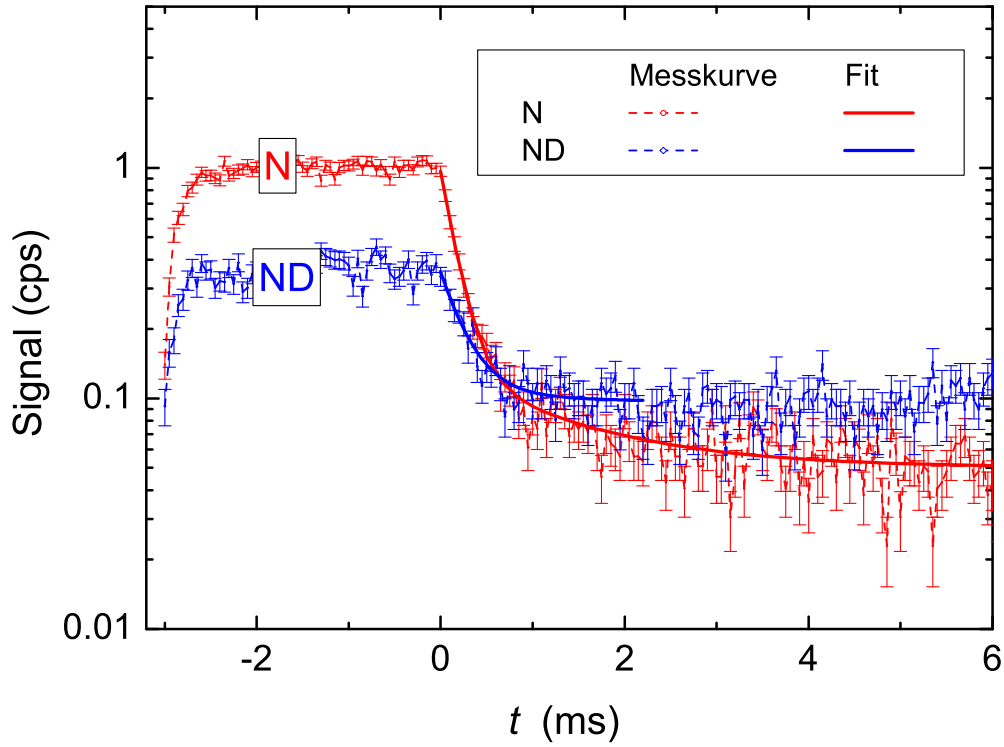


Abbildung 4.25: Messung des PM-Signals auf Massenkanal 14 amu/e bei einer Kathodenspannung von 20 V und Massenkanal 16 amu/e bei einer Kathodenspannung von 18 V im gepulsten D<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma für die Plasmabedingungen  $p = 1,5$  Pa,  $f_{N_2} = 21$  %,  $P_{rf} = 200$  W,  $t_{on} = 3$  ms und  $t_{off} = 10$  ms als Funktion der Zeit  $t$ . Die x-Achse (Zeit  $t$ ) ist so gewählt, dass bei  $t = 0$  die Leistungs-Aus-Phase beginnt.

$p$ (Pa)	$f_{H_2}$ (%)	$f_{D_2}$ (%)	$f_{N_2}$ (%)	$f_{Ar}$ (%)	$f_{NH_3}$ (%)	$t_{wH/D}$	$t_{wN}$	$t_{wNH/ND}$	$t_{wNH_2}$
						(ms)			
3,0	100	0	0	0	0	0,18			
3,0	0	100	0	0	0	0,28			
3,0	0	0	100	0	0		0,35		
3,0	69	0	21	1,5	8,5	0,33	0,30	0,64	0,40
3,0	0	67*	21*	1,8*	10,2*	0,28	0,34	0,39	
1,5	0	67	21	1,8	10,2	0,14	0,17	0,27	
1,5	0	92	3,3	1,5	3,2	0,17	0,28	0,31	
relativer Fehler (%)									
2	5	5	5	5	5	25	25	25	25

Tabelle 4.7: Messergebnisse der Wandverlustzeiten  $t_{wrad}$  der Radikalteilchenspezies aus PM-Afterglow-Messungen für verschiedene Drücke  $p$  und Gasanteile  $f_j$ . Untersucht wurden H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar bzw. D<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasmen bei 3,0 Pa (Leistung 300 W,  $t_{on} = 10$  ms,  $t_{off} = 20$  ms) und 1,5 Pa (Leistung 200 W,  $t_{on} = 3$  ms,  $t_{off} = 10$  ms). Zusätzlich sind Ergebnisse aus Plasmen mit nur einem Gas (H<sub>2</sub> aus Abb. 4.20, N<sub>2</sub> aus Abb. 4.24 sowie D<sub>2</sub>) angegeben.  $t_{wrad}$  stammt aus einem Fit nach Gleichung 4.28. \* - von 1,5 Pa-Messungen angenommene Werte, da selbe Gasflüsse verwendet wurden.

im Mischplasma für eine Plasmabedingung vier Radikalteilchenspezies untersuchen muss, im Plasma mit nur einer molekularen Gasspezies ist es dagegen nur eine Radikalteilchenspezies.

$t_{\text{wrad}}$  wird aus den Abklingkurven im Afterglow bestimmt. Auszugsweise werden dazu für die Plasmabedingungen  $p = 1,5 \text{ Pa}$ ,  $f_{\text{N}_2} = 21 \%$ , Leistung  $200 \text{ W}$ ,  $t_{\text{on}} = 3 \text{ ms}$  und  $t_{\text{off}} = 10 \text{ ms}$  die Kurven der relativen Dichten von N und ND im gepulsten Plasma in Abb. 4.25 gezeigt. Die Kurven weisen die gleichen qualitativen Merkmale der Kurven von Abb. 4.19 und 4.23 auf.

Bei der Kurve von atomarem Stickstoff besteht die Abklingphase während  $P_{\text{off}}$  aus zwei Bereichen: zu Beginn der  $P_{\text{off}}$ -Phase zwischen  $0 < t \lesssim 1 \text{ ms}$  fällt das Signal schneller ab als für Bereiche  $t \gtrsim 1 \text{ ms}$ . Es wird daher eine Funktion, die aus der Summe von zwei Exponentialfunktionen und einem konstanten Untergrund besteht, als Fit verwendet:

$$y = C_1 e^{-t/t_{\text{wrad}}} + C_2 e^{-t/t_{\text{wrad},2}} + y_0. \quad (4.28)$$

$C_1$ ,  $C_2$  und  $y_0$  sind Fitkonstanten,  $t_{\text{wrad},2}$  ist die Zeitkonstante des langsam abklingenden Bereichs. Die Fitkurve ist in der Abb. 4.25 enthalten. Bei der Kurve von ND ist in Abb. 4.25 der Unterschied zwischen dem schnell und langsam abfallenden Bereich nicht deutlich ausgeprägt. Andere hier nicht gezeigte Abklingkurven im Mischplasma von  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$  und  $\text{D}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$  weisen ebenfalls einen schnell und langsam abklingenden Bereich im Afterglow auf. Daher wird für alle Messungen im Mischplasma, deren  $t_{\text{wrad}}$  in Tabelle 4.7 gezeigt sind, die Gleichung 4.28 als Fit verwendet. Alle Wandverlustzeiten von Tabelle 4.7 liegen zwischen 0,1 und 1 ms. Die Wandverlustzeiten der Mischplasmen bei 3,0 Pa liegen mit Ausnahme von  $t_{\text{wNH}}$  zwischen 0,3 und 0,4 ms. Die im Mischplasma  $\text{D}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$  gemessenen  $t_{\text{wN}}$  und  $t_{\text{wND}}$  liegen nahe beieinander. Eine Ausnahme bildet  $t_{\text{wNH}}$  des  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasmas bei 3,0 Pa. Der Wert liegt deutlich über  $t_{\text{wND}}$ , welcher im deuterierten Mischplasma unter ähnlichen Plasmabedingungen gemessen wird. Die zu  $t_{\text{wNH}}$  dazugehörige Messkurve der relativen NH-Dichte im gepulsten Plasma weist jedoch ein Maximum auf, welches nur um einen Faktor 2 über dem Untergrundsignal liegt. Der Fit nach Gleichung 4.28 liefert eine ungenauere Abklingzeit als in den Fällen, bei denen die Messkurve einen niedrigen Untergrund im Vergleich zum Maximum aufweist. Daher wird dieser Wert angezweifelt.

Bei Drucksenkung von 3 auf 1,5 Pa sinken die Wandverlustzeiten.  $t_{\text{wD}}$  sinkt bei allen untersuchten  $f_{\text{N}_2}$  deutlich (um einen Faktor 2) mit sinkendem  $p$ .  $t_{\text{wN}}$  sinkt für  $f_{\text{N}_2} = 21 \%$  deutlich um einen Faktor 2 mit sinkendem  $p$ . Für  $f_{\text{N}_2} = 3,3 \%$  und  $p = 1,5 \text{ Pa}$  liegt  $t_{\text{wN}}$  um einen Faktor 1,6 höher als für  $f_{\text{N}_2} = 21 \%$ .  $t_{\text{wND}}$  sinkt unabhängig von den untersuchten  $f_{\text{N}_2}$  mäßig mit sinkendem  $p$ .

$t_{\text{wND}_2}$  kann nicht angegeben werden. Bei einer Kathodenspannung von 14 eV kann sowohl  $\text{ND}_2$  als auch  $\text{H}_2\text{O}$  ein Ion erzeugen, welches zu einem Signal auf Massenkanal 18 amu/e führt. Es wird beobachtet, dass das Signal auf diesem Massenkanal im gepulsten Plasma im untersuchten Zeitbereich von 10 ms nicht variiert. Sehr wahrscheinlich handelt es sich somit um  $\text{H}_2\text{O}$ , welches sich im Restgas der PM-Kammer befindet.

Der deutliche Unterschied zwischen der Wandverlustzeit im reinen  $\text{H}_2$ - und der im reinen  $\text{D}_2$ -Plasma ist ausgeprägt, während sich die Wandverlustzeiten von H und D im  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ - und  $\text{D}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasma bei 3,0 Pa nur wenig unterscheiden.

Wenn es unterschiedliche Ergebnisse beim Übergang von Wasserstoff auf Deuterium gibt, liegt es oft nahe diesen Unterschied einem möglichen direkten Isotopeneffekt zuzuschreiben. Eine Untersuchung von  $t_{\text{wrad}}$  unter Beachtung von weiteren Plasmametern ( $n_e$ ,  $T_e$ ) weist jedoch in eine andere Richtung: Der Unterschied in  $n_e$  und  $T_e$  beim Übergang von  $\text{H}_2$  auf  $\text{D}_2$  ist deutlich. Dagegen gibt es im Mischplasma bei einem  $\text{N}_2$ -Anteil von 21 % kaum einen Unterschied zwischen  $t_{\text{wH}}$  und  $t_{\text{wD}}$  beim Übergang vom  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ - auf das  $\text{D}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasma. Der Unterschied von  $t_{\text{wH}}$  und  $t_{\text{wD}}$  beim Übergang vom reinen  $\text{H}_2$ - zum reinen  $\text{D}_2$ -Plasma wird deswegen den sich verändernden Plasmametern (eventuell heißere Elektrode, welche durch eine höhere Elektronendichte verursacht wird; eine heißere Oberfläche würde ein höheres  $\beta$  verursachen [55]) zugeschrieben, nicht jedoch einem möglichen direkten Isotopeneffekt. Schließlich

wird angenommen, dass die Wandverlustzeitmessungen im D<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma innerhalb des relativ großen Messfehlers mit denen im H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma übereinstimmen und daher für das H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma verwendet werden können.

Die im Mischplasma H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar gemessenen  $t_{wN}$  und  $t_{wNH_2}$  sowie die in D<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar gemessenen  $t_{wN}$  und  $t_{wND}$  liegen nahe beieinander. N, NH und NH<sub>2</sub> weisen ähnliche Massen und ähnliche Atom- bzw. Molekularradien (siehe Tabelle 3.9) auf. Aufgrund dieser Ähnlichkeiten werden die Gastemperaturen und die Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten von N auf NH und NH<sub>2</sub> übertragen:

$$T_{NH} \approx T_{NH_2} \approx T_N = T_g \quad (4.29)$$

und:

$$\beta_{NH} \approx \beta_{NH_2} \approx \beta_N \approx 1 \quad (4.30)$$

wobei die Ergebnisse von N im reinen N<sub>2</sub>-Plasma aus Abschnitt 4.2.4 verwendet werden.

Für  $\beta_{NH}$  und  $\beta_{NH_2}$  sind dem Autor der vorliegenden Arbeit keine experimentell ermittelten Werte bekannt. Einzig in den Referenzen Carrasco et al. [16, 90] (Details zur Experiment- und Modellbeschreibung siehe Abschnitt 4.2.11) und Gordiets et al. [98] wurden Annahmen über  $\beta_{NH}$  und  $\beta_{NH_2}$  für ihr jeweiliges Oberflächenmodell gemacht, um die Produktion von NH<sub>3</sub> auf der Oberfläche beschreiben zu können. Dabei wurde NH<sub>3</sub> durch auf die Wand fließenden atomaren Wasserstoff und atomaren Stickstoff sowie NH und NH<sub>2</sub> durch sukzessive Rekombination gebildet (siehe auch Abschnitt 4.2.2). NH und NH<sub>2</sub> gingen in diesem Modell über Reaktionen 4.23 bzw. 4.25 aus der Gasphase verloren. Die Werte für  $\beta_{NH}$  und  $\beta_{NH_2}$  lagen im Bereich von 0,001..0,01. Bei Gordiets et al. [98] wurde im Ergebnisteil kein Vergleich zwischen experimentellen und berechneten NH- und NH<sub>2</sub>-Dichten angegeben, da weder die berechneten Dichten gezeigt noch experimentelle Werte erhalten wurden. Daher können deren  $\beta_{rad}$  nicht bewertet werden.

Carrasco et al. [16] berechneten NH- und NH<sub>2</sub>-Dichten in der Größenordnung der NH<sub>3</sub>-Dichte. Diese berechneten Dichten von NH und NH<sub>2</sub> wurden jedoch nicht mit experimentellen Daten verglichen, da keine NH- und NH<sub>2</sub>-Dichten gemessen wurden. Da eine Überprüfung des Modells von Carrasco et al. bzgl.  $n_{NH}$  und  $n_{NH_2}$  ausblieb, werden daher  $\beta_{NH}$  und  $\beta_{NH_2}$  aus Carrasco et al. [16, 90] für das Modell der vorliegenden Arbeit nicht verwendet. Weiterhin wird in der vorliegenden Arbeit die Schwierigkeit der Bestimmung von  $\beta_{rad}$  und die unterschiedlichen Ergebnisse von verschiedenen Referenzen aufgezeigt und diskutiert. Daher wird geschlossen, dass die eigenen Werte von  $\beta_{NH}$  und  $\beta_{NH_2}$  am sinnvollsten erscheinen.

Moon et al. [31] untersuchten ein kapazitiv gekoppeltes H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Plasma bei verschiedenen Drücken und verschiedenen N<sub>2</sub>-Anteilen, um die Wandverlustzeit von H und N für verschiedene Materialien zu bestimmen. Die Kammerwand wurde dazu nacheinander mit verschiedenen Materialien beschichtet. Sie messen die H- und die N-Dichte mit VUVAS. Für verschiedene Drücke bei sonst gleichen Plasmabedingungen bestimmen sie in gepulsten Plasmen die Wandverlustzeit aus den Abklingkurven im Afterglow. Dabei ist  $t_{wrad} \propto p$  und die Auswertung zur Berechnung von  $\tilde{D}_{rad}$  und  $\beta_{wrad}$  erfolgt analog zu Abschnitt 4.1.17. Für atomaren Stickstoff, welcher durch ein H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Hintergrundgas diffundiert, ermitteln sie für  $0 \leq f_{N_2} \leq 80$  % experimentell  $\tilde{D}_N = 11 \text{ m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ . Dies stimmt sehr gut mit einem theoretisch ermitteltem Wert überein (Theorie nach Chapmann-Enskog mit intermolekularem Potential nach Lennard-Jones für  $T_N = T_g = 400 \text{ K}$ :  $\tilde{D}_N = 12 \text{ m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Das experimentell ermittelte  $\tilde{D}_{rad}$  ist unabhängig von  $f_{N_2}$ .

Aus der Wandverlustzeit ermittelten sie  $\beta_{wrad}$  von H und N. Für eine mit Edelstahl beschichtete Plasmakammer nimmt  $\beta_N$  mit steigendem  $f_{N_2}$  zwischen  $20 \leq f_{N_2} \leq 80$  % um den Faktor 2 ab. Für eine mit Quarz beschichtete Plasmakammer ermitteln sie Werte für  $\beta_N$  zwischen 0,04 und 0,13. Auch für  $\beta_H$  ermitteln sie ähnliche Werte für eine Edelstahl- und eine Quarzbeschichtung. Es ist auffällig, dass im H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Mischplasma  $\beta_H$  und  $\beta_N$  für Edelstahl und Quarz fast gleiche Werte besitzen (mit Edelstahl beschichtet:  $\beta_H = 0,075..0,09$ ,  $\beta_N = 0,08..0,016$ ; mit Quarz beschichtet:  $\beta_H = 0,06..0,07$ ,  $\beta_N \approx 0,12$ ). In der Literatur ist jedoch allgemein bekannt, dass  $\beta_{rad}$

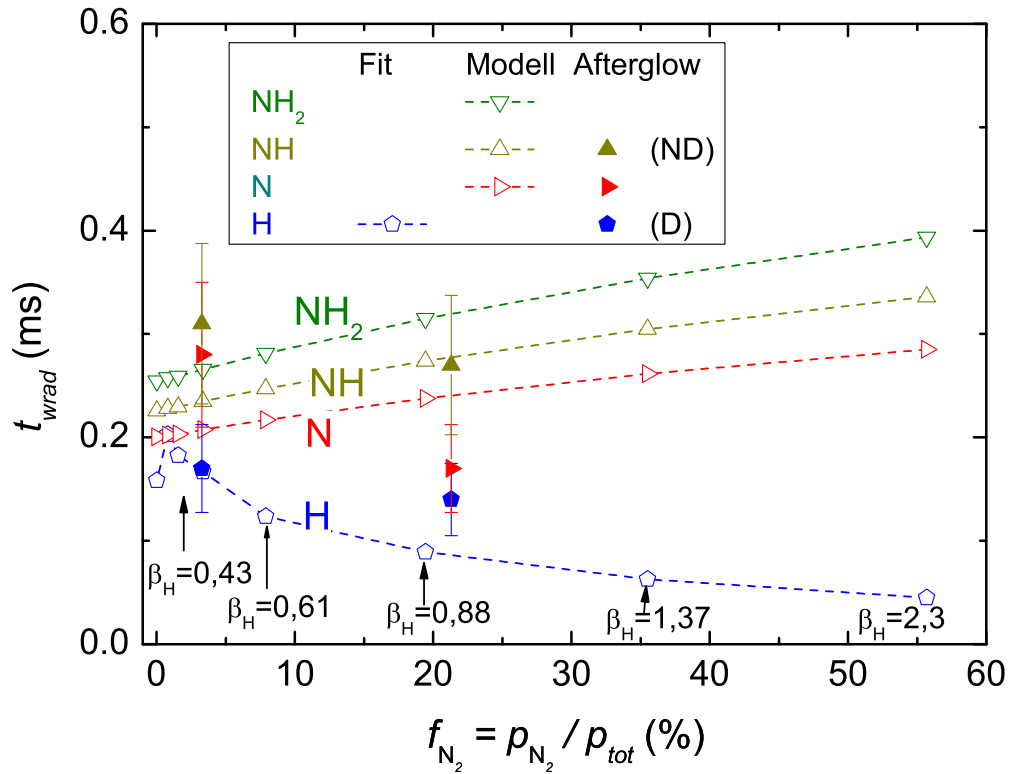


Abbildung 4.26: Berechnete Wandverlustzeiten  $t_{wrad}$ , die wie in Abschnitt 3.6 beschrieben ermittelt wurden (offene Symbole), als Funktion vom  $N_2$ -Anteil  $f_{N_2}$  ( $P_{on}$ ) bei 1,5 Pa. Zur Berechnung von  $t_{wrad}$  wurden folgende Eingangsparameter verwendet: Die verwendeten Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten  $\beta_H$  von H auf Edelstahl sind in der Grafik für jedes untersuchte  $f_{N_2}$  notiert.  $\beta_{rad}$  für N, NH und  $NH_2$  ist 1. Die Temperatur der Radikarteilchen ist mit der Gastemperatur gleichgesetzt. Zusätzlich sind gemessene  $t_{wrad}$  eingezeichnet, die aus Afterglow-Messungen stammen (volle Symbole; Werte aus Tabelle 4.7).

auf Quarz wesentlich kleiner als auf Edelstahl ist [66, 51, 52, 53, 54].

*Eigener Erklärungsversuch dazu:* Van Helden et al. [91] zeigten experimentell, dass die  $NH_3$ -Produktion auf der Oberfläche der Plasmakammerwand nahezu unabhängig vom Wandmaterial ist. Die Autoren schließen daraus, dass  $NH_3$  auf einer zusätzlichen Schicht aus adsorbierten H und N gebildet wird. Dies könnte der Grund sein, warum bei Moon et al. kein merklicher Unterschied zwischen  $\beta_{rad}$  auf Quarz und auf Edelstahl ist: Moon et al. messen im Mischplasma nur das  $\beta_{rad}$ , welches die Gesamtwahrscheinlichkeit aus Rekombination von H zu  $H_2$  bzw. N zu  $N_2$  und H bzw. N zu  $NH_3$  angeben.

Moon et al. messen Abklingzeiten von N bei 3 Pa zwischen 1 und 2 ms. In der vorliegenden Arbeit liegen die Abklingzeiten von N bei ca. 0,3 ms. Der Unterschied zwischen den Abklingzeiten von Moon et al. und der vorliegenden Arbeit wird den unterschiedlichen  $\beta_N$  zugeschrieben (eigenes  $\beta_N \approx 1$ , Wert von Moon et al.  $\beta_N \approx 0,1$ ). Der Grund für die unterschiedlichen  $\beta_{rad}$  zwischen der vorliegenden Arbeit und Moon et al. ist unklar. Fakt ist, dass die eigenen Werte deutlich über allen anderen Werten aus der Literatur liegen.

## Verwendete Wandverlustzeiten als Eingangsparameter in das Modell

In Abb. 4.26 sind die für das Ratengleichungsmodell verwendeten Wandverlustzeiten  $t_{wrad}$  als Funktion des  $N_2$ -Anteils dargestellt.  $t_{wH}$  wird aus dem Fit von  $n_H^c/n_{H_2}$  an  $n_H^m/n_{H_2}$  ermittelt (siehe Abschnitt 3.6.2).  $n_H^m/n_{H_2}$  stammt aus OES-Messungen.  $t_{wH}$  bleibt für  $0,0 \leq f_{N_2} \leq 3,4$  % nahezu konstant und sinkt mit steigendem  $f_{N_2}$  zwischen  $3,4 \leq f_{N_2} \leq 56$  % um den Faktor 3 ab. Das Absinken von  $t_{wH}$  mit steigendem  $f_{N_2}$  wird auch bei den Afterglow-Messungen im deuterierten Mischplasma beobachtet, jedoch nicht in der Stärke wie die Werte aus den OES-Messungen. Das aus den OES-Messungen erhaltene  $t_{wH}$  wird verwendet, um  $\beta_H$  zu berechnen. Dabei wird Gleichung 3.25 mit  $T_H = T_g$  verwendet. Das Absinken von  $t_{wH}$  entspricht einem Ansteigen von  $\beta_H$  von ca. 0,5 für  $f_{N_2} < 3,4$  % auf ca. 2 für  $f_{N_2} = 56$  %.  $\beta_H$  größer 1 ist physikalisch nicht sinnvoll und wird im Folgenden diskutiert.

Für  $f_{N_2} < 5$  % stimmt das  $\beta_H \approx 0,5$  mit dem Wert aus Afterglow-Messungen (siehe Abschnitt 4.1.17) überein.

Für  $f_{N_2} > 5$  % steigt  $\beta_H$  mit steigendem  $f_{N_2}$  an. Wie in Abschnitt 4.2.2 gezeigt, kommt es im  $H_2$ - $N_2$ -Mischplasma an der Wand neben der Rekombination von H zu  $H_2$  auch über Zwischenschritte zur Rekombination von H zu  $NH_3$ . Die Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit  $\beta_H$  muss daher im  $H_2$ - $N_2$ -Mischplasma nicht mit dem in einem reinen  $H_2$ -Plasma übereinstimmen. Der Anstieg von  $\beta_H$  mit  $f_{N_2}$  wird daher der Zunahme der Rekombination von H zu  $NH_3$  zugeschrieben.

Für  $f_{N_2} \geq 36$  % ist ein  $\beta_H$  größer 1 berechnet worden. Dies ist physikalisch nicht sinnvoll und weist darauf hin, dass das verwendete Modell zur Beschreibung der Wandverlustzeit von H (siehe Abschnitt 3.6.2) im Mischplasma nicht korrekt ist. Eine mögliche Ursache für  $\beta_H > 1$  ist, dass die verwendete Oberfläche, die das Plasma umgibt und auf welcher H rekombiniert, im Mischplasma eine andere als im reinen  $H_2$ -Plasma ist. Im reinen  $H_2$ -Plasma rekombiniert H zu  $H_2$  nur auf der oberen Elektrode aus Edelstahl, nicht jedoch an der unteren Elektrode aus Quarz, da Quarz ein viel geringeres  $\beta_H$  als Edelstahl besitzt. Im  $H_2$ - $N_2$ -Mischplasma wird auf der Oberfläche über Wandreaktionen (siehe Reaktionen 4.20-4.26)  $NH_3$  gebildet. Dabei spielt es nach van Helden et al. [91] keine Rolle, auf welchem Material diese Oberflächenreaktionen stattfinden. Daher muss für das Mischplasma die obere und untere Elektrodenfläche im Modell verwendet werden. Eine Berechnung von  $\beta_H$  für  $f_{N_2} = 56$  % unter Berücksichtigung der oberen und unteren Elektrodenfläche ergibt 0,76, d.h. einen Wert deutlich kleiner als 1.

$t_{wN}$ ,  $t_{wNH}$  und  $t_{wNH_2}$  werden durch die Gleichung 3.25 mit den oben genannten Eingangsparametern berechnet.  $t_{wN}$  steigt monoton von 0,13 ms für sehr geringe  $N_2$ -Anteile auf 0,21 ms für  $f_{N_2} = 56$  %.  $t_{wNH}$  und  $t_{wNH_2}$  verlaufen parallel zu  $t_{wN}$  als Funktion von  $f_{N_2}$ , jedoch leicht zu höheren Werten versetzt.  $t_{wNH_x}$  mit  $x = 0, 1, 2$  ist diffusionsdominiert, d.h. die Wandverlustzeit ist näherungsweise proportional zu  $t_{wNH_x} \approx t_{DNH_x} \propto 1/D_{NH_x}$ . Nach dem verwendeten Modell harter Kugeln ist  $D_{NH_x} \propto 1/\sigma_{NH_x+j}$  mit  $\sigma_{NH_x+j} = \pi(r_{NH_x} + r_j)^2$ . Insgesamt ist somit  $t_{wNH_x}$  näherungsweise proportional zu  $(r_{NH_x} + r_j)^2$ . Das Ansteigen von  $t_{wNH_x}$  mit  $x$  von 0 auf 2 liegt am Ansteigen von  $r_{NH_x}$  (siehe Tabelle 3.9). Die experimentellen Ergebnisse aus den Afterglow-Messungen zeigen auch, dass  $t_{wN} < t_{wNH}$  ist. Weiterhin wird mit dem Modell harter Kugeln das Ansteigen von  $t_{wNH_x}$  mit steigendem  $f_{N_2}$  erklärt: im  $H_2$ - $N_2$ -Gemisch steigt der Anteil von  $N_2$  und sinkt der Anteil von  $H_2$  am Hintergrundgas. Da  $r_{N_2,NH_3} > r_{H_2}$  ist, steigt die Wandverlustzeit mit steigendem  $N_2$ -Mischungsverhältnis an. Im Gegensatz zur Berechnung sinkt die Wandverlustzeit, die im Afterglow gemessen wurde, mit steigendem  $f_{N_2}$  leicht, jedoch nicht signifikant. Eventuell liegt das im Experiment beobachtete Ansteigen der Wandverlustzeit an einem sich änderndem  $\beta_{NH_x}$ , da - wie schon bei  $\beta_H$  im Mischplasma diskutiert - die Rate der Oberflächenreaktionen (siehe Reaktionen 4.20-4.26) mit unterschiedlichem Wasserstoff- und Stickstoffanteilen im Plasma unterschiedlich sein kann.  $\beta_{NH_x}$  wurde aber im Modell als konstant angenommen. Die im Modell verwendeten Wandverlustzeiten für die untersuchten Radikalteilchen N, NH und  $NH_2$  sind jedoch trotzdem als passabel einzustufen, da innerhalb eines Faktors 2 die Werte aus dem Modell mit denen der Afterglow-Messungen übereinstimmen.



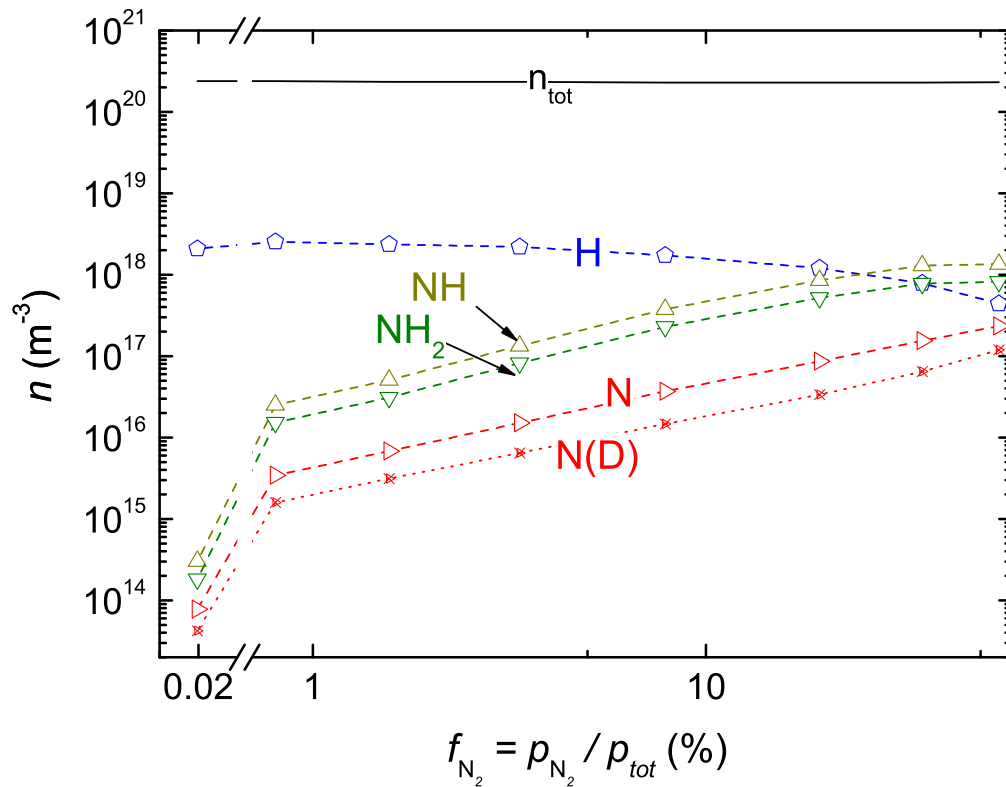


Abbildung 4.27: Die berechneten Dichten der Radikalteilchen H, N (Grundzustand N und metastabiler Zustand N(D)), NH und NH<sub>2</sub> als Funktion von  $f_{\text{N}_2}$  in einem H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W. Zusätzlich ist die Gesamtdichte  $n_{\text{tot}}$  des Gasgemisches bei einer Gastemperatur von 460 K als durchgezogene Linie eingezeichnet.

#### 4.2.5 Dichten der Radikalspezies

Die absoluten Dichten der Radikalteilchen werden mit dem Modell aus Abschnitt 3 berechnet. Die für  $n_{\text{rad}}$  wichtigen Eingangsparameter, die in das verwendete Ratengleichungsmodell eingehen, sind neben  $f_j$  (Leistungs-An-Phase),  $n_e$  und dem berechneten  $T_e$  die Parameter zur Berechnung von  $t_{\text{wrad}}$ . Die verwendeten  $t_{\text{wrad}}$  sind in Abb. 4.26 dargestellt.  $t_{\text{wH}}$  wird aus dem gemessenen H<sub>2</sub>-Dissoziationsgrad ermittelt. Zur Berechnung von  $t_{\text{wrad}}$  für N, NH und NH<sub>2</sub> werden deren Temperaturen (siehe Gleichung 4.29) und deren Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten auf Edelstahl (siehe Gleichung 4.30) verwendet. Das Ergebnis der Radikalteilchendichten ist in Abb. 4.27 dargestellt. Die Dichte des atomaren Wasserstoffs  $n_{\text{H}}$  ist im Bereich von  $0,0 \leq f_{\text{N}_2} \leq 3,4$  % annähernd konstant und sinkt mit steigendem  $f_{\text{N}_2}$  für  $f_{\text{N}_2} > 3,4$  %. Die Dichten des atomaren Stickstoffs im Grundzustand und im Zustand N(<sup>2</sup>D) sowie die Dichten  $n_{\text{NH}}$  und  $n_{\text{NH}_2}$  steigen monoton an. Bei  $f_{\text{N}_2} = 0,8$  % ist  $n_{\text{H}}$  um mehr als zwei Größenordnungen höher als die anderen, hier betrachteten Dichten. Bei  $f_{\text{N}_2} > 15$  % weisen  $n_{\text{H}}$ ,  $n_{\text{NH}}$  und  $n_{\text{NH}_2}$  vergleichbare Radikalteilchendichten auf, während  $n_{\text{N}}$  und  $n_{\text{N(D)}}$  unter den erstgenannten Dichten liegen.

Zur besseren Vergleichbarkeit wird der Dissoziationsgrad betrachtet. Der Dissoziationsgrad wird in der vorliegenden Arbeit aus dem Dichteverhältnis von Radikalteilchen zu Muttermolekül aufgefasst:  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  (siehe Abschnitt 4.1.3). Der Dissoziationsgrad von N<sub>2</sub> ist definiert als

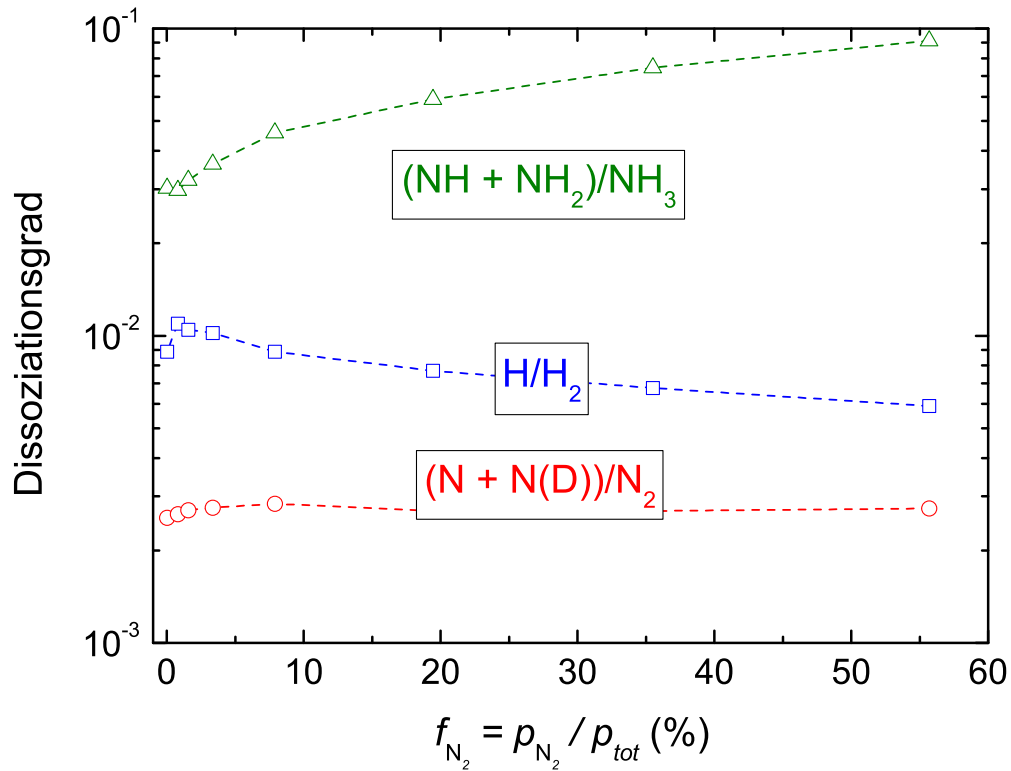


Abbildung 4.28: Der aus der OES experimentell ermittelte Dissoziationsgrad von  $\text{H}_2$  ( $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$ ) und die aus den berechneten Dichten abgeleiteten Dissoziationsgrade von  $\text{N}_2$  ( $(n_{\text{N}} + n_{\text{N(D)}})/n_{\text{N}_2}$ ) und von  $\text{NH}_3$  ( $(n_{\text{NH}} + n_{\text{NH}_2})/n_{\text{NH}_3}$ ) als Funktion von  $f_{\text{N}_2}$  in einem  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W.

$(n_{\text{N}} + n_{\text{N(D)}})/n_{\text{N}_2}$ , da bei der Dissoziation von  $\text{N}_2$  sowohl N im Grundzustand als auch das metastabile  $\text{N(D)}$  entstehen (siehe Reaktion 1.6 in Tabelle 3.2). Der Dissoziationsgrad von  $\text{NH}_3$  ist definiert als  $(n_{\text{NH}} + n_{\text{NH}_2})/n_{\text{NH}_3}$ , da bei der Dissoziation von  $\text{NH}_3$  hauptsächlich  $\text{NH}$  und  $\text{NH}_2$  entstehen (siehe Reaktionen 1.19 - 1.21 in Tabelle 3.2).  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$ ,  $(n_{\text{N}} + n_{\text{N(D)}})/n_{\text{N}_2}$  und  $(n_{\text{NH}} + n_{\text{NH}_2})/n_{\text{NH}_3}$  sind in Abb. 4.28 dargestellt.  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  und  $(n_{\text{N}} + n_{\text{N(D)}})/n_{\text{N}_2}$  sind in Abhängigkeit von  $f_{\text{N}_2}$  annähernd konstant und liegen bei ca. 0,8 % bzw. 0,3 %.  $(n_{\text{NH}} + n_{\text{NH}_2})/n_{\text{NH}_3}$  steigt mit steigendem  $f_{\text{N}_2}$  von 3 % bei  $f_{\text{N}_2} = 0$  % auf 9 % bei  $f_{\text{N}_2} = 56$  %.

Um die wichtigsten Reaktionen zur Produktion der Radikalteilchenspezies zu veranschaulichen sind diese mit den dazugehörigen relativen Reaktionsraten in Tabelle 4.8 dargestellt. Die wichtigste Reaktion zur Produktion der Radikalteilchen ist die elektronenstoßinduzierte Dissoziation der Muttermoleküle. Im untersuchten  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasma hat die elektronenstoßinduzierte Dissoziation einen Anteil von über 50 % an der Gesamtproduktionsrate  $R_{\text{tot}}$ . Weitere Reaktionen, die einen Anteil zwischen 10 und 20 % an  $R_{\text{tot}}$  haben, sind in Tabelle 4.8 zu finden. Dabei ist metastabiles  $\text{N(D)}$  an der Produktion der Radikalteilchen beteiligt. Es sei angemerkt, dass der Reaktionsatz des angeregten Stickstoffs in das Modell aufgenommen wurde, um zu sehen, ob es einen Einfluss von metastabilem Stickstoff auf die Dissoziationen der Hintergrundgasmoleküle gibt oder nicht. Ergebnis ist, dass der metastabile Stickstoff einen erkennbaren Einfluss besitzt.

Der einzige wichtige Verlustprozess für die Radikalteilchen ist der Wandverlust. Dessen Anteil  $\nu/\nu_{\text{tot}}$  an der Gesamtverlustfrequenz ist größer als 83 %. Andere Verlustkanäle sind im unter-

Spezies	Reaktion	$k$	$R/R_{tot}$ ( $f_{N_2} = 0,8 \%$ ) (%)	$R/R_{tot}$ ( $f_{N_2} = 56 \%$ ) (%)
H	$e^- + H_2 \rightarrow 2H + e^-$	1.1	89	52
	$e^- + NH_3 \rightarrow NH_2 + H + e^-$	1.19	< 10	16
N	$e^- + N_2 \rightarrow N + N(D) + e^-$	1.6	62	68
	$e^- + NH \rightarrow N + H + e^-$	1.24	< 10	10
	$H + NH \rightarrow N + H_2$	*	15	< 10
NH	$e^- + NH_3 \rightarrow NH + H_2 + e^-$	1.21	82	80
	$e^- + NH_3 \rightarrow NH + 2H + e^-$	1.20	15	< 10
NH <sub>2</sub>	$e^- + NH_3 \rightarrow NH_2 + H + e^-$	1.19	91	75
	$N(D) + NH_3 \rightarrow NH_2 + NH$	**	< 10	14

Tabelle 4.8: Reaktionen  $k$  zur Produktion der Radikalteilchenspezies H, N, NH und NH<sub>2</sub>. Zusätzlich sind für  $f_{N_2} = 0,8 \%$  und  $f_{N_2} = 56 \%$  die Anteile  $R/R_{tot}$  an der Gesamtproduktionsrate mit angegeben. Dargestellt sind nur Reaktionen mit  $R/R_{tot} > 10 \%$ . \* - Reaktion 2 in Tabelle 3.15; \*\* - Reaktion 11 in Tabelle 3.13;

suchten Plasma bei einem Druck von 1,5 Pa vernachlässigbar.

Im Folgenden wird das Verhalten der Dissoziationsgrade von H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> aus Abb. 4.28 als Funktion von  $f_{N_2}$  für den betrachteten  $f_{N_2}$ -Bereich anhand der Eingangsdaten in das Raten-gleichungsmodell erklärt.  $n_e$  steigt mit steigendem  $f_{N_2}$  um einen Faktor zwei an (siehe Abschnitt 4.2.9).  $T_e$  sinkt mit steigendem  $f_{N_2}$  leicht (siehe Abschnitt 4.2.7). Ein leicht sinkendes  $T_e$  zieht einen moderat bis deutlich sinkenden Ratenkoeffizienten  $K$  der H<sub>2</sub>-Dissoziation nach sich, da  $K \propto e^{-1/T_e}$  ist. Der Dissoziationsgrad von H<sub>2</sub> ( $n_H/n_{H_2}$ ) kann näherungsweise mit Gleichung 4.13 erklärt werden. Dabei werden die Rate der Produktion und die Rate des Verlustes betrachtet. Für den N<sub>2</sub>- und den NH<sub>3</sub>-Dissoziationsgrad wird eine analoge Vorgehensweise zur Ermittlung der Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von  $f_{N_2}$  angewandt.  $n_H/n_{H_2}$  ist konstant, weil der Ratenkoeffizient  $K_{1,1}$  der Dissoziation von H<sub>2</sub> und die Wandverlustzeit  $t_{wH}$  von atomarem Wasserstoff mit steigendem  $f_{N_2}$  sinken und somit den Anstieg von  $n_e$  ausgleichen.  $(n_N + n_{N(D)})/n_{N_2}$  ist konstant, weil der Ratenkoeffizient  $K_{1,6}$  der elektronenstoßinduzierten Dissoziation von N<sub>2</sub> mit steigendem  $f_{N_2}$  sinkt und somit den Anstieg von  $n_e$  und  $t_{wN}$  ausgleicht.  $(n_{NH} + n_{NH_2})/n_{NH_3}$  steigt mit steigendem  $f_{N_2}$ , weil  $K_{1,19}$  bzw.  $K_{1,21}$  nur leicht mit steigendem  $f_{N_2}$  sinken und daher nicht den Anstieg von  $n_e$  und  $t_{wN}$  kompensieren können. Hierbei sind  $K_{1,19}$  bzw.  $K_{1,21}$  die Ratenkoeffizienten der Reaktionen 1.19 und 1.21, welche im Gegensatz zu  $K_{1,1}$  bzw.  $K_{1,6}$  eine geringere Anregungsenergie im Exponenten aufweisen (siehe Tabelle 3.2) und somit mit sinkendem  $T_e$  weniger stark als  $K_{1,1}$  und  $K_{1,6}$  abfallen.

Der Vergleich der modellierten Dichten  $n_{rad}$  der Radikalteilchen mit Werten aus der Literatur ist schwierig, da es nur sehr wenige Publikationen darüber gibt. In den Publikationen werden deutlich vom Experiment der vorliegenden Arbeit abweichende Plasmakammern und Plasmaanregungstypen untersucht.

Radikalteilchen können im Plasma ionisiert werden. Die Ionenspezies der Radikalteilchen entstehen unter anderem durch direkte elektronenstoßinduzierte Ionisation der Radikalteilchen. Die Dichten der dabei entstehenden Ionen werden in der vorliegenden Arbeit einerseits gemessen und andererseits berechnet. Ein Vergleich der berechneten mit den gemessenen Ionendichten gibt Aufschluss, ob das verwendete Modell und somit die hier angegebenen Radikalteilchendichten vernünftig sind. Eine Wertung der hier gezeigten  $n_{rad}$  der vorliegenden Arbeit wird deshalb nach Diskussion der Ionendichten vorgenommen (siehe Abschnitt 4.2.11).

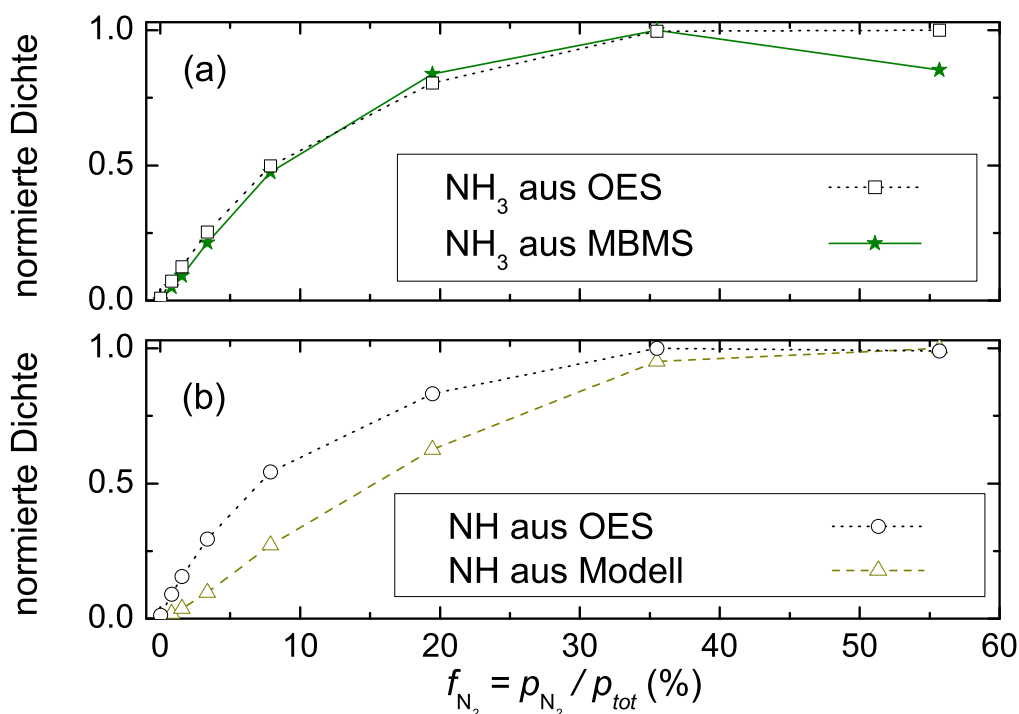


Abbildung 4.29: Die aus der Intensität der NH-Bande bei 336 nm des angeregten Zustandes NH ( $A^3\Pi$ ) nach Gleichung 2.26 berechneten und normierten Dichten von  $\text{NH}_3$  (a) oder  $\text{NH}$  (b) als Funktion von  $f_{\text{N}_2}$  in einem  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W: die angenommene  $\text{NH}_3$ -Dichte im Vergleich mit Messungen des MBMS (a) und die angenommene  $\text{NH}$ -Dichte im Vergleich mit der berechneten Dichte aus dem Ratengleichungsmodell (b). Die Kurven sind auf ihr Maximum normiert.

#### 4.2.6 Anregung der NH-Bande bei 336 nm

Aus der Analyse der  $\text{H}_\beta$ -Linie wird aus der Aktinometrie die H-Atomdichte bestimmt (siehe auch Abschnitte 2.4 und 4.1.3). Die Intensität der NH-Bande  $\text{NH } V_{00}^{336}$  bei 336 nm des angeregten Zustandes NH ( $A^3\Pi$ ), die es ermöglichen könnte, über die Anwendung der Aktinometrie Angaben zur Grundzustandsdichte abzuleiten (siehe Abschnitt 2.4), kann erst durch den Vergleich mit der MBMS und dem Ratengleichungsmodell eindeutig einem Molekül zugeschrieben werden. Das angeregte NH ( $A^3\Pi$ ) kann nämlich entweder durch direkte Anregung aus NH mit einer Anregungsenergie von  $E_{exc} = 3,7$  eV [142] oder durch dissoziative Anregung aus  $\text{NH}_3$  mit  $E_{exc} = 7,6$  eV [144] erzeugt werden. Es werden im Folgenden daher beide Möglichkeiten vorgestellt und diskutiert. Über Gleichung 2.26 werden aus der Intensität von  $\text{NH } V_{00}^{336}$  die dazu notwendigen relativen Dichten von NH und  $\text{NH}_3$  für beide Anregungskanäle ermittelt. Diese Werte sind in Abb. 4.29 normiert auf ihr Maximum dargestellt. Zusätzlich sind in Abb. 4.29 die auf ihr Maximum normierten Dichten von NH (aus Abb. 4.27), die mit dem Ratengleichungsmodell berechnet wird, und von  $\text{NH}_3$  (aus Abb. 4.21), welche mit dem MBMS bestimmt wird, eingezeichnet. Alle Dichten weisen im Bereich von  $0,0 \leq f_{\text{N}_2} \leq 36$  % mit steigendem  $f_{\text{N}_2}$  einen monotonen Anstieg auf. Die normierten  $\text{NH}_3$ -Dichten aus der OES und aus dem MBMS stimmen im Bereich von  $0 < f_{\text{N}_2} \leq 36$  % überein, während die normierten NH-Dichten aus der OES und aus dem Ratengleichungsmodell voneinander abweichen.

Aufgrund der Übereinstimmung der normierten Dichte aus der Intensität von  $\text{NH } V_{00}^{336}$  mit

$E_{exc} = 7,6$  eV und dem normierten  $n_{\text{NH}_3}$  des MBMS ist dies ein Hinweis darauf, dass der angeregte Zustand NH ( $A^3\Pi$ ), von dem die Bande NH  $V_{00}^{336}$  emittiert wird, aus der Elektronenstoßanregung von  $\text{NH}_3$  stammt:



Dadurch kann die Hypothese von Ref. [144] bestätigt werden, dass NH  $V_{00}^{336}$  aus  $\text{NH}_3$  angeregt wird.

Zur erfolgreichen Anwendung der Aktinometrie müssen die Ratenkoeffizienten zur Anregung des jeweiligen Zustandes, aus dem die zu untersuchende Linie stammt, bekannt sein. Im Fall von NH ( $A^3\Pi$ ) lag dem Autor der vorliegenden Arbeit jedoch kein vollständig absolutquantifizierter Ratenkoeffizient vor. Mit den Ergebnissen dieses Abschnittes ist es nun aber möglich, den Ratenkoeffizienten von NH ( $A^3\Pi$ ) für die Anregung aus  $\text{NH}_3$  zu bestimmen. Nach Abschnitt 3.5.1 und Gleichung 3.8 wird der Ratenkoeffizient  $K$  bei Elektronenstoß in der Form  $K = K_0 T_e^x e^{-E_{exc}/T_e}$  angegeben. Der Term  $T_e^x$  ist für die Form von  $K$  als Funktion von  $T_e$  nicht entscheidend und kann 1 gesetzt werden. Im vorliegenden Fall ist die Anregungsenergie  $E_{exc}$  vom Grundzustand in den angeregten Zustand NH ( $A^3\Pi$ ) mit  $E_{exc} = 7,6$  eV bekannt. Die Konstante  $K_0$  wird aus der Aktinometrie über Gleichung 2.20 ermittelt. Hierbei wird Ar als Aktinomer angewandt. Aus der Aktinometrie folgt analog zu Gleichung 2.23 aus Gleichung 2.20:

$$K_0(\text{NH}(A^3\Pi)) = \frac{\dot{N}_{\text{NH}_{336}}^m}{\dot{N}_{\text{Ar}_{750}}^m} \cdot \frac{n_{\text{Ar}}}{n_{\text{NH}_3}} \cdot \frac{K_{\text{Ar}_{750}}^{eff}}{e^{-E_{exc}/T_e}} \quad (4.32)$$

Nach Einsetzen der gemessenen Werte von  $\dot{N}_{\text{NH}_{336}}^m$ ,  $\dot{N}_{\text{Ar}_{750}}^m$ ,  $n_{\text{Ar}}$  und  $n_{\text{NH}_3}$  sowie von  $K_{\text{Ar}_{750}}^{eff}$  (aus Abschnitt 2.4) und  $E_{exc} = 7,6$  eV ergibt sich nach Mittelung über die betrachteten  $f_{\text{N}_2}$  zwischen  $0,8 \leq f_{\text{N}_2} \leq 56$  % ein  $K_0(\text{NH}(A^3\Pi))$  von  $1,0 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  mit einer Standardabweichung von  $0,4 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ . Somit kann der Ratenkoeffizient für die Anregung von NH ( $A^3\Pi$ ) aus  $\text{NH}_3$  angegeben werden zu:

$$K(\text{NH}(A^3\Pi)) = (1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-16} \text{ m}^3\text{s}^{-1} \cdot e^{-7,6 \text{ eV}/T_e} \quad (4.33)$$

mit  $T_e$  in eV.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass NH ( $A^3\Pi$ ) aus  $\text{NH}_3$  angeregt wird. Carrasco et al. [32] (Details zum Experiment siehe Abschnitt 4.2.11) haben die Intensität der NH-Linie des Übergangs  $c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta$ ,  $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$  gemessen und gezeigt, dass in ihrem Plasma auch der angeregte Zustand  $c^1\Pi$  des NH-Radikals durch  $\text{NH}_3$  angeregt wurde.

#### 4.2.7 Elektronentemperatur

$T_e$  wird zum Einen experimentell mit der Langmuir-Sonde gemessen (siehe Abschnitt 2.5) und zum Anderen mit dem Modell aus Abschnitt 3 berechnet. Im Modell wird  $T_e$  als Fitparameter verwendet, um die Quasineutralitätsbedingung zu erfüllen (siehe Abschnitt 3.4). Das gemessene und das berechnete  $T_e$  sind in Abb. 4.30 als Funktion von  $f_{\text{N}_2}$  aufgetragen. Das gemessene  $T_e$  im  $\text{H}_2$ -Plasma mit 1,2 %-Ar-Beimischung ( $f_{\text{N}_2} = 0$  %) beträgt 4,4 eV und fällt durch Zumischung von Stickstoff monoton mit steigendem  $f_{\text{N}_2}$  auf 3,2 eV ( $f_{\text{N}_2} = 56$  %) ab. Zum Vergleich: In einem reinen  $\text{N}_2$ -Plasma beträgt  $T_e = 2,9$  eV. Der stärkste Abfall von  $T_e$  ereignet sich zwischen 0 und 10 %  $\text{N}_2$ -Anteil. Das berechnete  $T_e$  zeigt das gleiche Verhalten wie das gemessene  $T_e$ . Die berechneten Werte liegen innerhalb der Fehlerbalken der gemessenen Werte bei geringfügig höheren Werten. Insgesamt beschreibt das hier verwendete Modell  $T_e$  sehr gut.

Zur Erklärung der geringeren Elektronentemperatur im reinen  $\text{N}_2$ -Plasma im Vergleich zum reinen  $\text{H}_2$ -Plasma wird die gleiche Vorgehensweise wie im  $\text{H}_2$ - und Ar-Plasma von Abschnitt 4.1.5 angewandt. Dabei zeigte ein Vergleich von Gleichung 4.3 zwischen dem reinen Ar und dem reinen  $\text{H}_2$ -Plasma bei 1,0 Pa, dass sich nur die Ionenmasse merklich ändert. Der

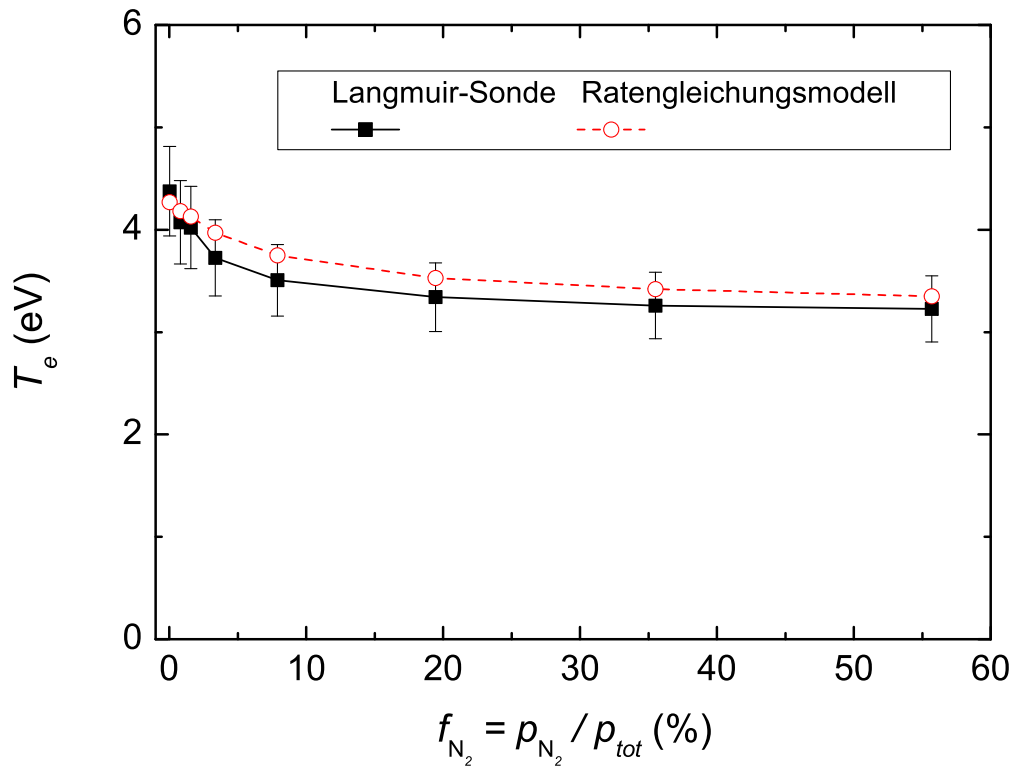


Abbildung 4.30: Die Elektronentemperatur  $T_e$  als Funktion von  $f_{N_2}$  in einem  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W. Die experimentell ermittelten Werte wurden aus der  $I/V$ -Charakteristik der Langmuir-Sonde über Gleichung 2.28 bestimmt und sind durch ausgefüllte Quadrate dargestellt. Berechnete Werte sind durch offene Kreise dargestellt.

Unterschied von  $T_e$  zwischen dem reinen  $H_2$ -Plasma ( $T_e = 4,4$  eV) und dem reinen  $N_2$ -Plasma ( $T_e = 2,9$  eV) wird durch Analyse von Gleichung 4.3 auf die unterschiedlichen Ionenmassen von  $M_i \approx 3$  amu im  $H_2$ -Plasma und  $M_i \approx 28$  amu im  $N_2$ -Plasma zurückgeführt. Im Mischplasma wird beobachtet, dass die effektive Ionenmasse bei Erhöhung von  $f_{N_2}$  steigt. Eine genaue Analyse von  $T_e$  ist aber im Mischplasma durch Gleichung 4.3 nicht ohne Weiteres möglich, da viele Reaktionen und mehrere Ionenspezies mit nicht zu vernachlässigenden Dichten zur Ionenchemie beitragen.

#### 4.2.8 Ionenmassenspektrum

Bevor die Ionendichten vorgestellt werden, wird zuerst das Rohsignal gezeigt, welches im  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma bei einem festen  $f_{N_2}$  die Grundlage zur Berechnung der Ionendichten ist. Mit dem Plasmamonitor kann entweder ein Energiescan (Energimodus) bei festem Masse-zu-Ladungsverhältnis  $M_i$  einer Spezies  $i$  oder ein Massenscan (Massenmodus) bei fester Diskriminator-Spannung  $V_{PM}$  gemacht werden. Im hier betrachteten  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma hat sich gezeigt, dass sich die Maxima der Ionenenergieverteilungen der Spezies  $i$  von Tabelle 4.5 außer für  $i = H^+, H_2^+, H_3^+$  an der gleichen Stelle  $V_{PM}$  liegen. Da sich bei einem gegebenen  $f_{N_2}$  - wie in Abschnitt 2.6.1 besprochen - nur die Höhe der Ionenenergieverteilung mit  $i$  ändert, ist es ausreichend, ein Ionenmassenspektrum bei dem  $V_{PM}$  zu betrachten, bei dem die Ionenener-

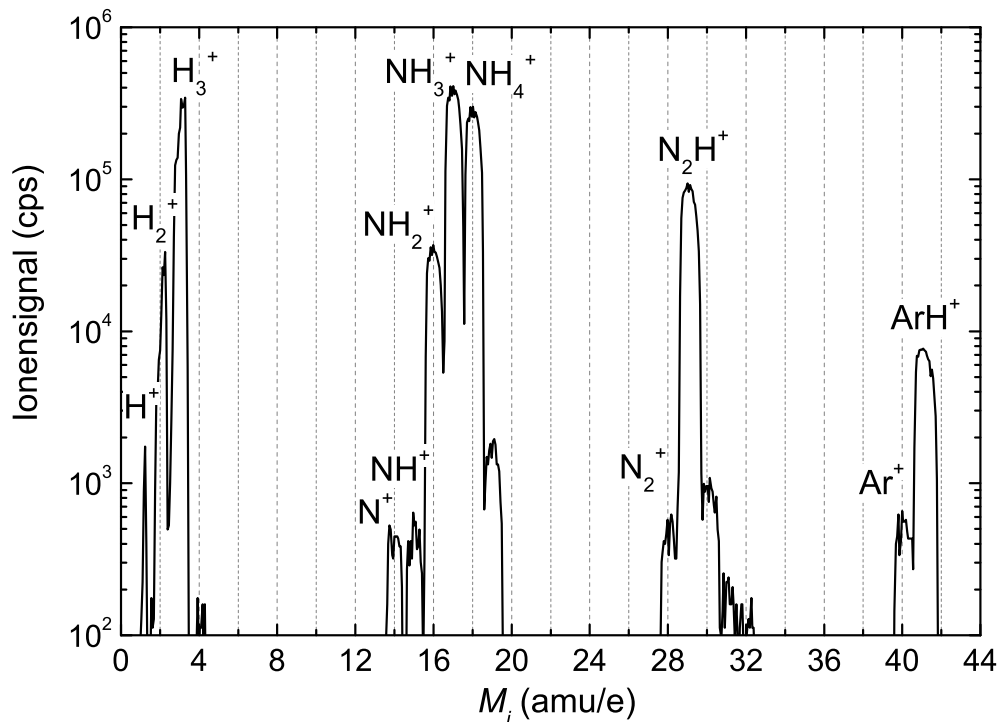


Abbildung 4.31: Ionenmassenspektrum eines  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasmas. Plasmaparameter:  $p = 1,5 \text{ Pa}$ ,  $P = 200 \text{ W}$ ,  $f_{\text{N}_2} = 3,4 \%$ ,  $f_{\text{Ar}} = 1,5 \%$ . Eingestellte Diskriminator-Spannung des Plasmamonitors:  $V_{\text{PM}} = 21 \text{ eV}$ .

gieverteilungen maximal sind. Die Maxima der Ionenenergieverteilungen für  $i = \text{H}^+, \text{H}_2^+, \text{H}_3^+$  liegen nur einen Faktor 2 über den Werten des hier vorgestellten Ionenmassenspektrums, so dass die Größenordnung der Signale bereits aus dem aufgenommenen Ionenmassenspektrum abgeleitet werden kann.

Quantitativ kann man die Ionensignale nicht miteinander vergleichen, da diese nicht kalibriert sind. Die Kalibrierung verändert jedoch nicht die Signale um Größenordnungen. Somit können grobe Trends schon anhand des Ionenmassenspektrums vorgestellt werden.

Bei einem  $\text{N}_2$ -Anteil von 3,4 % ist in Abb. 4.31 das Ionenmassenspektrum als Funktion von  $M_i$  dargestellt.  $V_{\text{PM}}$  beträgt 21 V. Das Maximum der IEVs von  $\text{H}^+, \text{H}_2^+$  und  $\text{H}_3^+$  liegt um 2 V niedriger.

Die höchsten Signale stammen von den Ionen  $\text{H}_3^+$  (bei 3 amu/e),  $\text{NH}_3^+$  (17 amu/e),  $\text{NH}_4^+$  (18 amu/e) und  $\text{N}_2\text{H}^+$  (29 amu/e). Eine Größenordnung unter diesen Signalen liegen die von  $\text{H}_2^+$  (2 amu/e),  $\text{NH}_2^+$  (16 amu/e) und  $\text{ArH}^+$  (41 amu/e). Eine weitere Größenordnung darunter erscheinen die Signale von  $\text{H}^+$  (1 amu/e),  $\text{N}^+$  (14 amu/e),  $\text{NH}^+$  (15 amu/e),  $\text{N}_2^+$  (28 amu/e) und  $\text{Ar}^+$  (40 amu/e). Diese Ionen werden im weiteren Verlauf der Arbeit untersucht, wobei aus den Signalen der Ionenmassenspektren die Ionendichten ermittelt werden.

Im Folgenden werden auftauchende Signale auf sonstigen Massenkanälen diskutiert. Das Signal auf 4 amu/e wird  $\text{DH}_2^+$  zugeschrieben. Das Wasserstoffisotop Deuterium (D) kommt mit einer natürlichen Häufigkeit von  $10^{-4}$  vor. Da es drei Möglichkeiten gibt ein Deuteriumatom in  $\text{H}_3^+$  unterzubringen, beträgt das theoretische Verhältnis zwischen dem Signal auf 4 amu/e zu dem auf 3 amu/e  $3 \cdot 10^{-4}$ . Das beobachtete Verhältnis zwischen dem Signal auf 4 amu/e zu dem auf 3 amu/e beträgt ca.  $5 \cdot 10^{-4}$ . Da der Fehler bei dem kleinen Signal und somit schlechter

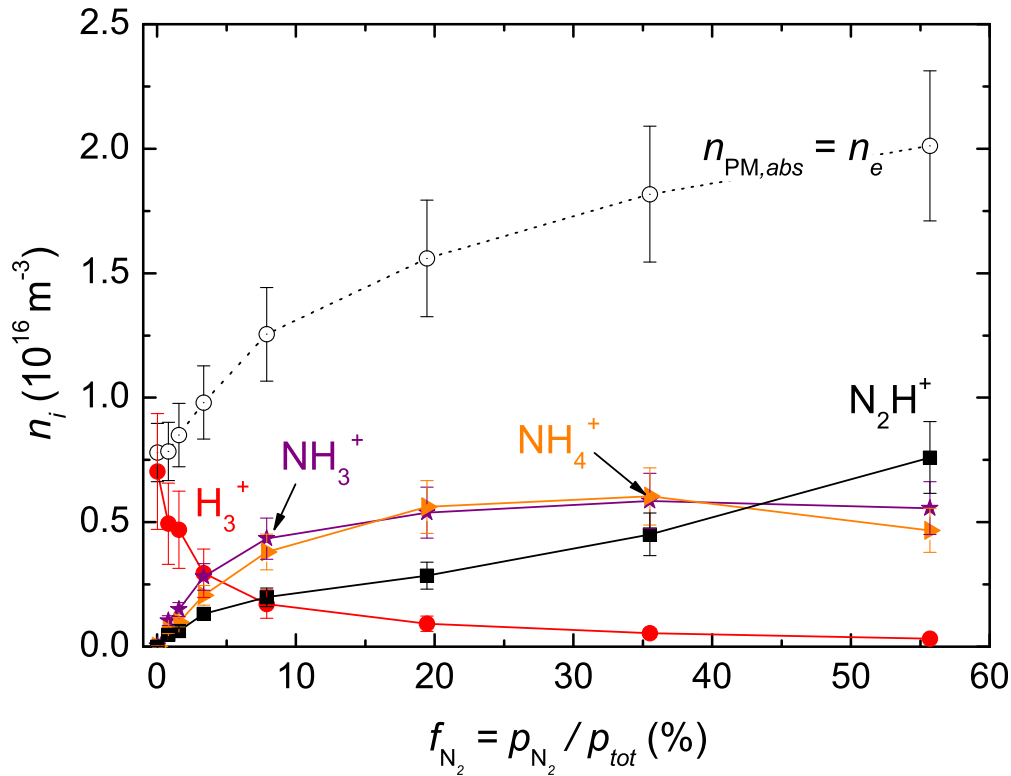


Abbildung 4.32: Die Elektronendichte  $n_e$  sowie die gemessenen Dichten der häufigsten Ionen als Funktion von  $f_{N_2}$  in einem  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W. Die Gesamtionendichte  $n_{PM,abs}$  entspricht der Elektronendichte  $n_e$ .

Zählstatistik recht groß ist, wird die Abweichung zwischen der natürlichen Häufigkeit und dem gemessenen Verhältnis dem Messfehler zugeschrieben.

Das Signal auf 19 amu/e wird vorwiegend  $^{15}NH_4^+$  zugeschrieben. Das Stickstoffisotop  $^{15}N$  kommt mit einer natürlichen Häufigkeit von  $4 \cdot 10^{-3}$  vor. Das Verhältnis zwischen dem Signal auf 19 amu/e ( $^{15}NH_4^+$ ) zu dem auf 18 amu/e ( $^{14}NH_4^+$ ) beträgt ca.  $6 \cdot 10^{-3}$ .

Die Signale auf 30-32 amu/e werden vorwiegend  $N_2H_x^+$  mit  $x = 2, 3, 4$  zugeschrieben. Das Verhältnis von den Signalen auf 30-32 amu/e zu dem auf 29 amu/e ( $N_2H^+$ ) ist mit variierendem  $f_{N_2}$  nicht konstant, sodass es sich bei den Signalen auf 30-32 amu/e nicht um Isotope handeln kann. Im deuterierten Plasma werden neben den intensiven Signalen auf 28 ( $N_2^+$ ) und 30 amu/e ( $N_2D^+$ ) Signale auf 32 ( $N_2D_2^+$ ), 34 ( $N_2D_3^+$ ) und 36 amu/e ( $N_2D_4^+$ ) beobachtet, die auf ein Ansteigen von D mit steigendem  $M_i$  hindeuten.

#### 4.2.9 Experimentell ermittelte häufigste Ladungsträgerdichten

Die massenaufgelösten und absolutquantifizierten Ionendichten  $n_i$  werden mit dem Verfahren zur Kalibrierung des PM aus Abschnitt 2.6 aus den Signalhöhen der Ionenmassenspektren ermittelt. Dabei entspricht nach Gleichung 2.46 die Gesamtionendichte der Elektronendichte. Die Ionen, welche die höchsten Ionendichten im untersuchten  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma bei 1,5 Pa aufweisen, sind in Abb. 4.32 dargestellt.

$H_3^+$  ist das dominante Ion im Bereich von  $0,0 \leq f_{N_2} < 3,4$  %. Die  $H_3^+$ -Dichte sinkt in diesem Bereich mit steigendem  $f_{N_2}$  deutlich ab. Für  $3,4 < f_{N_2} < 40$  % sind die  $NH_3^+$ - und



$\text{NH}_4^+$ -Dichten am größten und innerhalb der Messgenauigkeit gleich.  $\text{N}_2\text{H}^+$  ist das dominante Ion bei  $f_{\text{N}_2} = 56\%$ .  $\text{NH}_3^+$  und  $\text{NH}_4^+$  haben aber nur eine geringfügig niedrigere Dichte.

In Abb. 4.32 ist zusätzlich die Elektronendichte  $n_e$  im  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasma bei 1,5 Pa und 200 W dargestellt.  $n_e$  wird mit der Langmuir-Sonde ermittelt (siehe Abschnitt 2.5).  $n_e$  steigt von  $0,8 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  bei  $f_{\text{N}_2} = 0\%$  auf  $2 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  bei  $f_{\text{N}_2} = 56\%$  mit steigendem  $f_{\text{N}_2}$  monoton an. Im reinen  $\text{N}_2$ -Plasma bei 1,5 Pa und 250 W wird eine Elektronendichte von  $3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  experimentell ermittelt (siehe Anhang, Abschnitt 6.7).

Im Folgenden wird der Anstieg von  $n_e$  mit steigendem  $f_{\text{N}_2}$  erklärt. Dazu werden das reine  $\text{H}_2$ - mit  $n_e = 0,8 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  und das reine  $\text{N}_2$ -Plasma mit  $n_e \approx 3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  miteinander verglichen. Hierzu wird Gleichung 4.4 betrachtet. Demnach ist die HF-Leistung  $P_{rf}$  proportional zu  $n_e$ , der Bohmgeschwindigkeit  $v_{B,i}$ , der effektiven Oberfläche  $A_{eff,i}$  und dem Gesamtenergieverlust  $E_T$  pro erzeugtem Elektronen-Ionen-Paar, das dem Plasmasystem verloren geht.  $A_{eff,i}$  ändert sich nur leicht mit dem Wechsel von  $\text{H}_2$  zu  $\text{N}_2$  (siehe auch Abschnitt 3.6.1).  $E_T$  wird durch den Energieverlust durch Stöße  $E_c$  pro erzeugtem Elektronen-Ionen-Paar dominiert.  $E_c$  ist molekulspezifisch und setzt sich aus der Summe von Ionisation, Dissoziation, Anregung und elastischer Streuung der Elektronen am Molekül zusammen, wobei die elektronenstoßinduzierten Ratenkoeffizienten dieser Reaktionen in  $E_c$  eingehen [78]. Da  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  fast identische Ionisationsenergien besitzen (siehe Tabelle 2.3) und weiterhin ähnliche Ionisationsratenkoeffizienten für ein festes  $T_e$  aufweisen, sind die Werte von  $E_c$  ähnlich. Der Unterschied zwischen dem  $\text{H}_2$ - und dem  $\text{N}_2$ -Plasma in Gleichung 4.4 liegt in  $v_{B,i}$ , das  $1/v \propto \sqrt{M_i}$  ist. Die dominante Ionenspezies wechselt von  $\text{H}_3^+$  des  $\text{H}_2$ -Plasmas zu  $\text{N}_2^+$  des  $\text{N}_2$ -Plasmas. Die Ionenmasse  $M_i$  steigt somit. Die Bohmgeschwindigkeit sinkt mit steigendem  $M_i$ . Nach Gleichung 4.4 hat dies ein höheres  $n_e$  zur Folge, da sich  $A_{eff,i}$  und  $E_T$  beim Wechsel von  $\text{H}_2$  zu  $\text{N}_2$  kaum ändern. Mit diesem einfachen Modell ist zumindest der Unterschied in  $n_e$  zwischen einem reinen  $\text{H}_2$ - und einem reinen  $\text{N}_2$ -Plasma geklärt. Im Mischplasma ist eine umfangreichere Betrachtung der Energieverlustkanäle notwendig und wird hier nicht aufgeführt. Der Einfluss von Argon ist aufgrund des Mischungsverhältnisses von ca. 1 % an der Gesamtdichte gering.

#### 4.2.10 Ionendichten - Vergleich zwischen Experiment und Modell

Die mit dem Plasmamonitor experimentell ermittelten Ionendichten für das  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasma bei 1,5 Pa sind in den Abb. 4.33 und 4.34 als Funktion von  $f_{\text{N}_2}$  dargestellt. Die für unterschiedliche  $\text{N}_2$ -Anteile dominanten Ionenspezies  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{N}_2\text{H}^+$  wurden bereits in Abschnitt 4.2.9 besprochen. Die dominanten Ionen weisen bei den meisten untersuchten  $f_{\text{N}_2}$  eine Dichte von mehr als  $1 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$  auf. Ionenspezies, deren Dichten vorwiegend im Bereich zwischen  $1 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$  und  $1 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$  liegen, sind  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{ArH}^+$  und  $\text{NH}_2^+$ .  $n_{\text{H}_2^+}$  und  $n_{\text{ArH}^+}$  sind als Funktion von  $f_{\text{N}_2}$  näherungsweise konstant.  $n_{\text{NH}_2^+}$  steigt im Bereich von  $0,8 \leq f_{\text{N}_2} \leq 56\%$  mit steigendem  $f_{\text{N}_2}$  um eine Größenordnung an. Die Dichte von  $\text{N}_2^+$  liegt für  $f_{\text{N}_2} = 0,8\%$  um mehr als 3 Größenordnungen unter  $n_e$ , steigt aber mit steigendem  $f_{\text{N}_2}$  um ca. 2,5 Größenordnungen bis  $f_{\text{N}_2} = 56\%$  an. Besonders stark ist der Anstieg von  $n_{\text{N}_2^+}$  im Bereich von  $7,9 \leq f_{\text{N}_2} \leq 56\%$ . Ionenspezies, deren Dichten kleiner als  $1 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$  sind, sind  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{N}^+$  und  $\text{NH}^+$ .  $n_{\text{H}^+}$  variiert nur wenig mit  $f_{\text{N}_2}$ .  $n_{\text{Ar}^+}$  variiert im Bereich von  $0,0 \leq f_{\text{N}_2} \leq 20\%$  nur wenig mit  $f_{\text{N}_2}$ , weist aber für weiter steigendes  $f_{\text{N}_2}$  einen Anstieg auf.  $n_{\text{N}^+}$  und  $n_{\text{NH}^+}$  steigen im Bereich von  $0,8 \leq f_{\text{N}_2} \leq 56\%$  mit steigendem  $f_{\text{N}_2}$  um fast zwei Größenordnungen an. Wie in Abb. 4.34 zu sehen ist auch im  $\text{H}_2\text{-Ar}$ -Plasma ein geringer Anteil an Stickstoff vorhanden. Dementsprechend werden auch  $\text{N}_x\text{H}_y^+$ -Ionen im Plasma beobachtet, deren Dichte jedoch unterhalb von  $3 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$  liegt.

Zusätzlich zu den gemessenen Ionendichten sind zum Vergleich die berechneten Ionendichten in den Abb. 4.33 und 4.34 enthalten. Im Folgenden werden kurz die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der berechneten und der experimentell ermittelten Ionendichten erörtert. Berechnete Ionendichten, welche mit den experimentellen Dichten bis auf 20 % übereinstimmen, sind

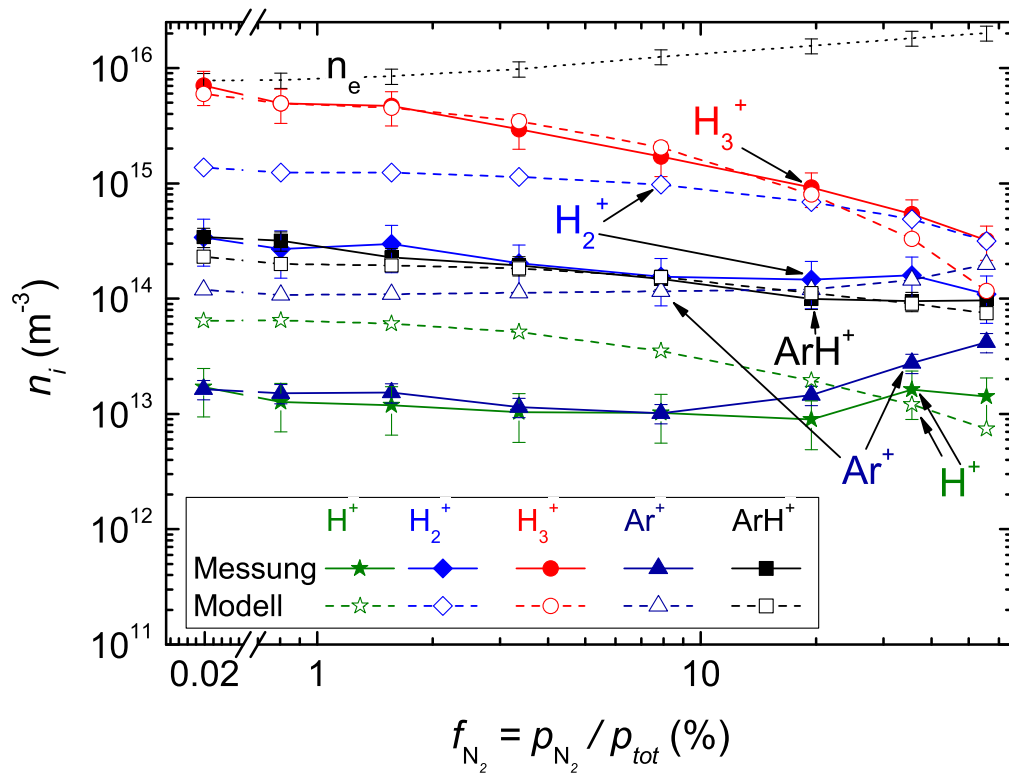


Abbildung 4.33: Gemessene (ausgefüllte Symbole) und berechnete (offene Symbole) Ionendichten von  $H_x^+$  ( $x = 1 - 3$ ),  $Ar^+$  und  $ArH^+$  sowie  $n_e$  (gepunktete Kurve) als Funktion von  $f_{N_2}$  in einem  $H_2$ - $N_2$ - $Ar$ -Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W.

$n_{H_3^+}$  im Bereich von  $f_{N_2} \leq 20\%$  und  $n_{ArH^+}$  im Bereich von  $1,6 \leq f_{N_2} \leq 36\%$ . Die berechneten  $n_{H_3^+}$  und  $n_{ArH^+}$  liegen somit innerhalb der Messgenauigkeit der gemessenen Ionendichten. Berechnete Ionendichten, welche mit den experimentellen Dichten bis auf einen Faktor von maximal 2 übereinstimmen, sind die Dichten von  $N^+$ ,  $NH^+$ ,  $NH_2^+$ ,  $NH_4^+$  und  $N_2H^+$  im kompletten untersuchten Bereich von  $f_{N_2}$  sowie von  $NH_3^+$  für  $f_{N_2} > 5\%$ . Die berechneten  $n_{N^+}$ ,  $n_{NH^+}$ ,  $n_{NH_2^+}$  und  $n_{N_2H^+}$  kreuzen dabei zwischen  $0,8 < f_{N_2} < 56\%$  die gemessenen Kurven. Berechnete Ionendichten, welche von den experimentellen Dichten um mehr als einen Faktor 2 bis hin zu einer Größenordnung (Faktor 10) abweichen, sind die Dichten von  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $N_2^+$  und  $Ar^+$ , welche alle deutlich über den gemessenen Dichten liegen. Die berechneten  $n_{H_2^+}$ ,  $n_{N_2^+}$  und  $n_{Ar^+}$  haben trotzdem einen ähnlichen Kurvenverlauf als Funktion von  $f_{N_2}$  wie die gemessenen Kurven.  $H_2^+$ ,  $N_2^+$  und  $Ar^+$  sind die Primärionenspezies, welche durch direkte Elektronenstoßionisation aus den Hintergrundgaspezies  $H_2$ ,  $N_2$  und  $Ar$  erzeugt werden.

Es sei angemerkt, dass das nulldimensionale Ratengleichungsmodell für das  $H_2$ - $N_2$ - $Ar$ -Plasma bezüglich der Reaktionen komplex ist. Es werden im Modell 30 Spezies und über 150 Reaktionen betrachtet. Manche Speziesdichten sind von anderen Speziesdichten abhängig. Trotz dieser Komplexität stimmen die meisten berechneten Ionendichten auf weniger als einen Faktor 2 mit den gemessenen Werten überein. Diese Übereinstimmung ist trotz der Komplexität der Reaktionen und der Nulldimensionalität des Modells beachtlich.

Alles in Allem beschreibt das verwendete Modell die experimentellen Ergebnisse zufriedenstellend. Die wichtigsten Merkmale, welche zum Einen die für unterschiedliche  $N_2$ -Anteile dominanten Ionenspezies und zum Anderen die Abhängigkeit der Ionendichten und der Elektronen-

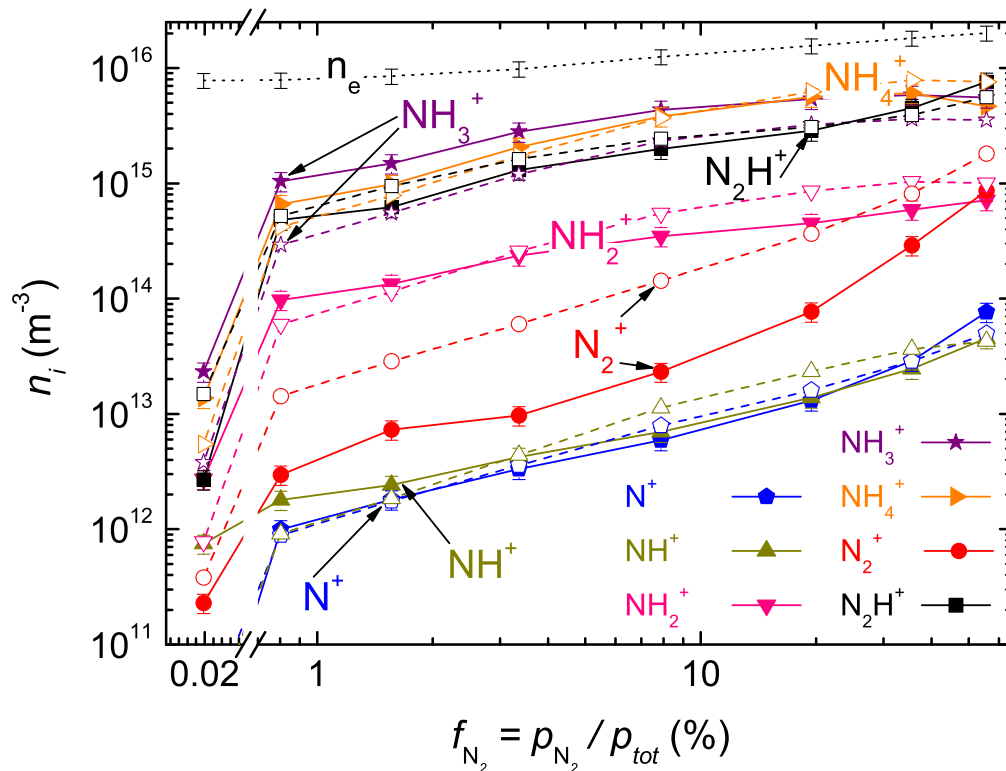


Abbildung 4.34: Gemessene (ausgefüllte Symbole) und berechnete (offene Symbole) Ionendichten von  $\text{NH}_x^+$  ( $x = 0 - 4$ ),  $\text{N}_2^+$  und  $\text{N}_2\text{H}^+$  sowie  $n_e$  (gepunktete Kurve) als Funktion von  $f_{\text{N}_2}$  in einem  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W.

temperatur von  $f_{\text{N}_2}$  sind, werden vom Modell wiedergegeben. Jedoch gibt es auch quantitative Abweichungen zwischen Modell und Experiment. Die wichtigste quantitative Abweichung ist, dass die Dichten der Primärionen  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{N}_2^+$  und  $\text{Ar}^+$  vom Modell deutlich zu hoch im Vergleich zu den gemessenen Dichten berechnet werden.

#### 4.2.11 Diskussion des $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasmas

##### Ionenchemie

Anhand des Ratengleichungsmodells wird die Ionenchemie erklärt. Dazu sind die wichtigsten Reaktionen, die zur Produktion und zum Verlust der häufigsten Ionenspezies führen, in der Abb. 4.35 für verschiedene  $f_{\text{N}_2}$  dargestellt. Als wichtig wird eine Reaktion bezeichnet, die einen Anteil von mindestens 30 % an der Gesamtproduktionsrate oder der Gesamtverlustfrequenz des betrachteten Ions besitzt.

In dem  $\text{H}_2$ -Plasma ( $f_{\text{N}_2} = 0,0$  %, Abb. 4.35(a)) ist  $\text{H}_3^+$  das dominante Ion. Das Sekundärion  $\text{H}_3^+$  kann nur durch die Ionen-Molekül-Reaktion 2.1 ( $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$ ) erzeugt werden. Das Primärion  $\text{H}_2^+$  wird durch die elektronenstoßinduzierte Reaktion 1.3 ( $e^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + 2e^-$ ) durch Ionisation des Hintergrundgases  $\text{H}_2$  erzeugt. Das Sekundärion  $\text{H}_3^+$  geht hauptsächlich an der Wand durch Rekombination mit einem Elektron verloren. Der Hauptverlustkanal des Primärions ist die Umwandlung in  $\text{H}_3^+$ . Im  $\text{H}_2$ -Plasma ist somit die typische Reaktionskette: Elektronenstoßionisation des Hintergrundgases zur Produktion der Primärionen, Umwandlung der Primärionen durch Ionen-Molekül-Reaktionen mit den Hintergrundgasspezies zu Sekundärio-

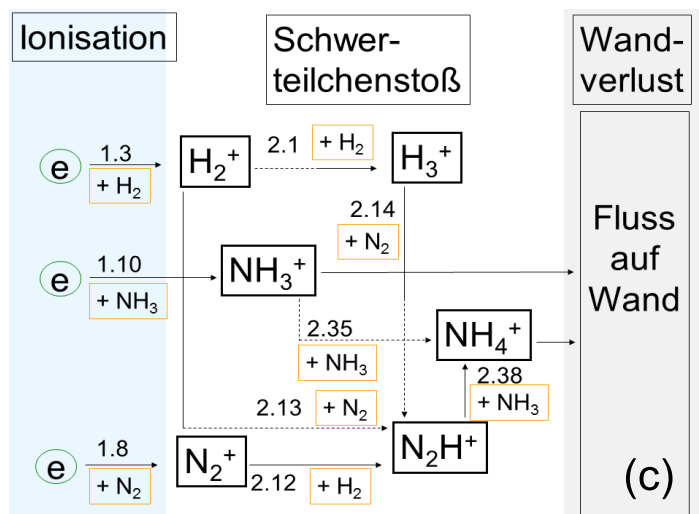
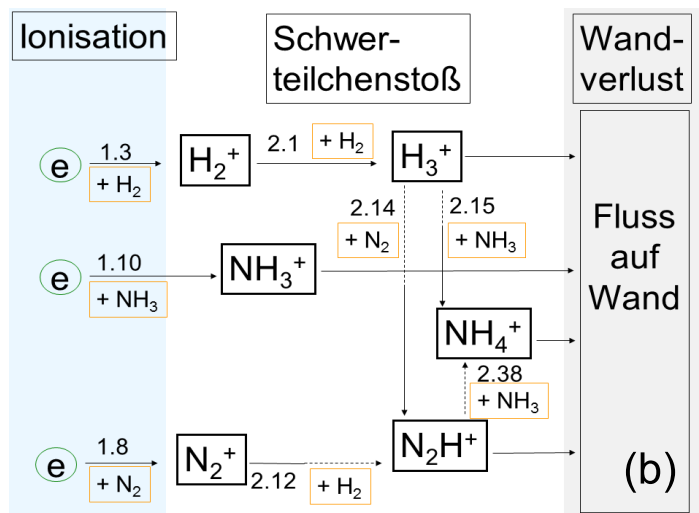
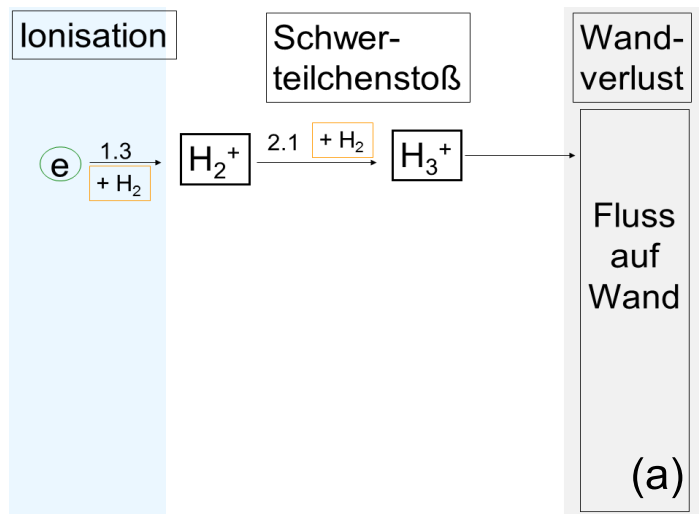


Abbildung 4.35: Produktions- und Verlustreaktionen (siehe Tabellen 3.2-3.4) der häufigsten Ionspezies für  $f_{\text{N}_2} = 0\%$  (a),  $f_{\text{N}_2} = 7,9\%$  (b) und  $f_{\text{N}_2} = 56\%$  (c) in einem  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa.

nen und schließlich der Fluss der Sekundärionen auf die Wand, an der sie rekombinieren.

Durch Beimischung von  $N_2$  zum  $H_2$ -Plasma wird die Ionenchemie erwartungsgemäß viel komplexer. Die prinzipielle Reaktionskette bleibt für geringe  $N_2$ -Anteile erhalten. Den Beginn der Reaktionskette bildet die Ionisation der Hintergrundgase  $H_2$ ,  $N_2$  und  $NH_3$  zur Produktion der Primärionen  $H_2^+$ ,  $N_2^+$  und  $NH_3^+$ . Die häufigsten Sekundärionen werden durch die Primärionen unter Addition eines H-Atoms gebildet. Die Produktion der Sekundärionen ist jedoch deutlich komplexer als im reinen  $H_2$ -Plasma. Zwar wird im  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma mit geringem  $N_2$ -Anteil ( $f_{N_2} = 7,9\%$ , Abb. 4.35(b))  $H_3^+$  vorwiegend aus  $H_2^+$  erzeugt und geht an der Wand verloren. Aber es gibt noch andere Verlustreaktionen. Diese sind für  $n_{H_3^+}$  nicht entscheidend, jedoch für die Dichten der Reaktionsprodukte wichtig. So werden  $NH_4^+$  über Reaktion 2.15 ( $H_3^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + H_2$ ) und  $N_2H^+$  über Reaktion 2.14 ( $H_3^+ + N_2 \rightarrow N_2H^+ + H_2$ ) erzeugt. 2.15 und 2.14 stellen die dominanten Produktionsreaktionen für  $NH_4^+$  und  $N_2H^+$  dar. Man könnte a priori annehmen, dass  $NH_4^+$  über eine Ionen-Molekül-Reaktion aus  $NH_3^+$  über Reaktion 2.35 ( $NH_3^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + NH_2$ ) und  $N_2H^+$  aus  $N_2^+$  über Reaktion 2.12 ( $N_2^+ + H_2 \rightarrow N_2H^+ + H$ ) erzeugt werden würde. Jedoch sind Reaktionen 2.35 und 2.12 nicht die dominanten Produktionskanäle für  $NH_4^+$  bzw.  $N_2H^+$ , da die Dichte von  $H_3^+$  hoch und somit die Reaktionen 2.15 und 2.14 für  $NH_4^+$  und  $N_2H^+$  dominant sind. Reaktion 2.12 ist für  $N_2^+$  die dominante Verlustreaktion. Der Hauptverlustkanal der häufigsten Sekundärionen ( $H_3^+$ ,  $NH_4^+$  und  $N_2H^+$ ) sowie von  $NH_3^+$  ist der Verlust an der Wand.

Im Gegensatz zu  $H_2^+$  und  $N_2^+$  durchquert das Primärion  $NH_3^+$  das Plasma mit hoher Wahrscheinlichkeit ohne reaktive Stöße. Die Rate der Reaktion 2.35, die den dominanten Verlustkanal für  $NH_3^+$  im Volumen darstellt, ist gegeben durch das Produkt der Dichten von  $NH_3^+$  und  $NH_3$  sowie dem zugehörigen Ratenkoeffizienten  $K_{2,35}$ . Während die Werte von  $n_{NH_3^+}$  und  $K_{2,35}$  mit den entsprechenden Werten der Verlustreaktionen für  $H_2^+$  und  $N_2^+$  vergleichbar sind, sind die Dichten von  $H_2$  und  $N_2$  viel höher als die von  $NH_3$ . Somit ist die Rate für die Ionen-Molekül-Reaktion von  $NH_3^+$  mit  $NH_3$  deutlich kleiner als die dominanten Verlustraten von  $H_2^+$  und  $N_2^+$ . Weiterhin reagiert  $NH_3^+$  kaum mit  $H_2$  (siehe  $K_{2,34}$  in Tabelle 3.4) und  $N_2$  [181, 205]. Insgesamt ist daher die Verlustrate der gesamten Volumenreaktionen geringer als die Wandverlustrate.

Wenn der  $N_2$ -Anteil weiter erhöht wird und  $f_{N_2} = 56\%$  erreicht (Abb. 4.35(c)), ändert sich die Reaktionskette (Elektronen - Primärionen - Sekundärionen - Fluss auf Wand) insoweit, dass die Sekundärionen  $H_3^+$  und  $N_2H^+$  nicht hauptsächlich durch die Rekombination an der Wand, sondern durch Ionen-Molekül-Reaktionen im Plasmavolumen verloren gehen. Diese Ionen-Molekül-Reaktionen von  $H_3^+$  (Reaktion 2.14:  $H_3^+ + N_2 \rightarrow N_2H^+ + H_2$ ) und  $N_2H^+$  (Reaktion 2.38:  $N_2H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + N_2$ ) führen zur Produktion von  $NH_4^+$ . Der Hauptverlustkanal von  $NH_4^+$  ist der Verlust an der Wand.  $H_2^+$  wird bei  $f_{N_2} = 56\%$  durch die hohe  $N_2$ -Dichte hauptsächlich zu  $N_2H^+$  umgewandelt (Reaktion 2.13:  $H_2^+ + N_2 \rightarrow N_2H^+ + H$ ). Reaktion 2.13 trägt aber nur einen kleineren Teil zur Produktion von  $N_2H^+$  bei.  $N_2H^+$  wird hauptsächlich aus  $N_2^+$  über Reaktion 2.12 ( $N_2^+ + H_2 \rightarrow N_2H^+ + H$ ) erzeugt. Auch für  $f_{N_2} = 56\%$  geht  $NH_3^+$  hauptsächlich an der Wand verloren. Einen kleineren Beitrag zum Verlust von  $NH_3^+$  liefert die Reaktion 2.35 ( $NH_3^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + NH_2$ ).

### Diskussion der berechneten Radikalteilchendichten

Die Berechnung der Radikalteilchendichten (siehe auch Abb. 4.27) wird durch den Vergleich zwischen den berechneten und den gemessenen Dichten von Ionen, welche aus den Radikalteilchen erzeugt werden, bewertet. Dazu muss zuerst der Zusammenhang zwischen Radikalteilchen und den daraus resultierenden Ionen aufgezeigt werden. Wie schon im  $H_2$ -Ar-Plasma wird  $H^+$  auch im  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma vorwiegend (Anteil an der Gesamtreaktionsrate  $R/R_{tot} \geq 62\%$  für alle betrachteten  $f_{N_2}$ ) durch direkte Ionisation aus atomarem Wasserstoff über Reaktion 1.2 ( $e^- + H \rightarrow H^+ + 2e^-$ ) gebildet.  $H^+$  geht hauptsächlich ( $\nu/\nu_{tot} \geq 53\%$ ) an der Wand verloren.  $NH^+$  wird vorrangig über Reaktion 1.17 ( $e^- + NH \rightarrow NH^+ + 2e^-$ ) er-

zeugt. Dabei ist der Anteil  $R_{1.17}/R_{tot}$  an der Gesamtproduktionsrate bei niedrigem  $N_2$ -Anteil  $R_{1.17}/R_{tot}(f_{N_2} = 0,8\%) = 57\%$  und bei hohem  $N_2$ -Anteil  $R_{1.17}/R_{tot}(f_{N_2} = 56\%) = 74\%$ .  $N^+$  wird aus verschiedenen Spezies erzeugt: aus  $N_2$  über Reaktion 1.9 ( $e^- + N_2 \rightarrow N^+ + N + 2e^-$ ), aus  $N(D)$  über Reaktion 10 von Tabelle 3.12 ( $e^- + N(D) \rightarrow N^+ + 2e^-$ ) und aus  $NH$  über Reaktion 1.18 ( $e^- + NH \rightarrow N^+ + H + 2e^-$ ).  $NH_2^+$  wird fast ausschließlich ( $R/R_{tot} \geq 91\%$  für alle betrachteten  $f_{N_2}$ ) über Reaktion 1.11 ( $e^- + NH_3 \rightarrow NH_2^+ + H + 2e^-$ ) aus  $NH_3$  gebildet.  $N^+$ ,  $NH^+$  und  $NH_2^+$  weisen mindestens jeweils 3 unterschiedliche Verlustkanäle auf, die erheblich zu  $v_{tot}$  beitragen. Zusammengefasst bedeutet das, dass neben  $H$  über  $H^+$  nur  $NH$  über  $NH^+$  durch Vergleich der Ionendichten bewertet werden kann.  $NH_2$  spielt für die Bildung von  $NH_2^+$  fast keine Rolle.  $N$  trägt nur über das metastabile  $N(D)$  zu einem Drittel zur Produktion von  $N^+$  bei.

Die berechnete  $NH^+$ -Dichte stimmt mit der Messung im Großen und Ganzen überein. Die maximale Abweichung beträgt einen Faktor 2. Da  $NH^+$  hauptsächlich aus  $NH$  produziert wird, wird geschlossen, dass die  $NH$ -Dichte realistisch berechnet wird und der tatsächlichen  $NH$ -Dichte bis auf einen Faktor 2 nahe kommt. Die Güte der  $H$ -Dichte, die aus dem Vergleich der berechneten zur gemessenen  $H^+$ -Dichte geprüft werden kann, wurde schon in Abschnitt 4.1.13 besprochen. Die experimentelle und die berechnete  $H^+$ -Dichte stimmen bis auf einen Faktor 5 überein. Somit wird die Größenordnung von  $H$  richtig abgeschätzt.

### Variation des Ar-Anteils

Im  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma mit 1 % Ar-Anteil hat Ar nur einen geringen Einfluss auf die Ionenchemie.  $ArH^+$  und  $Ar^+$  haben sehr geringe Dichten ( $< 4 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$  bzw.  $< 5\%$  von  $n_e$ ). Der Ar-Einfluss wird durch eine  $f_{Ar}$ -Variation zwischen 0 und 50 % unter gleichzeitiger Reduzierung von  $f_{H_2}$  bei festem  $f_{N_2} \approx 3\%$  bei sonst gleichen Plasmabedingungen ( $p = 1,5 \text{ Pa}$  und  $P_{rf} = 200 \text{ W}$ ) untersucht. Die einzigen erwähnenswerten Auffälligkeiten bei den Plasmametern, die durch Erhöhung von  $f_{Ar}$  auftreten, sind der deutliche Anstieg von  $n_e$  (um eine Größenordnung, wenn  $f_{Ar}$  von 0 auf 50 % ansteigt) sowie ein leichter Anstieg von  $n_{NH_3}$  (um einen Faktor 1,5, wenn  $f_{Ar}$  von 0 auf 50 % ansteigt).

Bei  $f_{Ar} = 1\%$  und  $f_{N_2} = 3\%$  weisen  $NH_3^+$  und  $NH_4^+$ , gefolgt von  $N_2H^+$  die höchsten Ionendichten auf.  $n_{ArH^+}$  liegt eine und  $n_{Ar^+}$  zwei Größenordnungen unter  $n_{NH_3^+}$ . Wenn der Ar-Anteil von 1 auf 10 % erhöht wird, steigen  $n_{ArH^+}$  und  $n_{Ar^+}$  um jeweils eine Größenordnung.  $n_{ArH^+}$  nimmt dabei linear mit  $f_{Ar}$  zu. Alle anderen Ionendichten bleiben aber als Funktion von  $f_{Ar}$  näherungsweise konstant. Im Bereich von  $30 < f_{Ar} < 60\%$  weisen  $NH_3^+$  und  $ArH^+$  die häufigsten Ionendichten auf. Andere Ionen haben eine um mindestens einen Faktor 10 geringeren Anteil an der Gesamtionendichte. Die Güte der Beschreibung des Experiments der Ar-Variation mit dem hier ausgearbeiteten Modell ist im Wesentlichen die gleiche wie bei der bereits diskutierten  $N_2$ -Variation.  $ArH^+$  wird vorrangig aus  $Ar^+$  über Reaktion 2.6 ( $Ar^+ + H_2 \rightarrow ArH^+ + H$ ) gebildet.  $NH_3^+$  wird über Reaktion 1.10 ( $e^- + NH_3 \rightarrow NH_3^+ + 2e^-$ ) und 2.39 ( $Ar^+ + NH_3 \rightarrow NH_3^+ + Ar$ ) produziert. Bei  $f_{Ar} = 56\%$  wird die Ionenchemie maßgeblich von  $ArH^+$  beeinflusst: Während für geringere Ar-Anteile  $NH_4^+$  und  $N_2H^+$  aus  $H_3^+$  gebildet werden (siehe Abb. 4.35), werden bei  $f_{Ar} = 56\%$  diese Ionen vorwiegend aus  $ArH^+$  produziert.

### Diskussion der Abweichung der Primärionendichten zwischen Modell und Experiment

Wie in Abschnitt 4.2.10 gezeigt ist, weichen einzig die berechneten Dichten der Primärionen  $H_2^+$ ,  $N_2^+$  und  $Ar^+$  deutlich zu höheren Werten hin von den Messergebnissen ab. Die Sekundärionen  $H_3^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $N_2H^+$  und  $ArH^+$  werden vom Modell bis auf einen Faktor 2 zufriedenstellend beschrieben. Zur Klärung dieser Diskrepanz, dass Primärionen vom Modell schlecht und Sekundärionen gut beschrieben werden, werden im Folgenden verschiedene Modellparameter diskutiert.

Gegen die Vermutung, einzelne Ratenkoeffizienten von Ionen-Molekül-Reaktionen zwischen Wasserstoff und Stickstoff aus den Tabellen 3.3 und 3.4 seien nicht korrekt, kann wie folgt argumentiert werden. Am Beispiel der Diskussion des Ratenkoeffizienten  $K_{2.1}$  (Reaktion 2.1:  $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$ ) wird dies demonstriert. Angenommen  $K_{2.1}$  wäre nicht korrekt, alle anderen Ratenkoeffizienten sind korrekt und es würde deshalb zu der o. g. Diskrepanz kommen, dann wird im  $\text{H}_2$ -Plasma bei  $f_{\text{N}_2} = 0\%$ , bei der Reaktion 2.1 eine entscheidende Rolle in der Ionenchemie spielt, die  $\text{H}_2^+$ -Dichte vom Modell nicht korrekt beschrieben. Für große  $\text{N}_2$ -Beimischungen, bei denen  $\text{H}_2^+$  aber über Reaktion 2.13 ( $\text{H}_2^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}^+ + \text{H}$ ) hauptsächlich in  $\text{N}_2\text{H}^+$  umgewandelt wird (siehe Abb. 4.35), sollte das Modell die  $\text{H}_2^+$ -Dichte korrekt beschreiben. Wie aber in Abschnitt 4.2.10 gezeigt wurde, ist dies nicht der Fall (siehe Abb. 4.33 für hohe  $f_{\text{N}_2}$ ). Daher liegt es vermutlich nicht an vereinzelt mutmaßlich falschen Ratenkoeffizienten der Ionen-Molekül-Reaktionen, dass die Primärionen vom Modell nicht korrekt beschrieben werden.

Es werden die Modelleingangsparameter  $n_e$  und  $T_e$ ,  $t_{\text{wrad}}$ ,  $T_g$  und  $l_{el}$  bezüglich der Diskrepanz der Primärionen diskutiert. Wie in Abschnitt 4.1.12 gezeigt haben die Modelleingangsparameter  $n_e$  und  $T_e$  keinen oder nur einen mäßigen Einfluss auf die normierten Ionendichten.  $t_{\text{wrad}}$  hätte nur einen direkten Einfluss auf Ionen, die aus Radikalteilchen produziert werden, also  $\text{H}^+$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{NH}^+$  und  $\text{NH}_2^+$ . Eine Variation der Zylinderhöhe  $l_{el}$  von 0,06 auf 0,20 m wirkt sich jedoch deutlich auf die Dichte der Primärionen  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{N}_2^+$  und  $\text{Ar}^+$  aus. Ein  $l_{el}$  von 0,20 m hat zur Folge, dass die Elektronentemperatur geändert wird, um die Quasineutralitätsbedingung zu erfüllen. Dadurch ändern sich die berechneten Primärionendichten, die nun bis auf einen Faktor von 2 mit der Messung übereinstimmen. Die Sekundärionendichten weichen moderat um einen Faktor 5 von den Messwerten ab. Insgesamt ergibt sich somit eine leichte Verbesserung bei der Beschreibung der experimentellen Daten im Vergleich zum Ergebnis für  $l_{el} = 0,06$  m. Das Ergebnis hätte auch mit einer Variation der Gastemperatur  $T_g$  erreicht werden können (siehe dazu Abschnitt 4.1.12). Dazu wäre aber ein  $T_g = 160$  K notwendig, was in einem Niedertemperaturplasma nicht sinnvoll ist.

Durch die Erhöhung der Zylinderhöhe im Modell von 0,06 auf 0,20 m erhöht sich der Anteil der Raten der Ionen-Molekül-Reaktionen und verringert sich der Anteil der Wandverluste an der Gesamtrate einer Ionenspezies. Anschaulich gesehen vergrößert sich das Plasmavolumen des Modells und es können mehr Ionen-Molekül-Reaktionen stattfinden. Der Anteil des Wandverlustes an der Gesamtrate wird somit geringer.

Durch den Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Ionendichten bei Veränderung der Werte von  $l_{el}$  und  $T_e$  wird der Anschein erweckt, dass die bisherigen Werte von  $l_{el}$  und  $T_e$  keine korrekten Modelleingangsparameter sind, um das Experiment zu beschreiben. Interessant ist aber dazu eine Betrachtung eines Plasmas mit einer Ionenspezies, deren Ionenchemie keine Ionen-Molekül-Reaktionen aufweist. Untersucht wird dazu ein  $\text{H}_2$ -He-Plasma, dessen detaillierte Beschreibung und Ergebnisse sich im Anhang in Abschnitt 6.8 befinden. Im  $\text{H}_2$ -He-Plasma weist das  $\text{He}^+$ -Ion im Wesentlichen keine Ionen-Molekül-Reaktionen auf. Es wird eine Berechnung für  $l_{el} = 0,06$  m sowie 0,20 m und 0,018 m durchgeführt. Das Ergebnis ist, dass nur für  $l_{el} = 0,06$  m die berechnete  $\text{He}^+$ -Dichte mit der Messung übereinstimmt. Dies bedeutet, dass der ursprüngliche Wert für die Zylinderhöhe von  $l_{el} = 0,06$  und die damit verbundene Elektronentemperatur die Ionendichten richtig beschreiben, die im Wesentlichen keine Ionen-Molekülreaktionen aufweisen.

Um diese Diskrepanz der Primärionendichten zwischen Modell und Experiment genauer zu untersuchen, können Untersuchungen mit einer orts aufgelösten Modellierung in Form einer Particle-in-Cell-Simulation Aufschlüsse geben, die mit dem hier verwendeten nulldimensionalen Modell nicht möglich sind. Nichtsdestotrotz werden mit diesem hier verwendeten nulldimensionalen Modell, welches man mit relativ geringem Aufwand realisieren kann, die wichtigsten Eigenschaften, d. h. die qualitativen Merkmale der Ionenspeziesverteilung, die Größenordnung und das Kurvenverhalten der Ionendichten zufriedenstellend beschrieben.

## Vergleich mit einem DC-Plasma

Im Folgenden werden die Ergebnisse von Carrasco et al. [16] mit den eigenen Daten verglichen. Die Plasmabedingungen von Carrasco et al. kommen dem hier untersuchten  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasma am nächsten, Plasmabedingungen in Publikationen von anderen Autoren weichen stärker ab. Weiterhin benutzen Carrasco et al. zur Ermittlung ihrer experimentellen Daten gleiche Diagnostiken, welche auch in der vorliegenden Arbeit verwendet werden. Carrasco et al. [16] studierten eine Hohlkathoden-DC-Entladung bei einem Gesamtdruck von 0,8, 2,0 und 8,0 Pa mit den Abmessungen  $l = 340$  mm und  $r = 50$  mm. Die Details zum Plasmakammeraufbau und Eigenschaften der DC-Entladung sind in Abschnitt 4.1.13 beschrieben. Die Plasmakammer bestand aus Edelstahl. In der Entladung betragen die Randschichtspannungen 300-450 eV. Die Randschichtdicke lag im Bereich von 15-20 mm. Die Dichten  $n_j$  der stabilen Neutralen  $j$  wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer vor ( $P_{on}$ ) und während ( $P_{off}$ ) des Plasma-Betriebes gemessen. Es wurde das Gasmischungsverhältnis von  $\text{H}_2:\text{N}_2=90:10$  ( $P_{off}$ ) untersucht. Bei ( $P_{on}$ ) betrug das gemessene  $f_{\text{N}_2} \approx 7$  % und war innerhalb der Messgenauigkeit unabhängig vom untersuchten Druck.  $f_{\text{NH}_3}$  sank von 5 % bei 0,8 Pa über 3 % bei 2 Pa auf 2,5 % bei 8 Pa. Im Vergleich dazu sind die eigenen Messergebnisse  $f_{\text{NH}_3} = 5,7$  % bei  $f_{\text{N}_2} = 7,9$  % und  $p = 1,5$  Pa. Das eigene  $f_{\text{NH}_3}$  liegt daher nur einen Faktor von ca. 2 über dem Wert bei 2 Pa von Carrasco et al. Dieser Unterschied (Faktor 2) wird der stark unterschiedlichen Plasmaerzeugungsart sowie den unterschiedlichen Plasmakammergeometrien zwischen der eigenen Arbeit und Carrasco et al. zugeschrieben. Insgesamt stimmen die Größenordnungen der Werte von  $f_{\text{NH}_3}$  zwischen Carrasco et al. und der eigenen Arbeit trotz der Unterschiede im experimentellen Aufbau der Plasmakammer überein.

Die Rotationstemperatur  $T_{rot}$  ermittelten sie aus einer Schwingungsbande von  $\text{N}_2^+$ . Sie ermittelten eine Rotationstemperatur von 350 K. Dieser Wert liegt nur leicht über der Gastemperatur und ist geringer als der Wert der vorliegenden Arbeit. Da Carrasco et al. einen anderen Plasmaerzeugungstyp (d.h. DC-Plasma) verwendeten, ist der Vergleich der Gastemperaturen zwischen Carrasco et al. und der vorliegenden Arbeit schwierig. Eventuell kann der Unterschied der Gastemperaturen auch an der unterschiedlichen Entladungsgeometrie der Plasmakammern liegen.

$T_e$  und  $n_e$  wurden einerseits mit einer Doppel-Langmuir-Sonde gemessen und andererseits mit einem Ratengleichungsmodell berechnet. Bei einem Druck von 2 Pa und einer  $\text{N}_2$ -Beimischung von 7 % ist das experimentell ermittelte  $T_e = 3,4 \pm 0,5$  eV und das berechnete  $T_e = 3,1$  eV. In der vorliegenden Arbeit beträgt das gemessene  $T_e$  bei  $f_{\text{N}_2} = 7,9$  % 3,5 eV und bei  $f_{\text{N}_2} = 20$  % 3,3 eV und ist somit trotz der unterschiedlich erzeugten Plasmen (IC-Plasma in der vorliegenden Arbeit und DC-Plasma bei Carrasco et al.) in guter Übereinstimmung mit Carrasco et al. Die berechneten  $T_e$  von der vorliegenden Arbeit (3,6 eV bei  $f_{\text{N}_2} = 7,9$  %) und von Carrasco et al. (3,1 eV bei  $f_{\text{N}_2} = 7$  %) liegen in Anbetracht der unterschiedlichen Experimente und daher unterschiedlichen Modellannahmen dieser Arbeiten nah beieinander.

Bei einem Druck von 2 Pa und einer  $\text{N}_2$ -Beimischung von 7 % ist das experimentell ermittelte  $n_e = (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  und das berechnete  $n_e = 3,6 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ . In der vorliegenden Arbeit beträgt bei  $f_{\text{N}_2} = 7,9$  % das gemessene  $n_e = 1,3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  und liegt somit trotz der unterschiedlich erzeugten Plasmen in der gleichen Größenordnung wie die Werte von Carrasco et al.

Insgesamt stimmen die Plasmaparameter  $n_e$  und  $T_e$  sowie die  $\text{NH}_3$ -Dichte trotz des großen Unterschiedes in der Plasmaerzeugung (Carrasco: Hohlkathoden-DC-Entladung; vorliegende Arbeit: induktiv gekoppeltes Plasma) recht gut überein. Somit ist es möglich, die relativen Ionendichten der beiden Arbeiten zu vergleichen, da die Ionenchemie und die zur Produktion der Ionen wichtigen Produktionsraten aufgrund der ähnlichen Plasmaparameter vergleichbar sein sollte.

Mit einem Plasmamonitor wurden die Ionendichten experimentell bestimmt. Zusätzlich berechneten Sie die Dichten der Ionen und der Radikalteilchen mit einem Ratengleichungsmodell, welches Reaktionen im Volumen betrachtet (siehe auch Abschnitt 4.1.13) und einem Oberflä-



chenmodell, um die  $\text{NH}_3$ -Dichte aus den Radikalteilchenflüssen auf die Wand sowie deren Reaktionen auf der Oberfläche zu berechnen. Die berechnete  $\text{NH}_3$ -Dichte entspricht schließlich der gemessenen und liegt in der Größenordnung der  $\text{N}_2$ -Dichte. In einem  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$ -Plasma werden zum Einen bei festem  $\text{N}_2$ -Anteil von  $f_{\text{N}_2} = 7\%$  unterschiedliche Drücke (0,8, 2 und 8 Pa) [16] und zum Anderen bei einem festen Druck von  $p = 8$  Pa unterschiedliche  $\text{N}_2$ -Anteile ( $0 < f_{\text{N}_2} < 10\%$ ) [90] untersucht. Bei  $f_{\text{N}_2} = 7\%$  und 0,8 Pa sehen sie, dass sowohl im Modell als auch im Experiment  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{N}_2\text{H}^+$  ähnliche Dichten aufweisen. Steigt der Druck an, so steigt die  $\text{NH}_4^+$ -Dichte an und hat bei 8 Pa mit Abstand die höchste Ionendichte [16]. Carrasco et al. schreiben diesen Anstieg der Umwandlung von  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{NH}_3^+$  und  $\text{N}_2\text{H}^+$  durch Stoß an  $\text{NH}_3$  in  $\text{NH}_4^+$  zu, das sie mit ihrem Ratengleichungsmodell zeigen.  $T_e$  sinkt mit steigendem Druck, sodass bei 8 Pa  $T_e$  niedriger als bei 0,8 Pa ist. Die Umwandlung von  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{NH}_3^+$  und  $\text{N}_2\text{H}^+$  in  $\text{NH}_4^+$  ist bei hohem Druck und somit niedrigen Elektronentemperaturen am effektivsten [16]. Weiterhin berichteten Carrasco et al., dass  $\text{NH}_3^+$  vorwiegend durch Rekombination an der Wand verloren geht. Dies wird auch in der vorliegenden Arbeit beobachtet.

In Ref. [90] untersuchten Carrasco et al. bei 8 Pa ein  $\text{H}_2$ -Plasma mit geringer  $\text{N}_2$ -Beimischung. Sie beobachteten, dass für  $0 < f_{\text{N}_2} < 10\%$  die Sekundärionen  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{N}_2\text{H}^+$  die höchsten Ionendichten aufweisen. Die Primärionen  $\text{H}_2^+$  und  $\text{N}_2^+$  haben dagegen nur einen sehr geringen Anteil an der Gesamtionendichte. Auch in der vorliegenden Arbeit wird beobachtet, dass die Sekundärionen eine deutlich höhere Dichte als die Primärionen aufweisen. Im  $\text{H}_2$ -Plasma mit geringer  $\text{N}_2$ -Beimischung ( $f_{\text{N}_2} < 2\%$ ) ist  $\text{H}_3^+$  das dominante Ion. Bei weiter steigendem  $f_{\text{N}_2}$  wird  $\text{NH}_4^+$  dominant (ab  $f_{\text{N}_2} > 4\%$ ). Auch in der vorliegenden Arbeit ist bei 1,5 Pa  $\text{H}_3^+$  bis  $f_{\text{N}_2} < 3\%$  in Übereinstimmung mit Carrasco et al. die dominante Ionenspezies. Für  $f_{\text{N}_2} > 3\%$  sind in der vorliegenden Arbeit die Ionendichten von  $\text{NH}_3^+$  und  $\text{NH}_4^+$  im Vergleich zu anderen  $n_i$  am größten und weisen  $\text{NH}_3^+$  und  $\text{NH}_4^+$  näherungsweise gleiche Dichten auf. Bei Carrasco et al. wurde ein Druck von 8 Pa verwendet, welcher  $n_{\text{NH}_4^+}$  durch Ladungsaustauschreaktionen deutlich im Vergleich zu  $n_{\text{NH}_3^+}$  ansteigen lässt.

Carrasco et al. [90] zeigen darüber hinaus eine Zeitentwicklung der Ionenspezies  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{N}_2\text{H}^+$  sowie der Hintergrundgasdichten nach Plasmazündung. Dabei ist die  $\text{NH}_3$ -Dichte erst nach 0,1 s in der Größenordnung der  $\text{N}_2$ -Dichte, da  $\text{NH}_3$  auf der Wand durch mehrere Schritte aus N und H langsam gebildet wird.  $n_{\text{H}_3^+}$  hat nach  $\approx 10^{-7}$  s ein Maximum (dominantes Ion), sinkt ab und wird durch  $\text{N}_2\text{H}^+$  als dominantes Ion nach  $\approx 10^{-6}$  s abgelöst. Erst nachdem  $n_{\text{NH}_3}$  nach  $\approx 3 \cdot 10^{-1}$  s die Gleichgewichtsdichte erreicht hat, ist  $n_{\text{NH}_4^+}$  das dominante Ion. Somit wird deutlich gezeigt, dass ohne  $\text{NH}_3$  kein  $\text{NH}_4^+$  durch Ladungsaustauschstöße gebildet werden kann.

Zusammengefasst stimmen die Beobachtungen und Diskussionen bezüglich der Ionendichten und der Ionenchemie von  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{N}_2\text{H}^+$  zwischen Carrasco et al. und der vorliegenden Arbeit im Wesentlichen überein. Carrasco et al. beschränken sich jedoch auf die dominanten Ionen. Weitere Ionenspezies wurden in Carrasco et al. nicht diskutiert.

## Vergleich mit weiteren Referenzen

Chen et al. [94] haben unter mit der vorliegenden Arbeit vergleichbaren Bedingungen die  $\text{NH}_3$ -Dichte gemessen. Sie untersuchten ein IC-Plasma bei 1 Pa und 400 W. Das Plasma wurde durch eine Spule induktiver Kopplung in einer separaten Plasmakammer erzeugt. Der Remote-Bereich, war mit der Plasmakammer durch eine 5-mm-Öffnung verbunden. Der Remote-Bereich war von einer Edelstahlwand umgeben. Im Remote-Bereich wurden die H- und die N-Dichte mit Vakuum-Ultraviolett-Absorptionsspektroskopie (VUVAS) gemessen. Die  $\text{NH}_3$ -Dichte wurde mit einem Quadrupol-Massenspektrometer gemessen. Bei einer  $f_{\text{N}_2}$ -Variation wies die  $\text{NH}_3$ -Dichte ein Maximum von  $n_{\text{NH}_3} = 2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$  bei  $f_{\text{N}_2} = 40\%$  auf. Dies entspricht bei  $f_{\text{N}_2} = 40\%$  einem  $\text{NH}_3$ -Anteil von 8 % an der Gesamteilchendichte, wobei hierfür eine Gastemperatur  $T_g = 300$  K angenommen wurde. Sowohl das Maximum des  $\text{NH}_3$ -Anteils als auch die Position

des Maximums bei Chen et al. stimmen recht gut mit den Werten der vorliegenden Arbeit (Maximum von  $f_{\text{NH}_3} = 12\%$  bei  $f_{\text{N}_2} = 36\%$ ) überein.

Insgesamt stimmen die Größenordnungen der Werte von  $f_{\text{NH}_3}$  zwischen Carrasco et al., Chen et al. und der eigenen Arbeit trotz der Unterschiede im experimentellen Aufbau der Plasmakammer überein.

Das in dieser Arbeit experimentell ermittelte  $T_e$  wird mit Daten von Jang and Lee [36] verglichen. Jang and Lee [36] untersuchten ein induktiv gekoppeltes  $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Plasma bei 13,56 MHz mit einer HF-Leistung von 800 W.  $T_e$  wurde aus dem Anstieg des Elektronenverarmungsbereiches der EEPF bestimmt. Die EEPF wurde aus der  $I/V$ -Charakteristik einer Langmuir-Sonde bestimmt. In der vorliegenden Arbeit wird  $T_e$  über Gleichung 2.28 aus  $\Delta V$  bestimmt. Die Interpretation dieses  $T_e$  ist, dass dieses  $T_e$  die Energie bzw. die Temperatur der hochenergetischen Elektronen in der EEPF beschreibt (siehe Abschnitt 4.1.5). Somit betrachten Jang and Lee und die vorliegende Arbeit das  $T_e$ , welches die hochenergetischen Elektronen der EEPF beschreibt. Sie studierten eine  $f_{\text{N}_2}$ -Variation in einem  $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Plasma bei einem Druck von 5,3 Pa. Das gemessene  $T_e$  ist in Abhängigkeit von  $f_{\text{N}_2}$  im Bereich von  $10 \leq f_{\text{N}_2} \leq 90\%$  konstant und beträgt ungefähr 2 eV. Auch das  $T_e$  der vorliegenden Arbeit weist in Übereinstimmung mit Jang and Lee im Bereich von  $10 \leq f_{\text{N}_2} \leq 100\%$  eine sehr geringe Variation mit variierendem  $f_{\text{N}_2}$  auf.

Jang and Lee untersuchten weiterhin eine Druckvariation eines  $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Plasmas bei  $f_{\text{N}_2} = 90\%$ . Dabei fällt  $T_e$  von 3 eV bei 1,3 Pa auf 2 eV bei 5,3 Pa monoton ab. In der vorliegenden Arbeit liegt  $T_e$  bei 1,5 Pa im Bereich von  $50 \leq f_{\text{N}_2} \leq 90\%$  zwischen 2,9 und 3,3 eV. Diese Werte stimmen mit den Werten von Jang and Lee bei 1,3 Pa überein.

$n_e$  wurde bei Jang and Lee [36] aus dem Elektronensättigungsstrom der  $I/V$ -Charakteristik einer Langmuir-Sonde bestimmt. Sie studierten eine  $f_{\text{N}_2}$ -Variation in einem  $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Plasma bei einem Druck von 5,3 Pa. Das gemessene  $n_e$  steigt im Bereich von  $10 \leq f_{\text{N}_2} \leq 30\%$  mit steigendem  $f_{\text{N}_2}$  geringfügig an und ist im Bereich von  $30 \leq f_{\text{N}_2} \leq 90\%$  mit ungefähr  $1,5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  konstant. Auch das  $n_e$  der vorliegenden Arbeit weist in Übereinstimmung mit Jang and Lee im Bereich von  $10 \leq f_{\text{N}_2} \leq 30\%$  einen Anstieg von  $n_e$  mit steigendem  $f_{\text{N}_2}$  und im Bereich von  $30 < f_{\text{N}_2} < 60\%$  eine sehr geringe Variation mit variierendem  $f_{\text{N}_2}$  auf. Einzig der Anstieg von  $n_e$  im Bereich von  $10 \leq f_{\text{N}_2} \leq 30\%$  ist in der vorliegenden Arbeit geringfügig höher als bei Jang and Lee.

Jang and Lee untersuchten weiterhin eine Druckvariation eines  $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Plasmas bei  $f_{\text{N}_2} = 90\%$ . Dabei ist  $n_e$  im Bereich von  $1,3 < p < 5,3$  Pa annähernd konstant. In der vorliegenden Arbeit liegt  $n_e$  bei 1,5 Pa im Bereich von  $0 \leq f_{\text{N}_2} < 60\%$  zwischen  $0,8$  und  $2,0 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ , wobei diese Werte den Wertebereich von Jang and Lee einschließen. Trotz der unterschiedlichen Entladungsgeometrien und den unterschiedlichen HF-Leistungen beobachten beide Arbeiten fast gleiche  $n_e$ -Werte.

Insgesamt weisen bei einem Vergleich zwischen Jang and Lee und der vorliegenden Arbeit die jeweiligen Ergebnisse der Plasmaparameter  $n_e$  und  $T_e$  eine angemessene Übereinstimmung aus.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine umfassende experimentelle Untersuchung eines induktiv gekoppelten Plasmas mit den Gasmischungen H<sub>2</sub>-Ar und H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar durchgeführt und die Dichten und Temperaturen der Hintergrundgaspezies sowie der Elektronen experimentell ermittelt. Mit einem Ratengleichungsmodell wurden die Dichten der Radikalteilchen und der Ionen berechnet. Somit war es möglich, einerseits die Reaktionen, die zur Entstehung der untersuchten Spezies führen, aufzuzeigen und andererseits den Zusammenhang zwischen den Plasmabedingungen (Druck und Gasmischung) und den Plasmaparametern (Elektronentemperatur, Ionendichten, Radikalteilchendichten) zu ermitteln. Herausfordernd waren bei der umfangreichen Untersuchung der Dichten zwei Themen: die Quantifizierung der Ionendichten und die Bestimmung des Wandverlustes von Radikalteilchen. Die in der Arbeit ausgearbeiteten und verwendeten Methoden wurden zuerst am H<sub>2</sub>-Ar-Plasma mit einer relativ übersichtlichen Plasmachemie angewendet und getestet. Anschließend wurden die Methoden zur Anwendung auf das komplexere H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma übertragen.

### 5.1 H<sub>2</sub>-Ar-Plasma

Für ein energiedispersives Massenspektrometer (Plasmamonitor) wurde ein Kalibrierverfahren entwickelt, um aus massenaufgelösten Signalintensitäten absolute Ionendichten abzuleiten. Die Kalibrierprozedur berücksichtigt die energie- und massenabhängige Transmission des Plasmamonitors. Die massenabhängige Transmission wurde durch Neutralgasmassenspektrometrie bestimmt. Nur wenn die energieabhängige Transmission entweder bekannt oder konstant ist, ist das integrierte Signal auch proportional zum Ionenfluss der einzelnen Ionenspezies. Um diese relativen Flüsse in absolute Flüsse umzuwandeln, ist eine zusätzliche Diagnostik, wie zum Beispiel eine Langmuir-Sonde oder ein Gegenfeldanalysator, notwendig. Um diese experimentellen Ergebnisse mit Modellwerten zu vergleichen, wurden die Ionenflüsse in Ionendichten durch Anwendung eines Randschichtmodells umgerechnet.

Das Verfahren wurde an einem H<sub>2</sub>-Ar-Plasma, welches induktiv bei einer Radiofrequenz (HF) von 13,56 MHz durch eine planare Spule erzeugt wurde, angewandt. Zusätzlich zu den Plasmamonitormessungen wurden optische Emissionsspektroskopie, Gegenfeldanalysator und Langmuir-Sonde zur Plasmadiagnostik verwendet. Bei einem festgehaltenen Gasdruck von 1,0 Pa wurde der Ar-Anteil zwischen 0 und 100 % variiert. Die Elektronendichte  $n_e$  wurde durch HF-Leistungsvariation auf circa  $3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  gehalten. Die Gastemperatur im H<sub>2</sub>-Ar-Plasma wurde aus der relativen Linienintensitätsverteilung der ersten 5 Rotationslinien Q<sub>1</sub> – Q<sub>5</sub> im Schwingungsband  $v' = v'' = 2$  des Fulcher- $\alpha$ -Übergangs ( $d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g^+$ ) von H<sub>2</sub> bestimmt und beträgt  $(540 \pm 50)$  K. Der Dissoziationsgrad von Wasserstoff  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  wurde über Aktinometrie bestimmt und ist mit einem Mittelwert von  $(1,7 \pm 0,4)$  % für Ar-Anteile zwischen 13 und 72 % unabhängig von der Ar-Zumischung. Die Elektronentemperatur  $T_e$  ist im reinen H<sub>2</sub>-Plasma höher als im reinen Ar-Plasma. Dies wird auf die unterschiedlichen Ionenmassen zurückgeführt.

Im reinen H<sub>2</sub>-Plasma ist H<sub>3</sub><sup>+</sup> das dominante Ion mit einem Anteil von 70 % an der Gesamtionendichte. H<sub>2</sub><sup>+</sup> trägt ungefähr 30 % und H<sup>+</sup> ungefähr 1 % zur Gesamtionendichte bei. Durch Zumischung von Ar ist in einem großen Parameterbereich ArH<sup>+</sup> mit Abstand die dominante Ionenspezies. Ar<sup>+</sup> ist die zweithäufigste Ionenspezies in diesem Bereich und zeigte eine mit steigendem Ar-Anteil steigende Dichte. Diese Messungen zeigen deutlich, dass die dominanten Ionenspezies in einem Niedertemperaturplasma im untersuchten Druckbereich nicht notwendigerweise die Primärionen, welche durch elektronenstoßinduzierte Ionisation erzeugt werden, sondern die Sekundärionen, die durch Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase erzeugt werden, sind.

Zur theoretischen Beschreibung der experimentellen Ergebnisse wurde ein Ratengleichungsmodell entwickelt. Das Modell berechnet die Ionendichten  $n_i$  und die Radikalteilchendichten  $n_{rad}$ . Eingangparameter in das Modell sind die erforderlichen Ratenkoeffizienten und experimentell erhaltene Größen, nämlich die Elektronendichte  $n_e$ , die Gastemperatur  $T_g$ , der Gesamtdruck  $p$ , die Dichte des atomaren Wasserstoffs  $n_H$ , die Temperaturen  $T_{rad}$  der Radikalteilchen, die Partialdrücke  $f_j$  der Hintergrundgase  $j$  und die Geometrie der Plasmakammer.

Im untersuchten H<sub>2</sub>-Ar-Plasma werden die Primärionen H<sub>2</sub><sup>+</sup> und Ar<sup>+</sup> effektiv in die Sekundärionen H<sub>3</sub><sup>+</sup> und ArH<sup>+</sup> umgewandelt. Die Ionen, welche Ar beinhalten (Ar<sup>+</sup> und ArH<sup>+</sup>), tragen wesentlich stärker zur Ionendichte bei als die Ionen, die nur H beinhalten (H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup> und H<sub>3</sub><sup>+</sup>). Dies wird im Wesentlichen durch den starken Verlust der H<sub>x</sub><sup>+</sup>-Ionen zur Wand verursacht. Der Wandverlust wird durch den Wandverlustratenkoeffizienten beschrieben, welcher proportional zur  $M_i^{-0,5}$  ( $M_i$  - Ionenmasse) ist. Der Verlust von H<sub>x</sub><sup>+</sup> ist deutlich größer als der von Ar(H)<sup>+</sup>, da H<sub>x</sub><sup>+</sup> eine deutlich geringere Masse als Ar(H)<sup>+</sup> besitzt. Da H<sup>+</sup> und H<sub>2</sub><sup>+</sup> im Wesentlichen aus H bzw. H<sub>2</sub> durch Elektronenstoßionisation hervorgehen, hängen die Dichten dieser Primärionen stark von den Dichten der Neutralen ab. Da zusätzlich die Ratenkoeffizienten der direkten Ionisation durch Elektronenstoß von H und H<sub>2</sub> vergleichbar sind, spiegelt das H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Dichteverhältnis das H/H<sub>2</sub>-Dichteverhältnis wider.

Für das H<sub>2</sub>-Ar-Plasma beschreibt das verwendete Modell die Ionendichten angemessen gut. Die Hauptmerkmale, d.h. die qualitative Häufigkeit der Ionenspezies, die Ionendichteabhängigkeit vom Ar-Anteil  $f_{Ar}$  und die Elektronentemperatur als Funktion von  $f_{Ar}$ , werden vom Modell gut wiedergegeben. Allerdings verbleiben auch einige quantitative Abweichungen zwischen Modell und Experiment. Es wurden zwei deutliche Abweichungen diskutiert: zum Einen die Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Dichten von H<sub>3</sub><sup>+</sup> und H<sub>2</sub><sup>+</sup> und zum Anderen die Abweichung zwischen den berechneten und gemessenen Dichten von ArH<sup>+</sup> und Ar<sup>+</sup>. Durch eine Veränderung des Ratenkoeffizienten der Reaktion  $ArH^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + Ar$  konnte gezeigt werden, dass sich die Abweichungen zwischen Modell und Experiment von der ArH<sup>+</sup>-, Ar<sup>+</sup>- und H<sub>3</sub><sup>+</sup>-Dichte erheblich reduzieren, sodass die Zuverlässigkeit des Wertes in Frage gestellt wird.

Im verwendeten Modell wurde die Elektronentemperatur  $T_e$  gefittet, um die Quasineutralitätsbedingung zu erfüllen. Das berechnete  $T_e$  zeigt den gleichen Verlauf wie das gemessene  $T_e$ , aber liegt systematisch geringfügig höher als die gemessenen Werte. Die berechnete Dichte des atomaren Wasserstoffs  $n_H^c$  wurde an die gemessene Dichte des atomaren Wasserstoffs  $n_H^m$  durch eine Variation der Wandverlustzeit  $t_{wH}$  angepasst.  $t_{wH}$  ist im untersuchten  $f_{Ar}$ -Bereich der H<sub>2</sub>-Ar-Mischung nahezu konstant.

Um die Wandverlustzeit  $t_{wH}$  genauer zu studieren, wurde  $t_{wH}$  über die Messung der relativen H-Atomdichte mit der Ionisationsschwellenmassenspektrometrie im Afterglow eines reinen H<sub>2</sub>-Plasmas als Funktion der Zeit ermittelt. Im Afterglow während der HF-Leistungs-Aus-Phase ( $P_{off}$ ) besteht das Signal aus zwei Bereichen: zu Beginn der  $P_{off}$ -Phase zwischen  $0 < t \lesssim 1$  ms fällt das Signal schneller ab als für Bereiche  $t \gtrsim 1$  ms.  $t_{wH}$  wurde aus dem schnell abklingenden Bereich ermittelt. Bei der untersuchten Druckvariation des reinen H<sub>2</sub>-Plasmas im Bereich von  $3,0 \leq p \leq 10,0$  Pa steigt  $t_{wH}$  mit steigendem Druck von 0,15 auf 0,31 ms an. Die Werte wiesen näherungsweise eine lineare Abhängigkeit von  $p$  mit Offset auf.

Aus der Druckvariation wurden die Temperatur  $T_H$  sowie die Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit  $\beta_H$  von H auf Edelstahl ermittelt. Dazu wurde ein Modell verwendet, welches die Wandverlustzeit  $t_{wH}$  als die Summe aus der Diffusionszeit und der Oberflächenverlustzeit beschreibt. Die Wandverlustzeit ist eine Funktion der Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit, der Kammergeometrie, der Radikalteilchengeschwindigkeit und der Diffusion. Aus den Messungen der Wandverlustzeit im Afterglow wurden folgende Werte ermittelt:  $T_H = 680$  K und  $\beta_H$  von H auf Edelstahl = 0,44. Das hier ermittelte  $\beta_H = 0,44$  liegt in vergleichbarer Größenordnung, jedoch deutlich über den Literaturwerten. Der Grund für diese Abweichung ist jedoch nicht geklärt.

Neben der Bestimmung mit der Ionisationsschwellenmassenspektrometrie im Afterglow wurde  $t_{wH}$  auch indirekt während der Leistungs-An-Phase aus dem Dissoziationsgrad mit der Aktinometrie bestimmt. Es wurde gezeigt, dass die Werte im Afterglow mit denen aus dem Plasma übereinstimmen. In allen bekannten Referenzen (z. B. [57, 53, 54, 56, 52, 199]) wurde  $t_{wH}$  entweder im Afterglow oder im Plasma gemessen, in keiner Arbeit jedoch in beiden Phasen. Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit stärkt die Annahme, dass energetische (eV-Bereich) Ionen keine entscheidende direkte Rolle bei der Rekombination der H-Atome auf der Oberfläche spielen, da energetische Ionen in der Afterglowphase im Bereich von Millisekunden nicht mehr vorhanden sind. Afterglow-Messungen spiegeln daher zumindest in der Anfangsphase den Wandverlustprozess der H-Atome im Plasma wider.

Die Rekombination des atomaren Wasserstoffs auf einer Oberfläche ist materialabhängig. Im Aufbau wurde die Annahme gemacht, dass H nur an der oberen Elektrode verloren geht. Durch den Austausch des Materials der oberen Elektrode wurde gezeigt, dass die Fläche und das Material der oberen Elektrode die Dichte des atomaren Wasserstoffs und damit den Dissoziationsgrad maßgeblich beeinflussen. Die anderen Plasmaparameter (v.a.  $n_e$ ,  $T_e$  und  $T_g$ ) wurden dagegen nicht beeinflusst. Es wurden die Materialien Edelstahl, Kupfer, Macor, Wolfram und Aluminium untersucht. Wolfram und Macor weisen eine zweimal niedrigere und Aluminium eine sechsmal niedrigere Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit von H als Edelstahl und Kupfer auf. Da die Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit die einzige Größe in der Wandverlustzeit  $t_{wH}$  ist, die vom Wandmaterial abhängt, konnte damit der Einfluss des Wandmaterials auf  $t_{wH}$  nachgewiesen werden. Die Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit geht über die Oberflächenverlustzeit in  $t_{wH}$  ein, wobei  $t_{wH}$  die Summe aus Diffusionszeit und Oberflächenverlustzeit ist. Es wurde gefolgert, dass bei dem untersuchten Druck von 1,5 Pa die Oberflächenverlustzeit einen erheblichen Anteil an  $t_{wH}$  besitzt.

## 5.2 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma

Die am H<sub>2</sub>-Ar-Plasma getesteten Methoden wurden anschließend auf das komplexere H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma übertragen. Es wurde ein H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma bei einem Druck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W untersucht. Der N<sub>2</sub>-Anteil wurde durch Reduzierung des H<sub>2</sub>-Anteils von 0 auf 56 % erhöht. Der Ar-Anteil beträgt circa 1 %. Im H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma wird NH<sub>3</sub> produziert. Es wurde gezeigt, dass im untersuchten Plasma NH<sub>3</sub> nicht über Volumenprozesse, sondern fast ausschließlich auf den Oberflächen der Kammerwand produziert wird. Der NH<sub>3</sub>-Anteil  $f_{NH_3}$  wurde über kalibrierte Neutralgasmassenspektrometrie gemessen.  $f_{NH_3}$  liegt deutlich überhalb von  $f_{Ar}$ , aber unterhalb von  $f_{N_2}$ .  $f_{NH_3}$  weist ein Maximum bei  $f_{N_2} = 36$  % von 12 % an der Gesamtteilchendichte auf. Es konnte experimentell bestätigt werden, dass die Stickstoffbilanz ausgeglichen ist: die Stickstoffatome, welche als NH<sub>3</sub> auftreten, entsprechen dem Doppelten der Differenz der N<sub>2</sub>-Dichte zwischen dem Plasma-aus- und dem Plasma-an-Zustand.

Um die Radikalteilchendichten mit dem Ratengleichungsmodell zu berechnen, ist es notwendig, die Wandverlustzeiten  $t_{wrad}$  zu kennen. Für den atomaren Wasserstoff wird  $t_{wH}$  über Aktinometrie bestimmt.  $t_{wH}$  bleibt für  $0,0 \leq f_{N_2} \leq 3,4$  % nahezu konstant und sinkt mit weiter steigendem  $f_{N_2}$  zwischen  $3,4 \leq f_{N_2} \leq 56$  % um den Faktor 3 ab. Das Absinken von  $t_{wH}$  mit

steigendem  $f_{N_2}$  wird einem Anstieg von  $\beta_H$  zugeschrieben. Der Anstieg von  $\beta_H$  mit  $f_{N_2}$  kann möglicherweise mit der Zunahme der Rekombination von H zu  $NH_3$  erklärt werden.

Für N, NH und  $NH_2$  war diese Bestimmung aus der OES nicht möglich, da keine geeigneten Linien beobachtet werden. Für N, NH und  $NH_2$  wurde das Modell zur Berechnung der Wandverlustzeiten angewandt. Dafür sind die Modelleingangsparameter  $T_{rad}$  und  $\beta_{rad}$  notwendig. Diese werden aus den Wandverlustzeiten, welche im Afterglow mit der Ionisationsschwellenmassenspektrometrie gemessen wurden, abgeleitet. Zuerst wurde dazu ein reines  $N_2$ -Plasma untersucht, anschließend das Mischplasma  $H_2$ - $N_2$ -Ar. Im reinen  $N_2$ -Plasma wurden, analog zur Vorgehensweise im reinen  $H_2$ -Plasma,  $T_N$  und  $\beta_N$  bestimmt. Die Ergebnisse sind  $T_N = T_g = 600$  K und  $\beta_N \approx 1$ . Anschließend wurden die Wandverlustzeiten von N, NH und  $NH_2$  für ausgewählte Plasmabedingungen bestimmt. Es wird festgestellt, dass  $T_{NH} \approx T_{NH_2} \approx T_N = T_g$  und  $\beta_{NH} \approx \beta_{NH_2} \approx \beta_N \approx 1$  ist. Somit können erstmals experimentelle Werte für  $\beta_{NH}$  und  $\beta_{NH_2}$  angegeben werden. Die mit diesen Eingangsparametern berechneten  $t_{wrad}$  von N, NH und  $NH_2$  liegen im  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma bei 1,5 Pa zwischen 0,1 und 1 ms und sind von der Diffusionszeit und nicht von der Oberflächenverlustzeit dominiert.

Die absoluten Dichten der Radikalteilchen  $n_{rad}$  und somit die Dissoziationsgrade wurden mit dem Ratengleichungsmodell berechnet. Der Dissoziationsgrad von  $H_2$   $n_H/n_{H_2}$  und der Dissoziationsgrad von  $N_2$   $(n_N + n_{N(D)})/n_{N_2}$  sind in Abhängigkeit von  $f_{N_2}$  annähernd konstant und liegen bei ca. 0,8 % bzw. 0,3 %. Der Dissoziationsgrad von  $NH_3$   $(n_{NH} + n_{NH_2})/n_{NH_3}$  steigt von 3 % bei  $f_{N_2} = 0$  % auf 9 % bei  $f_{N_2} = 56$  %. Der wichtigste Reaktionstyp zur Produktion der Radikalteilchen ist die elektronenstoßinduzierte Dissoziation der Muttermoleküle. Der einzige wichtige Verlustprozess für die Radikalteilchen ist der Wandverlust. Es wurde das Verhalten der Dissoziationsgrade von  $H_2$ ,  $N_2$  und  $NH_3$  als Funktion von  $f_{N_2}$  anhand der Eingangsdaten in das Ratengleichungsmodell erklärt.

Die Gastemperatur im  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma wurde aus der relativen Linienintensitätsverteilung der ersten 5 Rotationslinien  $Q_1 - Q_5$  im Schwingungsband  $v' = v'' = 2$  des Fulcher- $\alpha$ -Übergangs ( $d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g^+$ ) von  $H_2$  berechnet und beträgt durchschnittlich  $T_{rot}^{H_2} = (460 \pm 50)$  K. Weiterhin wurde die Gastemperatur aus dem  $N_2$ -Spektrum des 2. positiven Systems (SPS) (elektronischer Übergang von  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ) mit dem vibratorischen Übergang  $v' = 0 \rightarrow v'' = 2$  für ausgewählte Plasmabedingungen ermittelt. Die Gastemperatur aus dem  $N_2$ -Spektrum beträgt  $T_{rot}^{N_2} = (480 \pm 30)$  K und entspricht innerhalb der Messgenauigkeit  $T_{rot}^{H_2}$ . Mit diesem Ergebnis wird die Annahme bestätigt, dass  $T_{rot}^{H_2}$  aus dem untersuchten Fulcher-Übergang mit  $T_{rot}^{N_2}$  übereinstimmt und somit die Gastemperatur widerspiegelt.

Mit ansteigendem  $f_{N_2}$  von 0 auf 56 % steigt die gemessene Elektronendichte um einen Faktor von 2,5 an. Die gemessene Elektronentemperatur fällt in diesem Bereich moderat ab. Die berechnete Elektronentemperatur entspricht innerhalb des Messfehlers den gemessenen Werten. Das Verhalten von  $n_e$  und  $T_e$  wird der Änderung der Ionenmasse zugeschrieben.

Die Messungen mit dem Plasmamonitor ergeben, dass  $H_3^+$  das dominante Ion im Bereich von  $0,0 \leq f_{N_2} < 3,4$  % ist. Für  $3,4 < f_{N_2} < 40$  % sind die  $NH_3^+$ - und  $NH_4^+$ -Dichten am größten und innerhalb der Messgenauigkeit gleich.  $N_2H^+$  ist das dominante Ion bei  $f_{N_2} = 56$  %.  $NH_3^+$  und  $NH_4^+$  haben aber nur eine geringfügig niedrigere Dichte. Die dominanten Ionen weisen einen Anteil von  $\gtrsim 10$  % an der Gesamtionendichte  $n_{i,tot}$  auf. Ionenspezies, deren Dichten vorwiegend im Bereich zwischen 0,5 und 10 % von  $n_{i,tot}$  liegen, sind  $H_2^+$ ,  $ArH^+$  und  $NH_2^+$ . Ionenspezies, deren Dichten kleiner als 0,5 % von  $n_{i,tot}$  sind, sind  $H^+$ ,  $Ar^+$ ,  $N^+$  und  $NH^+$ .

Das verwendete Modell beschreibt die experimentellen Ergebnisse des  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasmas zufriedenstellend. Die wichtigsten Merkmale, d.h. zum Einen die für unterschiedliche  $N_2$ -Anteile dominanten Ionenspezies und zum Anderen die Abhängigkeit der Ionendichten und der Elektronentemperatur von  $f_{N_2}$ , werden vom Modell gut wiedergegeben. Jedoch gibt es auch quantitative Abweichungen zwischen Modell und Experiment. Die wichtigste quantitative Abweichung ist, dass die Dichten der Primärionen  $H_2^+$ ,  $N_2^+$  und  $Ar^+$  vom Modell deutlich zu hoch im Vergleich zu den gemessenen Dichten berechnet werden. Bei einer Vergrößerung des Plas-

mavolumens im Modell durch Änderung der Zylinderhöhe von 0,06 auf 0,2 m konnte gezeigt werden, dass sich die Abweichung der Primärionendichten zwischen Modell und Experiment von einem Faktor von 10 auf einen Faktor von 2 verringert. Eine Angabe der Ursache dieser Abweichungen geht jedoch über das hier verwendete nulldimensionale Modell hinaus, könnte aber zum Beispiel mit einer orts aufgelösten Modellierung weiter untersucht werden.

Anhand des Ratengleichungsmodells wurde die Ionenchemie erklärt. Dazu wurden die wichtigsten Reaktionen, die zur Produktion und zum Verlust der häufigsten Ionenspezies führen, diskutiert. Für eine geringe N<sub>2</sub>-Beimischung von  $f_{N_2} = 8\%$  entspricht die Ionenchemie der typischen Reaktionsabfolge bestehend aus drei Schritten. Erstens der Produktion der Primärionen H<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, NH<sub>3</sub><sup>+</sup> und Ar<sup>+</sup> durch Elektronenstoßionisation des H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-Ar-Hintergrundgases. Zweitens der Umwandlung der Primärionen in Sekundärionen H<sub>3</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und ArH<sup>+</sup> durch Ionen-Molekül-Reaktionen mit den Hintergrundgasspezies. Drittens der Fluss der Sekundärionen auf die Wand, an der sie rekombinieren. Bei dem höchsten, hier untersuchten N<sub>2</sub>-Anteil von  $f_{N_2} = 56\%$  ändert sich die Reaktionskette (Elektronen - Primärionen - Sekundärionen - Rekombination an der Wand) insoweit, dass die Sekundärionen H<sub>3</sub><sup>+</sup> und N<sub>2</sub>H<sup>+</sup> nicht hauptsächlich durch die Rekombination an der Wand, sondern durch Ionen-Molekül-Reaktionen im Plasmavolumen verloren gehen.

Die Güte der Berechnung der H-Dichte konnte aus dem Vergleich der berechneten zur gemessenen H<sup>+</sup>-Dichte geprüft werden. Die experimentelle und die berechnete H<sup>+</sup>-Dichte stimmen bis auf einen Faktor 5 überein. Aufgrund der Verbindung zwischen der H<sup>+</sup>- und H-Dichte wird aus der Übereinstimmung der Größenordnung der H<sup>+</sup>-Dichte von Experiment und Modell geschlossen, dass auch die H-Dichte in der richtigen Größenordnung liegt. Die berechnete NH<sup>+</sup>-Dichte stimmt mit der Messung im Großen und Ganzen überein. Die maximale Abweichung beträgt einen Faktor 2. Da NH<sup>+</sup> hauptsächlich aus NH erzeugt wird, wird geschlossen, dass die NH-Dichte realistisch berechnet wird.

### 5.3 Fazit

In der vorliegenden Arbeit wurden mit erheblichem Aufwand Methodiken entwickelt, um quantitativ absolute Dichten zu bestimmen. Dabei lag der Schwerpunkt sowohl auf den Dichten der Ionen als auch auf den der Radikalteilchen.

Die Herausforderung bei den Ionendichten lag auf der experimentellen Bestimmung, da Transmissionen im energieauflösenden Massenspektrometer (Plasmamonitor) berücksichtigt werden mussten. Zur Messung der Ionendichten wurde ein Verfahren entwickelt, das diese Schwierigkeiten überwindet und erlaubt absolutquantitative Dichten aus den Ionenenergieverteilungen der Ionen zu bestimmen. Zur Berechnung der Ionendichten wurde ein Ratengleichungsmodell angewandt.

Die Herausforderung bei der Beschreibung der Radikalteilchendichten lag in der Bestimmung des Wandverlustes. Da der Wandverlust für die untersuchten Plasmabedingungen erheblich von der Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit  $\beta_{rad}$  beeinflusst wird,  $\beta_{rad}$  aber weder mit einem Modell noch mit Literaturwerten befriedigend vorausgesagt werden kann, wurde die Wandverlustzeit durch Messungen des Abklingverhaltens der Radikalteilchendichten im Afterglow ermittelt. Daraus konnten Werte von  $\beta_{rad}$  abgeleitet werden und Vorhersagen der Wandverlustzeit für weitere Plasmabedingungen, die nicht im Afterglow untersucht wurden, realisiert werden.

Die Methodik wurde zuerst auf das H<sub>2</sub>-Ar-Plasma angewandt, welches eine überschaubare Plasmachemie aufweist. Nach erfolgreicher Anwendung wurde die Methodik auf das komplexere H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma übertragen. Insgesamt wurde somit zum ersten Mal eine umfangreiche Untersuchung an einem induktiv gekoppelten H<sub>2</sub>-Ar- sowie H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-Plasma ermöglicht, um Dichten experimentell absolutquantifiziert zu ermitteln. Weiterhin wurden die Dichten mit einem nulldimensionalen Modell berechnet, welches die wichtigsten Eigenschaften der Dichten

und wesentlichen Prozesse in den untersuchten Plasmen angemessen beschreibt.



# Literaturverzeichnis

- [1] A. Efremov, N.K. Min, J. Jeong, Y. Kim, and K.H. Kwon. Etching characteristics of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, Pt, SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in an inductively coupled HBr/Ar plasma. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 19:045020, 2010.
- [2] S.F. Yoon, K.H. Tan, Rusli, and J. Ahn. Modeling and analysis of hydrogen-methane plasma in electron cyclotron resonance chemical vapor deposition of diamond-like carbon. *J. Appl. Phys.*, 91(1):40–47, 2002.
- [3] I. B. Denysenko, S. Xu, J. D. Long, R. P. Rutkevych, N. A. Azarenkov, and K. Ostrikov. Inductively coupled Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> plasmas for low-temperature deposition of ordered carbon nanostructures. *J. Appl. Phys.*, 95:2713, 2004.
- [4] J. Zhou, I. T. Martin, R. Ayers, E. Adams, D. Liu, and E. R. Fisher. Investigation of inductively coupled Ar and CH<sub>4</sub>/Ar plasmas and the effect of ion energy on DLC film properties. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 15:714–726, 2006.
- [5] J. S. Kim, S. S. Jang, and W. J. Lee. *Proc. Advanced Metallization and Interconnect Systems for ULSI Applications in 1995*, Materials Research Society, Pittsburgh:297, 1996.
- [6] A. Weber, R. Nikulski, C.-P. Klages, M.E. Gross, R.M. Charatan, R.L. Opilan, and W.L. Brown. Aspects of TiN and Ti deposition in an ECR plasma enhanced CVD process. *Applied Surface Science*, 91(1-4):314–320, 1995.
- [7] M. S. Ameen, J. T. Hillman, J. Faguet, R. F. Foster, C. Arena, and F. Martin. *Proceedings of the Advanced Metallization for ULSI Applications in 1994*, edited by R. Blumenthal Materials Research Society, Pittsburgh:269, 1995.
- [8] R. A. Ditzio, G. Liu, S. J. Fonash, B.-C. Hsieh, and D. W. Greve. Short time electron cyclotron resonance hydrogenation of polycrystalline silicon thin-film transistor structures. *Applied Physics Letters*, 56(12):1140–1142, 1990.
- [9] E. S. Cielaszyk, K. H. R. Kirmse, R. A. Stewart, and A. E. Wendt. Mechanisms for polycrystalline silicon defect passivation by hydrogenation in an electron cyclotron resonance plasma. *Appl. Phys. Lett.*, 67:3099–3101, 1995.
- [10] R. A. Gottscho, B. L. Preppernau, S. J. Pearton, A. B. Emerson, and K. P. Giapis. Real-time monitoring of low temperature hydrogen plasma passivation of GaAs. *J. Appl. Phys.*, 68:440–445, 1990.
- [11] J. D. Bernstein, S. Qing, C. Chan, and T.-J. King. High dose-rate hydrogen passivation of polycrystalline silicon CMOS TFTs by plasma ion implantation. *IEEE Trans. Electron Devices*, 43:1876–1882, 1996.
- [12] C.-F. Yeh, T.-J. Chen, C. Liu, J.T. Gudmundsson, and M.A. Lieberman. Hydrogenation of polysilicon thin-film transistor in a planar inductive H<sub>2</sub>/Ar discharge. *Electron Device Letters, IEEE*, 20(5):223–225, may 1999.

- [13] N. Fox-Lyon, G. S. Oehrlein, N. Ning, and D. B. Graves. Hydrogenation and surface density changes in hydrocarbon films during erosion using Ar/H<sub>2</sub> plasmas. *Journal of Applied Physics*, 110(10):104314, 2011.
- [14] C. Hopf, A. von Keudell, and W. Jacob. Chemical sputtering of hydrocarbon films. *J. Appl. Phys.*, 94:2373–2380, 2003.
- [15] V. S. Voitsenya, D. I. Naidenkova, Y. Kubota, S. Masuzaki, A. Sagara, and K. Yamazaki. On the possibility to increase efficiency of conditioning of vacuum surfaces by using a discharge in a hydrogen-noble gas mixture. *National Institute of Fusion Science*, 799:1, 2004.
- [16] E. Carrasco, M. Jimenez-Redondo, I. Tanarro, and V. J. Herrero. Neutral and ion chemistry in low pressure dc plasmas of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures: routes for the efficient production of NH<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:19561–19572, 2011.
- [17] S. Xu, S. Y Huang, I. Levchenko, H. P. Zhou, D. Y. Wei, S. Q. Xiao, L. X. Xu, W. S. Yan, and K. Ostrikov. Highly efficient silicon nanoarray solar cells by a single-step plasma-based process. *Advanced Energy Materials*, 1(3):373–376, 2011.
- [18] K. Ostrikov, U. Cvelbar, and A. B. Murphy. Plasma nanoscience: setting directions, tackling grand challenges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(17):174001, 2011.
- [19] T.-P. Ma. Making silicon nitride film a viable gate dielectric. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 45(3):680–690, 1998.
- [20] A. G. Aberle. Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65(1-4):239 – 248, 2001. PVSEC 11 Part I.
- [21] J. H. van Helden, P. J. van den Oever, W. M. M. Kessels, M. C. M. van de Sanden, D. C. Schram, and R. Engeln. Production mechanisms of NH and NH<sub>2</sub> radicals in N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> plasmas. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(45):11460–11472, 2007. PMID: 17929903.
- [22] A. Ricard, B. F. Gordiets, M. J. Pinheiro, C. M. Ferreira, G. Baravian, J. Amorim, S. Bockel, and H. Michel. Diagnostic and modeling of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> discharges for iron nitriding. *The European Physical Journal - Applied Physics*, 4:87–93, 10 1998.
- [23] H. Kim. Atomic layer deposition of metal and nitride thin films: Current research efforts and applications for semiconductor device processing. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 21(6):2231–2261, 2003.
- [24] S. B. S. Heil, E. Langereis, F. Roozeboom, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels. Low-temperature deposition of TiN by plasma-assisted atomic layer deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(11):G956–G965, 2006.
- [25] H. Nagai, S. Takashima, M. Hiramatsu, M. Hori, and T. Goto. 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. *J. Appl. Phys.*, 91:2615–2621, 2002.
- [26] K. Van Laer, S. Tinck, V. Samara, J. F. de Marneffe, and A. Bogaerts. Etching of low-k materials for microelectronics applications by means of a N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> plasma: modeling and experimental investigation. *Plasma Sources Science and Technology*, 22(2):025011, 2013.
- [27] *Russ. J. Phys. Chem.*, 49:1112, 1975.
- [28] H. Uyama and O. Matsumoto. Synthesis of ammonia in high-frequency discharges. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 9(1):13–24, 1989.

- [29] K. S. Yin and M. Venugopalan. Plasma chemical synthesis. I. effect of electrode material on the synthesis of ammonia. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 3(3):343–350, 1983.
- [30] P. Vankan, T. Rutten, S. Mazouffre, D. C. Schram, and R. Engeln. Absolute density measurements of ammonia produced via plasma-activated catalysis. *Applied Physics Letters*, 81(3):418–420, 2002.
- [31] C. S. Moon, K. Takeda, S. Takashima, M. Sekine, Y. Setsuhara, M. Shiratani, and M. Hori. Surface loss probabilities of H and N radicals on different materials in afterglow plasmas employing H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> mixture gases. *Journal of Applied Physics*, 107(10):103310, 2010.
- [32] E. Carrasco, V. J. Herrero, and I. Tanarro. Time-resolved diagnostics and kinetic modelling of the ignition transient of a H<sub>2</sub> + 0.1 N<sub>2</sub> square wave modulated hollow cathode discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(30):305201, 2012.
- [33] S. Kumar, M. J. Baldwin, M. P. Fewell, S. C. Haydon, K. T. Short, G. A. Collins, and J. Tendys. The effect of hydrogen on the growth of the nitrided layer in r.f.-plasma-nitrided austenitic stainless steel AISI 316. *Surface and Coatings Technology*, 123(1):29 – 35, 2000.
- [34] G. G. Tibbetts. Role of nitrogen atoms in ionnitriding. *Journal of Applied Physics*, 45(11):5072–5073, 1974.
- [35] C. A. Figueroa, D. Wisnivesky, and F. Alvarez. Effect of hydrogen and oxygen on stainless steel nitriding. *Journal of Applied Physics*, 92(2):764–770, 2002.
- [36] S. Jang and W. Lee. Pressure and input power dependence of Ar/N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> inductively coupled plasma systems. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 19:2335, 2001.
- [37] T. Hori, M. D. Bowden, K. Uchino, K. Muraoka, and M. Maeda. Measurements of electron temperature, electron density, and neutral density in a radio-frequency inductively coupled plasma. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 14(1):144–151, 1996.
- [38] J. Hopwood. Review of inductively coupled plasmas for plasma processing. *Plasma Sources Science and Technology*, 1(2):109, 1992.
- [39] R. A. Stewart, P. Vitello, and D. B. Graves. Two-dimensional fluid model of high density inductively coupled plasma sources. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 12(1):478–485, 1994.
- [40] S. Peter, R. Pintaske, G. Hecht, and F. Richter. Determination of mass and energy distribution of ions in glow discharges. *Surface and Coatings Technology*, 59(1-3):97 – 100, 1993.
- [41] M. Bauer, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, and A. von Keudell. Growth precursor for a-C:H film deposition in pulsed inductively coupled methane plasmas control of the plasma chemistry of a pulsed inductively coupled methane plasma. *J. Appl. Phys.*, 98:073302, 2005.
- [42] ITER Physics Basis Editors, ITER Physics Expert Group Chairs, Co-Chairs, ITER Joint Central Team, and Physics Integration Unit. Chapter 1: Overview and summary. *Nuclear Fusion*, 39(12):2137, 1999.
- [43] C. M. Braams and P. E. Stott. *Nuclear Fusion*. Institute of Physics Publishing, Bristol (UK), 2002.
- [44] J. P. Freidberg. *Plasma Physics and Fusion Energy*. Cambridge University Press, Cambridge (UK), 2007.

- [45] R. Neu, ASDEX Upgrade Team, EU PWI Taskforce, and JET EFDA Contributors. Preparing the scientific basis for an all metal ITER. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 53(12):124040, 2011.
- [46] Alberto Loarte. Implications of the use of carbon-based plasma facing components in next step fusion devices. *Physica Scripta*, 2004(T111):13, 2004.
- [47] A. Kallenbach, M. Balden, R. Dux, T. Eich, C. Giroud, A. Huber, G.P. Maddison, M. Mayer, K. McCormick, R. Neu, T.W. Petrie, T. Pütterich, J. Rapp, M.L. Reinke, K. Schmid, J. Schweinzer, and S. Wolfe. Plasma surface interactions in impurity seeded plasmas. *Journal of Nuclear Materials*, 415(1, Supplement):S19 – S26, 2011. Proceedings of the 19th International Conference on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion.
- [48] A. Kallenbach, M. Bernert, T. Eich, J.C. Fuchs, L. Giannone, A. Herrmann, J. Schweinzer, W. Treutterer, and the ASDEX Upgrade Team. Optimized tokamak power exhaust with double radiative feedback in ASDEX upgrade. *Nuclear Fusion*, 52(12):122003, 2012.
- [49] D. Neuwirth, V. Rohde, T. Schwarz-Selinger, and ASDEX Upgrade Team. Formation of ammonia during nitrogen-seeded discharges at ASDEX Upgrade. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 54(8):085008, 2012.
- [50] H. Singh, J. W. Coburn, and D. B. Graves. Recombination coefficients of O and N radicals on stainless steel. *Journal of Applied Physics*, 88(6):3748–3755, 2000.
- [51] K. Kutasi and J. Loureiro. Role of the wall reactor material on the species density distributions in an N<sub>2</sub> O<sub>2</sub> post-discharge for plasma sterilization. *J. Phys. D.*, 40:5612, 2007.
- [52] U. Cvelbar, M. Mozetič, I. Poberaj, D. Babič, and A. Ricard. Characterization of hydrogen plasma with a fiber optics catalytic probe. *Thin Solid Films*, 475:12–16, 2005.
- [53] J. Jolly and J.-P. Booth. Atomic hydrogen densities in capacitively coupled very high-frequency plasmas in H<sub>2</sub>: Effect of excitation frequency. *J. Appl. Phys.*, 97:103305 (6pp), 2005.
- [54] P. Kae-Nune, J. Perrin, J. Jolly, and J. Guillon. Surface recombination probabilities of H on stainless steel, a-Si:H and oxidized silicon determined by threshold ionization mass spectrometry in H<sub>2</sub> RF discharges. *Surface Science Letters*, 360:L495, 1996.
- [55] F. Gaboriau, U. Cvelbar, M. Mozetič, A. Erradi, and B. Rouffet. Comparison of TALIF and catalytic probes for the determination of nitrogen atom density in a nitrogen plasma afterglow. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(5):055204, 2009.
- [56] A. D. Tserepi and T. A. Miller. Two-photon absorption laser-induced fluorescence of H atoms: A probe for heterogeneous processes in hydrogen plasmas. *Journal of Applied Physics*, 75(11):7231–7236, 1994.
- [57] S. Takashima, M. Hori, T. Goto, A. Kono, and K. Yoneda. Absolute concentration and loss kinetics of hydrogen atom in methane and hydrogen plasmas. *Journal of Applied Physics*, 90(11):5497–5503, 2001.
- [58] S. F. Adams and T. A. Miller. Surface and volume loss of atomic nitrogen in a parallel plate rf discharge reactor. *Plasma Sources Science and Technology*, 9(3):248, 2000.
- [59] J. Wormhoudt. Radical and molecular product concentration measurements in CF<sub>4</sub> and CH<sub>4</sub> radio frequency plasmas by infrared tunable diode laser absorption. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 8(3):1722–1725, 1990.

- [60] K. Maruyama and T. Goto. Variation of  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$  and  $\text{CF}$  radical densities with RF  $\text{CHF}_3$  discharge duration. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28(5):884, 1995.
- [61] J. Perrin, M. Shiratani, P. Kae-Nune, H. Videlot, J. Jolly, and J. Guillon. Surface reaction probability and kinetics of H,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$  and  $\text{C}_2\text{H}_5$  during deposition of a-Si:H and a-C:H from  $\text{H}_2$ ,  $\text{SiH}_4$  and  $\text{CH}_4$  discharges. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16:278, 1998.
- [62] M. Bauer. *Bestimmung der Wachstumsprecursoren für amorphe Kohlenwasserstoffschichten in gepulsten Methanplasmaen*. PhD thesis, Universität Bayreuth, 2004.
- [63] H. Umemoto. Production and detection of H atoms and vibrationally excited  $\text{H}_2$  molecules in CVD processes. *Chem. Vap. Deposition*, 16:275, 2010.
- [64] C. S. Moon, K. Takeda, S. Takashima, M. Sekine, Y. Setsuhara, M. Shiratani, and M. Hori. High performance of compact radical monitoring probe in  $\text{H}_2/\text{N}_2$  mixture plasma. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 28(2):L17–L20, 2010.
- [65] K. Tachibana. Detection of H atoms in RF-Discharge  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2$  plasmas by two-photon absorption laser-induced fluorescence spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 33(Part 1, No. 7B):4329–4334, 1994.
- [66] N. Kang, F. Gaboriau, S.-G. Oh, and A. Ricard. Modeling and experimental study of molecular nitrogen dissociation in an Ar- $\text{N}_2$  ICP discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 20(4):045015, 2011.
- [67] J. P. Booth and N. Sadeghi. Oxygen and fluorine atom kinetics in electron cyclotron resonance plasmas by time-resolved actinometry. *Journal of Applied Physics*, 70(2), 1991.
- [68] J. W. Coburn and M. Chen. Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density. *J. Appl. Phys.*, 51:3134, 1980.
- [69] T. Schwarz-Selinger. *Bestimmung des Haftkoeffizienten von Methyl-Radikalen auf amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten unter Verwendung von quantifizierten Teilchenstrahlquellen*. PhD thesis, Universität Bayreuth, 2000.
- [70] S. Agarwal, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, D. Maroudas, and E. S. Aydil. Absolute densities of N and excited  $\text{N}_2$  in a  $\text{N}_2$  plasma. *Applied Physics Letters*, 83(24):4918–4920, 2003.
- [71] T. Tanaka, M. Hiramatsu, M. Nawata, A. Kono, and T. Goto. Reaction rate constant of Si atoms with  $\text{SiH}_4$  molecules in a RF silane plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 27(8):1660, 1994.
- [72] K. Sasaki, Y. Kawai, C. Suzuki, and K. Kadota. Kinetics of fluorine atoms in high-density carbon-tetrafluoride plasmas. *Journal of Applied Physics*, 82(12):5938–5943, 1997.
- [73] H. Ito, K. Teii, H. Funakoshi, M. Hori, T. Goto, M. Ito, and T. Takeo. Loss kinetics of carbon atoms in low-pressure high density plasmas. *Journal of Applied Physics*, 88(8):4537–4541, 2000.
- [74] D. Barton, D. J. Heason, R. D. Short, and J. W. Bradley. The measurement and control of the ion energy distribution function at a surface in an rf plasma. *Measurement Science and Technology*, 11(12):1726, 2000.
- [75] S. G. Walton, R. F. Fernsler, and D. Leonhardt. Measurement of ion energy distributions using a combined energy and mass analyzer. *Review of Scientific Instruments*, 78(8):083503, 2007.

- [76] Y. Wang and J. K. Olthoff. Ion energy distributions in inductively coupled radio-frequency discharges in argon, nitrogen, oxygen, chlorine, and their mixtures. *Journal of Applied Physics*, 85(9):6358–6365, 1999.
- [77] T. Schwarz-Selinger. Quantitative mass spectrometry of reactive plasmas. Unpublished.
- [78] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg. *Principles of plasma discharges and materials processing*. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.
- [79] J. T. Gudmundsson. Experimental studies of H<sub>2</sub>/Ar plasma in a planar inductive discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 7:330–336, 1998.
- [80] J. T. Gudmundsson. Ion energy distribution in H<sub>2</sub>/Ar plasma in a planar inductive discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 8:58–64, 1999.
- [81] T. Kimura and H. Kasugai. Properties of inductively coupled rf Ar/H<sub>2</sub> plasmas: Experiment and global model. *J. Appl. Phys.*, 107:083308, 2010.
- [82] A. T. Hjartarson, E. G. Thorsteinsson, and J. T. Gudmundsson. Low pressure hydrogen discharges diluted with argon explored using a global model. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 19:065008, 2010.
- [83] B. J. McCall, A. J. Huneycutt, R. J. Saykally, N. Djuric, G. H. Dunn, J. Semaniak, O. Novotny, A. Al-Khalili, A. Ehlerding, F. Hellberg, S. Kalhori, A. Neau, R. D. Thomas, A. Paal, F. Österdahl, and M. Larsson. Dissociative recombination of rotationally cold H<sub>3</sub><sup>+</sup>. *Phys. Rev. A*, 70:052716, Nov 2004.
- [84] P. J. Kuntz and A. C. Roach. Ion-molecule reactions of the rare gases with hydrogen. part 1.—diatomics-in-molecules potential energy surface for ArH<sub>2</sub><sup>+</sup>. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 68:259–280, 1972.
- [85] R. A. Arakoni, A. N. Bhoj, and M. J. Kushner. H<sub>2</sub> generation in Ar/NH<sub>3</sub> microdischarges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(8):2476, 2007.
- [86] A. Ganguli and R. D. Tarey. Understanding plasma sources. *Current Science*, 83(3):279–290, 2002.
- [87] P. A. Miller, G. A. Hebner, K. E. Greenberg, P. D. Pochan, and B. P. Aragon. An inductively coupled plasma source for the gaseous electronics conference rf reference cell. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 100:427, 1995.
- [88] I. Méndez, I. Tanarro, and V. J. Herrero. On the ionic chemistry in DC cold plasmas of H<sub>2</sub> with Ar. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:4239–4245, 2010.
- [89] I. Tanarro and V. J. Herrero. Large effects of small pressure changes in the kinetics of low pressure glow discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 20(2):024006, 2011.
- [90] E. Carrasco, I. Tanarro, V. J. Herrero, and J. Cernicharo. Proton transfer chains in cold plasmas of H<sub>2</sub> with small amounts of N<sub>2</sub>. the prevalence of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:1699–1706, 2013.
- [91] J. H. van Helden, W. Wagemans, G. Yagci, R. A. B. Zijlmans, D. C. Schram, R. Engeln, G. Lombardi, G. D. Stancu, and J. Röpcke. Detailed study of the plasma-activated catalytic generation of ammonia in N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> plasmas. *Journal of Applied Physics*, 101(4):043305, 2007.
- [92] S. J. Kang and V. M. Donnelly. Optical absorption and emission spectroscopy studies of ammonia-containing plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 16(2):265, 2007.

- [93] J. L. Jauberteau, I. Jauberteau, and J. Aubreton.  $\text{NH}_3$  and  $\text{NH}_{x<3}$  radicals synthesis downstream a microwave discharge sustained in an  $\text{Ar-N}_2\text{-H}_2$  gas mixture. Study of surface reactive processes and determination of rate constants. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(7):665, 2002.
- [94] S. Chen, H. Kondo, K. Ishikawa, K. Takeda, M. Sekine, H. Kano, S. Den, and M. Hori. Behaviors of absolute densities of N, H, and  $\text{NH}_3$  at remote region of high-density radical source employing  $\text{N}_2\text{-H}_2$  mixture plasmas. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(1):01AE03, 2011.
- [95] I. Burlacov, K. Börner, H.-J. Spies, H. Biermann, D. Lopatik, H. Zimmermann, and J. Röpcke. In-situ monitoring of plasma enhanced nitriding processes using infrared absorption and mass spectroscopy. *Surface and Coatings Technology*, 206(19-20):3955 – 3960, 2012.
- [96] S. Touimi, J. L. Jauberteau, I. Jauberteau, and J. Aubreton. Plasma chemistry and diagnostic in an  $\text{Ar-N}_2\text{-H}_2$  microwave expanding plasma used for nitriding treatments. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(20):205203, 2010.
- [97] B. Gordiets, C. M. Ferreira, M. J. Pinheiro, and A. Ricard. Self-consistent kinetic model of low-pressure  $\text{N}_2\text{-H}_2$  flowing discharges: I. volume processes. *Plasma Sources Science and Technology*, 7(3):363, 1998.
- [98] B. Gordiets, C. M. Ferreira, M. J. Pinheiro, and A. Ricard. Self-consistent kinetic model of low-pressure  $\text{N}_2\text{-H}_2$  flowing discharges: II. surface processes and densities of N, H,  $\text{NH}_3$  species. *Plasma Sources Science and Technology*, 7(3):379, 1998.
- [99] E. Tatarova, F. M. Dias, B. Gordiets, and C. M. Ferreira. Molecular dissociation in  $\text{N}_2\text{-H}_2$  microwave discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 14(1):19, 2005.
- [100] J. Jovovic, I.L. Epstein, N. Konjevic, Y. A. Lebedev, N.M. Sisovic, and A.V. Tatarinov. The influence of small hydrogen admixtures up to 5 percent to a low pressure nonuniform microwave discharge in nitrogen. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 32(5):1093–1108, 2012.
- [101] A. Garscadden and R. Nagpal. Non-equilibrium electronic and vibrational kinetics in  $\text{H}_2\text{-N}_2$  and  $\text{H}_2$  discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 4(2):268, 1995.
- [102] P. J. Chantry. A simple formula for diffusion calculations involving wall reflection and low density. *J. Appl. Phys.*, 62:1141–1148, 1987.
- [103] J. H. Keller. Inductive plasmas for plasma processing. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 5:166, 1996.
- [104] V. A. Kadetov. *Diagnostics and modeling of an inductively coupled radio frequency discharge in hydrogen*. PhD thesis, Ruhr Universität Bochum, 2004.
- [105] K. Polozhiy and T. Schwarz-Selinger. Suppression of capacitive coupling in a pulsed inductively coupled RF discharge. Unpublished.
- [106] M. Pietzka. *Zeitaufgelöste massenspektroskopische Untersuchung von gepulsten Methanplasmen*. Diploma thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2010.
- [107] W. Walcher. Über eine Ionenequelle für massenspektroskopische Isotopentrennung. *Zeitschrift für Physik*, 122:62–85, 1944.
- [108] G. D. Conway, A. J. Perry, and R. W. Boswell. Evolution of ion and electron energy distributions in pulsed helicon plasma discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 7:337, 1998.

- [109] A. Bogaerts and R. Gijbels. Hybrid Monte Carlo—fluid modeling network for an argon/hydrogen direct current glow discharge. *Spectrochimica Acta Part B*, 57:1071–1099, 2002.
- [110] J. A. S. Barata and C. A. N. Conde. Elastic He<sup>+</sup> on He collision cross-section and Monte Carlo calculation of the transport coefficients of He<sup>+</sup> ions in gaseous helium. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 619:21, 2010.
- [111] T. Baloniak, R. Reuter, C. Floetgen, and A. v. Keudell. Calibration of a miniaturized retarding field analyzer for low-temperature plasmas: geometrical transparency and collisional effects. *J. Phys. D*, 43:055203, 2010.
- [112] K. Polozhiy and T. Schwarz-Selinger. Novel assembly of Langmuir probe in RF plasma. Unpublished.
- [113] P. Scheubert, U. Fantz, P. Awakowicz, and H. Paulin. Experimental and theoretical characterization of an inductively coupled plasma source. *J. Appl. Phys.*, 90:587, 2001.
- [114] S. V. Dudin, A. P. Jatskov, and V. I. Farenik. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature*, 3:43, 2002.
- [115] P. McNeely, S.V. Dudin, S. Christ-Koch, and U. Fantz. A Langmuir probe system for high power RF-driven negative ion sources on high potential. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 18:014011, 2009.
- [116] S. Ashida, M. R. Shim, and M. A. Lieberman. Measurements of pulsed-power modulated argon plasmas in an inductively coupled plasma source. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 14(2):391–397, 1996.
- [117] M. A. Lieberman and S. Ashida. Global models of pulse-power-modulated high-density, low-pressure discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 5:145, 1996.
- [118] W. Poschenrieder. private communication, 2012.
- [119] G. L. Majstorovic, N. M. Sisovic, and N. Konjevic. Rotational and vibrational temperatures of molecular hydrogen in a hollow cathode glow discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 16:750, 2007.
- [120] Z. Gavare, G. Revalde, and A. Skudra. Plasma temperature determination of hydrogen containing high-frequency electrodeless lamps by intensity distribution measurements of hydrogen molecular band. *Int. Journal of Spectroscopy*, 2010:804506, 2010.
- [121] U. Fantz. Emission spectroscopy of molecular low pressure plasmas. *Contrib. Plasma Phys.*, 44:508–515, 2004.
- [122] V. M. Donnelly and M. V. Malyshev. Diagnostics of inductively coupled chlorine plasmas: Measurements of the neutral gas temperature. *Applied Physics Letters*, 77:2467, 2000.
- [123] K. Behringer. Diagnostics and modelling of ECRH microwave discharges. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 33(9):997, 1991.
- [124] G.H. Dieke. Principles of plasma discharges and materials processing. *Wiley Interscience*, 1972.
- [125] K. P. Huber and G. Herzberg. Molecular spectra and molecular structure. *Van Nostrand Reinhold Company*, 4, 1979.



- [126] G. P. Davis and R. A. Gottscho. Measurement of spatially resolved gas-phase plasma temperatures by optical emission and laser-induced fluorescence spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 54(6):3080–3086, 1983.
- [127] T. Sakamoto, H. Matsuura, and H. Akatsuka. Spectroscopic study on the vibrational populations of  $N_2$   $C^3\Pi$  and  $B^3\Pi$  states in a microwave nitrogen discharge. *Journal of Applied Physics*, 101(2):023307, 2007.
- [128] C. Biloiu, X. Sun, Z. Harvey, and E. Scime. An alternative method for gas temperature determination in nitrogen plasmas: Fits of the bands of the first positive system ( $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ ). *Journal of Applied Physics*, 101(7):073303, 2007.
- [129] S. Saloum, M. Naddaf, and B. Alkhaled. Diagnostics of  $N_2$ -Ar plasma mixture excited in a 13.56 MHz hollow cathode discharge system: application to remote plasma treatment of polyamide surface. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(4):045205, 2008.
- [130] B. Krames. *Räumliche Konzentrationsverteilungen von  $N_2$ -Triplet-Zuständen im elektrodennahen Plasma einer RF-Niederdruckentladung*. PhD thesis, Technische Universität Chemnitz, 1999.
- [131] G. Herzberg. *Molekülspektren und Molekülstruktur. I.: Zweiatomige Moleküle*. Steinkopff, Dresden, 1939.
- [132] D. Wunderlich, S. Dietrich, and U. Fantz. Applications of a collisional radiative model to atomic hydrogen for diagnostic purposes. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110:62, 2009.
- [133] J. B. Boffard, R. O. Jung, C. C. Lin, and A. E. Wendt. Optical emission measurements of electron energy distributions in low-pressure argon inductively coupled plasmas. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 19:065001, 2010.
- [134] J. E. Chilton, J. B. Boffard, R. Scott, and C. C. Lin. Measurement of electron-impact excitation into the  $3p^5 4p$  levels of argon using Fourier-transform spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 57:267, 1998.
- [135] T. Czerwiec, F. Greer, and D. B. Graves. Nitrogen dissociation in a low pressure cylindrical ICP discharge studied by actinometry and mass spectrometry. *J. Phys. D*, 38:4278, 2005.
- [136] B. P. Lavrov and A. V. Pipa. Account of the fine structure of hydrogen atom levels in the effective emission cross sections of Balmer lines excited by electron impact in gases and plasma. *Optics and Spectroscopy*, 92:647, 2002.
- [137] P. Starke. *Chemische Erosion verschiedener Kohlenstoff-Materialien durch Wasserstoff-Isotope in Niederdruckplasmen*. PhD thesis, Universität Augsburg, 2005.
- [138] A. Manhard. *Spectroscopic Studies on Positive Ion Based Neutral Beam Injection Systems*. Diploma thesis, Universität Augsburg, 2008.
- [139] U. Fantz and D. Wunderlich. Franck condon factors, transition probabilities, and radiative lifetimes for hydrogen molecules and their isotopomers. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 92(6):853 – 973, 2006.
- [140] D. Wunderlich. private communication, 2013.
- [141] R. d’Agostino, F. Cramarossa, S. Benedictis, and G. Ferraro. Kinetic and spectroscopic analysis of  $NH_3$  decomposition under R.F. plasma at moderate pressures. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1(1):19–35, 1981.

- [142] L. Petitjean and A. Ricard. Emission spectroscopy study of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> glow discharge for metal surface nitriding. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 17(5):919, 1984.
- [143] H. Kiyooka and O. Matsumoto. Reaction scheme of ammonia synthesis in the ECR plasmas. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 16(4):547–562, 1996.
- [144] H. Bubert and F. W. Froben. Decomposition of ammonia and hydrazine by electron impact. *The Journal of Physical Chemistry*, 75(6):769–771, 1971.
- [145] M. J. Druyvesteyn. *Z. Phys*, 64:781, 1930.
- [146] K. Ellmer, R. Wendt, and K. Wiesemann. Interpretation of ion distribution functions measured by a combined energy and mass analyzer. *Int. J. of Mass Spectrometry*, 223-224:679, 2003.
- [147] E. A. G. Hamers, W. G. J. H. M. van Sark, J. Bezemer, W. J. Goedheer, and W. F. van der Weg. On the transmission function of an ion-energy and mass spectrometer. *Int. J. Mass Spectrom.*, 173:91, 1998.
- [148] P. Pecher. *Quantitative Bestimmung der Teilchenflüsse aus Methan-ECR-Plasmen*. PhD thesis, Universität Bayreuth, 1997.
- [149] H. C. Straub, P. Renault, B. G. Lindsay, K. A. Smith, and R. F. Stebbings. Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> from threshold to 1000 eV. *Phys. Rev. A*, 54:2146, 1996.
- [150] Robert C. Wetzel, Frank A. Baiocchi, Todd R. Hayes, and Robert S. Freund. Absolute cross sections for electron-impact ionization of the rare-gas atoms by the fast-neutral-beam method. *Phys. Rev. A*, 35:559–577, Jan 1987.
- [151] S. Agarwal, G. W. W. Quax, M. C. M. van de Sanden, D. Maroudas, and E. S. Aydil. Measurement of absolute radical densities in a plasma using modulated-beam line-of-sight threshold ionization mass spectrometry. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 22(1):71, 2004.
- [152] H. Singh, J. W. Coburn, and D. B. Graves. Appearance potential mass spectrometry: Discrimination of dissociative ionization products. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18:299, 2000.
- [153] V. A. Godyak. *Soviet Radio Frequency Discharge Research*, Delphic Associates, Falls Church, VA, 1986.
- [154] S. Matsuda, H. Shimosato, M. Yumoto, and T. Sakai. Detection of nitrogen metastable molecules by using the threshold ionization mass spectrometry. *Electrical Engineering in Japan*, 147(1):17–24, 2004.
- [155] B. Sourd, P. André, J. Aubreton, and M.-F. Elchinger. Influence of the excited states of atomic nitrogen N(<sup>2</sup>D) and N(<sup>2</sup>P) on the transport properties of nitrogen. Part i: Atomic nitrogen properties. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 27(1):35–50, 2007.
- [156] F. R. Gilmore. Potential energy curves for N<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub> and corresponding ions. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 5(2):369 – IN3, 1965.
- [157] T. D. Märk, F. Egger, and M. Cheret. Ionization of ammonia and deuterated ammonia by electron impact from threshold up to 180 eV. *The Journal of Chemical Physics*, 67(8):3795–3802, 1977.
- [158] V. Tarnovsky, H. Deutsch, and K. Becker. Cross-sections for the electron impact ionization of ND<sub>x</sub> (x =1-3). *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 167/168(0):69 – 78, 1997.

- [159] M. Yousfi and M. D. Benabdessadok. Boltzmann equation analysis of electron-molecule collision cross sections in water vapor and ammonia. *Journal of Applied Physics*, 80(12):6619–6630, 1996.
- [160] C. Vivien, J. Hermann, A. Perrone, and C. Boulmer-Leborgne. A study of molecule formation during laser ablation of graphite in low-pressure ammonia. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32(4):518, 1999.
- [161] R. G. Mortimer, editor. *Physical chemistry*. The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., Redwood City, 1993.
- [162] D. Douai, J. Berndt, and J. Winter. Quantitative analysis of the atomic nitrogen concentration in a remote plasma by means of mass spectrometry. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 11:60–68, January 2002. MBMS reference.
- [163] Y.-K. Kim and J.-P. Desclaux. Ionization of carbon, nitrogen, and oxygen by electron impact. *Phys. Rev. A*, 66:012708, Jul 2002.
- [164] Y. Itikawa. Cross sections for electron collisions with nitrogen molecules. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35(1):31–53, 2006.
- [165] C. Tian and C. R. Vidal. Electron impact ionization of  $N_2$  and  $O_2$ : contributions from different dissociation channels of multiply ionized molecules. *J. Phys. B*, 31:5369, 1998.
- [166] M. B. Shah, D. S. Elliott, and H. B. Gilbody. Pulsed crossed-beam study of the ionisation of atomic hydrogen by electron impact. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 20(14):3501–3514, 1987.
- [167] R.K. Janev, D. Reiter, and U. Samm. Collision processes in low-temperature hydrogen plasmas. *Report Juelich*, JUEL-4105, 2003.
- [168] J.-S. Yoon, M.-Y. Song, J.-M. Han, S. H. Hwang, W.-S. Chang, B.J. Lee, and Y. Itikawa. Cross sections for electron collisions with hydrogen molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 37:913–931, 2008.
- [169] P. Kae-Nune, J. Perrin, J. Guillon, and J. Jolly. Mass spectrometry detection of radicals in  $SiH_4$ - $CH_4$ - $H_2$  glow discharge plasmas. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 4:250–259, 1995. modeling ITMS  $s = 0.006$ .
- [170] T. Kimura and H. Kasugai. Experiments and global model of inductively coupled rf Ar/ $N_2$  discharges. *Journal of Applied Physics*, 108(3):033305, 2010.
- [171] W. G. Wang, Y. Xu, C. Dong, N. Z. Zhang, K. Y. Hou, and H. Y. Li. Measurement of atomic hydrogen density in non-thermal  $H_2$  plasmas via threshold ionisation-molecular beam mass spectrometry. *Eur. J. Phys. D.*, 50:257, 2008.
- [172] M. Jiménez-Redondo, E. Carrasco, V. J. Herrero, and I. Tanarro. Energy distributions of neutrals and charged species in hollow cathode  $H_2$  discharges: a study of fast H atoms. *Plasma Sources Science and Technology*, 22(2):025022, 2013.
- [173] C. Lee, D. B. Graves, M. A. Lieberman, and D. W. Hess. Global model of plasma chemistry in a high density oxygen discharge. *J. Electrochem. Soc.*, 141:1546, 1994.
- [174] K. Tao, D. Mao, and J. Hopwood. Ionized physical vapor deposition of titanium nitride: A global plasma model. *Journal of Applied Physics*, 91(7):4040–4048, 2002.
- [175] A. Rousseau, G. Cartry, and X. Duten. Surface recombination of hydrogen atoms studied by a pulsed plasma excitation technique. *Journal of Applied Physics*, 89(4):2074–2078, 2001.

- [176] A. Sandu and R. Sanders. *KPP - The kinetic preprocessor, Version 2.2.1*, 2006. <http://people.cs.vt.edu/asandu/Software/Kpp/>.
- [177] V. Damian, A. Sandu, M. Damian, F. Potra, and G. R. Carmichael. The kinetic preprocessor KPP—a software environment for solving chemical kinetics. *Computers and Chemical Engineering*, 26:1567–1579, 2002.
- [178] H. C. Straub, P. Renault, B. G. Lindsay, K. A. Smith, and R. F. Stebbings. Absolute partial and total cross sections for electron-impact ionization of argon from threshold to 1000 eV. *Phys. Rev. A*, 52:1115–1124, Aug 1995.
- [179] R. K. Janev, W. D. Langer, K. Evans, and D. E. Post. *Elementary Processes in Hydrogen-Helium Plasmas*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1987.
- [180] E. G. Thorsteinsson and J. T. Gudmundsson. A global (volume averaged) model of a nitrogen discharge: I. steady state. *Plasma Sources Science and Technology*, 18(4):045001, 2009.
- [181] V. K. Anicich. Evaluated bimolecular ion-molecule gas phase kinetics of positive ions for use in modelling planetary atmospheres, cometary comae, and interstellar clouds. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 22:1469–1569, 1993.
- [182] P. B. Armentrout. Fundamentals of ion-molecule chemistry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19:571–580, 2004.
- [183] M. Osiac, T. Schwarz-Selinger, D. O’Connell, B. Heil, Z. L. Petrovic, M. M. Turner, T Gans, and U. Czarnetzki. Plasma boundary sheath in the afterglow of a pulsed inductively coupled RF plasma. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 16:355–363, 2007.
- [184] A. V. Phelps. Cross sections and swarm coefficients for nitrogen ions and neutrals in N<sub>2</sub> and argon ions and neutrals in Ar for energies from 0.1 eV to 10 keV. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20:557, 1991.
- [185] V.S. Voitsenya, S. Masuzaki, O. Motojima, and A. Sagara. Impact of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> mixture plasma on carbon-containing film. 2006.
- [186] M. T. Bowers and D. D. Elleman. Kinetic analysis of the concurrent ion–molecule reactions in mixtures of argon and nitrogen with H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, and HD utilizing ion-ejection–ion-cyclotron-resonance techniques. *The Journal of Chemical Physics*, 51(10):4606–4617, 1969.
- [187] M. A. Biondi and L. M. Chanin. Blanc’s law—ion mobilities in helium-neon mixtures. *Phys. Rev.*, 122:843–847, May 1961.
- [188] E. Tatarova, F. M. Dias, C. M. Ferreira, and N. Puac. Spectroscopic determination of H, He, and H<sub>2</sub> temperatures in a large-scale microwave plasma source. *J. Appl. Phys.*, 101:063306, 2007.
- [189] A. V. Phelps. Cross-sections and swarm coefficients for H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub><sup>+</sup>, H, H<sub>2</sub>, and H<sup>−</sup> in H<sub>2</sub> for energies from 0.1 eV to 10 keV. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19(3):653–675, 1990.
- [190] G. N. Hays, C. J. Tracy, and H. J. Oskam. Surface catalytic efficiency of a sputtered molybdenum layer on quartz and Pyrex for the recombination of nitrogen atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 60(5):2027–2034, 1974.
- [191] M. Gerl. *Modellierung von Teilchendichten in Stickstoff-Niedertemperaturplasmen*. Bachelor’s thesis, Technische Universität München, 2011.

- [192] A.I. Florescu-Mitchell and J.B.A. Mitchell. Dissociative recombination. *Physics Reports*, 430(5-6):277–374, 2006.
- [193] M. W. Kiehlbauch and D. B. Graves. Modeling argon inductively coupled plasmas: The electron energy distribution function and metastable kinetics. *J. Appl. Phys.*, 91:3539, 2002.
- [194] E. J. Tonnis and D. B. Graves. Neutral gas temperatures measured within a high-density, inductively coupled plasma abatement device. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 20:1787, 2002.
- [195] A. Manhard, T. Schwarz-Selinger, and W. Jacob. Quantification of the deuterium ion fluxes from a plasma source. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 20:015010 (9pp), 2011.
- [196] E. Kawamura, V. Vahedi, M.A. Lieberman, and C K Birdsall. Ion energy distributions in rf sheaths; review, analysis and simulation. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 8(3):R45–R64, 1999.
- [197] M. Castillo, I. Méndez, A. M. Islyaikin, V. J. Herrero, and I. Tanarro. Low-pressure DC air plasmas. Investigation of neutral and ion chemistry. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(28):6255–6263, 2005.
- [198] I. Méndez, F. J. Gordillo-Vazquez, V. J. Herrero, and I. Tanarro. Atom and ion chemistry in low pressure hydrogen DC plasmas. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(18):6060–6066, 2006. PMID: 16671676.
- [199] M. Mozetič, M. Drobnič, and A. Zalar. Recombination of neutral hydrogen atoms on AISI 304 stainless steel surface. *Appl. Surf. Sci.*, 144–145:399–403, 1999.
- [200] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, and R.B. Bird. *Molecular theory of gases and liquids*. Structure of matter series. Wiley, 1954.
- [201] T. Lamara, R. Hugon, and J. Bougdira. Influence of gas temperature on the loss mechanisms of H-atoms in a pulsed microwave discharge identified by time-resolved LIF measurements. *Plasma Sources Science and Technology*, 15(3):526, 2006.
- [202] G. Ertl. Zum Mechanismus der Ammoniak-Synthese. *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium*, 31(3):178–182, 1983.
- [203] P. Alnot, A. Cassuto, and D. A. King. Decomposition (and synthesis) of ammonia on W100. a thermal molecular beam study. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 87:291–302, 1989.
- [204] M. Mozetič, U. Cvelbar, A. Vesel, A. Ricard, D. Babic, and I. Poberaj. A diagnostic method for real-time measurements of the density of nitrogen atoms in the postglow of an Ar-N<sub>2</sub> discharge using a catalytic probe. *Journal of Applied Physics*, 97(10):103308, 2005.
- [205] N. G. Adams, D. Smith, and J. F. Paulson. An experimental survey of the reactions of NH<sub>n</sub><sup>+</sup> ions ( $n = 0$  to 4) with several diatomic and polyatomic molecules at 300 K. *The Journal of Chemical Physics*, 72(1):288–297, 1980.
- [206] M. A. Song, Y. W. Lee, and T. H. Chung. Characterization of an inductively coupled nitrogen-argon plasma by Langmuir probe combined with optical emission spectroscopy. *Physics of Plasmas*, 18(2):023504, 2011.
- [207] K. H. Bai, D. S. Lee, H. Y. Chang, and H. S. Uhm. Control and analysis of ion species in N<sub>2</sub> inductively coupled plasma with inert gas mixing. *Applied Physics Letters*, 80(21):3907–3909, 2002.
- [208] Z. Y. Fan and N. Newman. Precise control of atomic nitrogen production in an electron cyclotron resonance plasma using N<sub>2</sub>/noble gas mixtures. *Applied Physics Letters*, 73(4):456–458, 1998.

- [209] L. Tong. Numerical study of the effect of gas flow in low pressure inductively coupled Ar/N<sub>2</sub> plasmas. *Central European Journal of Physics*, 10:888–897, 2012. 10.2478/s11534-012-0034-y.
- [210] Y. Abe, S. Kawashima, K. Takeda, M. Sekine, and M. Hori. Dependence of surface-loss probability of hydrogen atom on pressures in very high frequency parallel-plate capacitively coupled plasma. *Applied Physics Express*, 3(10):106001, 2010.
- [211] Pfeiffer Vacuum. *Betriebsanleitung zum Plasma Prozess Monitor inkl. Analysator PPM 422*. Berliner Straße 43, 35614 Asslar, Deutschland. BG 805 813 BD 7 (0204).
- [212] P. Starke, U. Fantz, and M. Balden. Investigations of chemical erosion of carbon materials in hydrogen and deuterium low pressure plasmas. *J. Nucl. Mater.*, 337–339:1005–1009, 2005.
- [213] V. G. Anicich. An index of the literature for bimolecular gas phase cation-molecule reaction kinetics. *JPL-Publication-03-19*, pages 1–1172, 2003. Jet propulsion laboratory; technical report server; NASA.

# Kapitel 6

## Anhang

### 6.1 Überblick über Studien an vergleichbaren Plasmen

In den folgenden Tabellen 6.1 - 6.6 wird ein Überblick über die Referenzen, die sich mit den jeweils angegebenen Themen beschäftigt haben, sowie deren Plasmabedingungen und gemessene Plasmaparameter gegeben.

#### Verwendete Abkürzungen

Plasmaquelle:

ICP - Induktiv gekoppeltes Plasma; CCP - Kapazitiv gekoppeltes Plasma; DC - Gleichspannungs-Glimmentladung; MW - Mikrowellenentladung; DBD - Dielektrische Barriereentladung; arc - Bogenentladung.

Messgerät bzw. Messmethode:

LS- Langmuir-Sonde; OES - Optische Emissionsspektroskopie;  $PM_X$  - Plasmamonitor (energie- und massenauflösendes Spektrometer) der Firma X; (Q)MS - (Quadrupol-)Massenspektrometer; MBMS - Molekularstrahlmassenspektrometer; Fcup - Faraday-Cup; RA - Resonante Lichtabsorptionsspektroskopie; TALIF - Zwei-Photonen Absorption Laser-induzierte Fluoreszenz; VUVAS - Vakuum-UV-Absorptionsspektroskopie; CEA - Cavity enhanced absorption; CRDS - Cavity-ring-down-Spektroskopie; Titr. - Titration; (FO)CP - (Faseroptische) katalytische Sonde zur Gesamtleistungsmessung aus der Temperaturänderung  $\partial T/\partial t$ ; PIF - pulsinduzierte Fluoreszenztechnik.

Physikalische Größen:

$T_g$  - Gastemperatur;  $T_{rot}$  - Molekülrotationstemperatur;  $T_{vib}$  - Molekülvibrationstemperatur;  $T_X$  - Temperatur der Spezies X;  $T_e$  - Elektronentemperatur;  $n_e$  - Elektronendichte; IED - Ionenenergieverteilung;  $j_i$  - Flüsse verschiedener Ionenspezies;  $n_i$  - Dichten verschiedener Ionenspezies;  $n_{H^-}$  - Dichte der negativen Wasserstoffionen;  $n_{X,rel}$  - relative Dichte der Spezies X;  $n_{rad}$  - Dichte der Radikalteilchenspezies;  $n_j$  - Dichte der Hintergrundgasspezies  $j$ ;  $n_{exc}$  - Dichte von angeregten Spezies;  $n_X/n_{X_2}$  - Dissoziationsgrad der Spezies  $X_2$ ;  $V/A$  - Volumen-zu-Oberflächenverhältnis;  $p$  - Druck;  $P$  - Leistung;  $E/N$  - reduziertes elektrisches Feld;  $\partial T/\partial t$  - Temperaturänderung der kat. Sonde.

Sonstiges:

GM - Globales Modell; kin. Modell - kinetisches Modell; S - Substrat; StSt - Edelstahl; k. A. - keine Angaben; Messung im Afterglow:  $\times$  = ja,  $-$  = nein;  $x?$  - Wert  $x$  wurde in Referenz nicht angegeben, Angaben in der Referenz ließen jedoch auf den Wert schließen;  $y \nearrow$  ( $x \nearrow$ ) -  $y$  steigt an, falls  $x$  ansteigt.

Gasart	Pl.-quelle	$p$ (Pa)	$P$ (W)	Messgerät	Messgrößen	Modell	modell. Größen	Autor + Referenz
H <sub>2</sub> -Ar	ICP	4,0; 5,3	800	LS, PM <sub>Hidden</sub>	$n_e, T_e,$ Ionenintensitäten	-		Jang and Lee [36]
H <sub>2</sub> -Ar	ICP	1,3-5,3	600	LS, OES, PM	$n_e, T_e,$ Ionenintensitäten	-		Gudmundsson [79]
H <sub>2</sub> -Ar	ICP	1,3-5,3	380	PM	IED, Ionenintensitäten	-		Gudmundsson [80]
H <sub>2</sub> -Ar		0,13-13	600	-		GM incl. H <sub>2</sub> ( <i>vib</i> )	$T_e, n_e,$ $n_H, n_i,$ $n_{H^-}$	Hjartarson et al. [82]
H <sub>2</sub> -Ar	ICP	2,7; 5,3; 8,0	120	LS, OES	$T_e, n_e, n_H$	GM	$T_e, n_e,$ $n_H, n_i,$ $n_{Ar_{meta}}$	Kimura and Kasugai [81]
H <sub>2</sub> -Ar	MW	40	600	LS, OES	$T_g, T_{rot},$ $T_H,$ $n_H/n_{H_2}$	-		Tatarova et al. [188]
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -He, N <sub>2</sub> -Ar	MW	5..100		LS, OES	$T_{rot},$ $n_H/n_{H_2}$	-		Fantz [121]
H <sub>2</sub>	DC	0,8-20		LS, OES, PM <sub>Pfeiffer</sub>	$T_e, n_e, n_H,$ $T_{vib}, n_i$	kin. Modell	$n_e, n_H,$ $n_i$	Méndez [198]
H <sub>2</sub> -Ar	DC	0,7; 2		LS, PM <sub>Pfeiffer</sub>	$T_e, n_e, n_i$	kin. Modell	$n_e, n_i$	Méndez [88]

Tabelle 6.1: Publikationen, in der Speziesdichten und deren Energien in H<sub>2</sub>-Ar Plasmen untersucht wurden (Abkürzungen siehe Text).



Gasart	Pl.- quelle	$p$ (Pa)	$P$ (W)	Mess- gerät	Mess- größen	Modell	modell. Größen	Autor + Refe- renz
N <sub>2</sub> -Ar	ICP	1,3-4,0	200- 600	LS, OES	$T_e, n_e, n_N,$ $T_{rot}, T_{vib}$	-		Song et al. [206]
N <sub>2</sub> -Ar	ICP	1,3		LS, PM <sub>Hidden</sub>	$n_e, T_e,$ Ionenin- tensitäten	-		Bai et al. [207]
N <sub>2</sub> -Ar	ICP	30-150		Fcup, PM <sub>Hidden</sub>	IED, $j_i$	-		Fan and New- man [208]
N <sub>2</sub> -Ar	ICP	0,34-6,7	300	PM <sub>Hidden</sub>	IED, $j_i$	-		Wang and Olt- hoff [76]
N <sub>2</sub> -Ar	(ICP)	0,13-13	200- 2000	-		GM incl. N <sub>2</sub> ( <i>vib</i> )	$T_e, n_e,$ $n_N, n_i,$ $n_{exc}$	Thorsteinsson and Gud- mundsson [180]
N <sub>2</sub> - Ar+Ti		2-4	750- 1500	-		GM	$T_e, n_e,$ $n_N, n_i$	Tao et al. [174]
N <sub>2</sub> -Ar	ICP	2,7	300	-		COM- SOL	$T_e, n_e,$ $n_N, n_i,$ $n_{exc}$	Tong [209]
N <sub>2</sub> -Ar	ICP	4,0; 8,0; 15	200	LS, OES	$T_e, n_e, n_N$	GM	$T_e, n_e,$ $n_N, n_i,$ $n_{exc}$	Kimura and Kasugai [170]
N <sub>2</sub> -Ar	ICP	2,7-27	200	LS, RA, TALIF	$T_e, n_e, n_N,$ $n_{exc}$	GM incl. N <sub>2</sub> ( <i>vib</i> )	$T_e, n_e,$ $n_N, n_i,$ $n_{exc}$	Kang et al. [66]

Tabelle 6.2: Publikationen, in der Speziesdichten und deren Energien in N<sub>2</sub>-Ar Plasmen unter-  
sucht wurden (Abkürzungen siehe Text).

Gasart	Pl.-quelle	$p$ (Pa)	$P$ (W)	Messgerät	Messgrößen	Modell	modell. Größen	Autor + Referenz
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	DC	0,8; 2; 8		LS, MS, PM <sub>Pfeiffer</sub>	$T_e, n_e, n_j, n_i$	kin. und Oberfl. Modell	$n_e, n_j, n_i, n_{rad}, T_e$	Carrasco et al. [16]
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	DC	8		LS, MS, OES, PM <sub>Pfeiffer</sub>	$T_{rot}, T_e, n_e, n_j, n_i$	kin. und Oberfl. Modell	$n_e, n_j, n_i, n_{rad}$	Carrasco et al. [90]
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	CCP	6,7	200	QMS	Ionenintensitäten	-		Moon et al. [31]
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	ICP	4,0; 5,3	800	LS, PM <sub>Hiden</sub>	$n_e, T_e$ , Ionenintensitäten	-		Jang and Lee [36]
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar	pulsed DC	200		PM	Ionenintensitäten	-		Peter et al. [40]
N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	MW	133		OES	$n_{exc}$	kin. Modell	$n_{exc}, n_e, n_i$	Carrasco et al. [100]

Tabelle 6.3: Publikationen, in der Ionen in H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar Plasmen untersucht wurden (Abkürzungen siehe Text).

Gasart	Pl.-quelle	$p$ (Pa)	$P$ (W)	Messgerät	Messgrößen	Modell	modell. Größen	Autor + Referenz
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	DC	8		MS, OES	$T_{rot}, T_e, n_e, n_j, n_{rad}$	kin. und Oberfl. Modell	$n_j, n_{rad}, T_e$	Carrasco et al. [32]
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	CCP	20	120+ Bias	LS, VU-VAS	$n_e, n_H, n_N$	-		Moon et al. [64]
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	ICP	1	400	VUVAS, MBMS	$n_H, n_N, n_{NH_3}$	-		Chen et al. [94]
NH <sub>3</sub> -Ar-He	ICP	133	100-400	LS, OES, RA	$n_H, n_{NH_3}, n_{N_2}$	-		Kang and Donnelly [92]
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar	MW	60	150	OES, MBMS	$n_{j,rel}, n_{rad,rel}$	-		Jauberteau et al. [93]
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar	MW	10-100	400	LS, MBMS	$n_e, n_{NH_x}$	-		Touimi et al. [96]
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	DC	27-667		-		Selbstkonsistent, 1 dim., incl. <i>vib</i>	$E/N, n_e, n_{rad}, n_{H^-}, n_{exc}, T_{vib}$	Gordiets et al. [97]
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	MW	67-267	600	LS, OES	$T_g, n_{H,rel}, n_{N,rel}$	Boltzmann + kin. Mod. incl. <i>vib</i>	$T_g, E/N, n_e, n_{rad}, n_{exc}$	Tatarova et al. [99]
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	arc + jet	20		MS, TDLAS, CEA	$n_j$	×		van Helden et al. [91]
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	arc + jet	20		CRDS	$n_{NH}, n_{NH_2}$	×		van Helden et al. [21]
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	arc + jet	20		CEA	$n_{NH_3}$			Vankan et al. [30]
NH <sub>3</sub> -Ar	DBD	10 <sup>4</sup>	1	-		Global-KIN	$T_g, n_e, n_{rad}, n_j, n_{exc}$	Arakoni et al. [85]

Tabelle 6.4: Publikationen, in der Radikalteilchen in H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar Plasmen untersucht wurden (Abkürzungen siehe Text).

Gasart	Pl.-quelle	V/A (dm)	$T_H$ (K)	$T_S$ (K)	Messgerät	Messgröße	Afterglow	Oberfläche	Autor und Referenz
$t_{wH}$						$\beta_H$			
H <sub>2</sub>	CCP	38/63	400	k. A.	VUVAS	$n_H$	×	StSt	Takashima et al. [57]
1,3 ≤ $p$ ≤ 27 Pa: 0,6 ≤ $t_{wH}$ ≤ 4 ms; $t_{wH} \propto p$						$\beta_H = 0,15$			
H <sub>2</sub>	CCP	5,4/27	400	k.A.	VUVAS	$n_H, T_H$	×	Al	Abe et al. [210]
67 ≤ $p$ ≤ 667 Pa: 5 ≤ $t_{wH}$ ≤ 46 ms						0,006 ≥ $\beta_H$ ≥ 0,0006 (500 ≤ $T_H$ ≤ 1600 K)			
H <sub>2</sub>	CCP	0,34/3,4	300?	k. A.	TALIF	$n_H$	×	Al, StSt	Jolly and Booth [53]
Al, 26 ≤ $p$ ≤ 133 Pa: 1,5 ≤ $t_{wH}$ ≤ 4,0 ms; $t_{wH} \propto p$						0,017 ≥ $\beta_H$ ≥ 0,006			
						Al, $p = 40$ Pa, $P$ -variiert: $\beta_H \nearrow (P \nearrow)$ StSt, $p = 67$ Pa: $\beta_H = 0,13 \pm 0,02$ StSt, $p = 133$ Pa: $\beta_H = 0,07 \pm 0,01$			
H <sub>2</sub>	CCP	0,085/1,1	350	350	MBMS	$n_H$	×	StSt, SiO <sub>2</sub>	Kae-Nune et al. [54]
						StSt, $p = 40$ Pa: $\beta_H = 0,20 \pm 0,05$ SiO <sub>2</sub> , $p = 40$ Pa: $\beta_H = 0,018 \pm 0,003$			
H <sub>2</sub>	CCP	0,035/0,68	300	k. A.	TALIF	$n_H$	×	StSt; Al	Tserepi and Miller [56]
Al, 13 < $p$ < 67 Pa: $t_{wH} \approx 2$ ms = const( $p$ ) Al, 67 < $p$ < 400 Pa: $t_{wH} \nearrow (p \nearrow)$						$\beta_H = 0,002 \pm 0,0003$			
						StSt, $p = 400$ Pa: $\beta_H = 0,03 \pm 0,015$			
H <sub>2</sub>	(MW)	0,08/1	300	k.A.	PIF	$n_H$	×	Quarz	Rousseau et al. [175]
133 ≤ $p$ ≤ 667 Pa: $t_{wH} = 2,8$ ms = const( $p$ )						$\beta_{wH} = 0,0023 = \text{const}(p)$			
H <sub>2</sub>	(ICP)	-	300?	500	CP	$n_H, \partial T / \partial t$	-	StSt	Mozetic et al. [199]
-						40 ≤ $p$ ≤ 270 Pa, 200 ≤ $P$ ≤ 300 W:			
-						$\beta_H = 0,10 \pm 0,04 \approx \text{const}(p, P)$			
H <sub>2</sub>	(MW)	-	k. A.	430	FOCP	$n_H, \partial T / \partial t$	-	StSt, Quarz	Cvelbar et al. [52]
-						StSt, $p = 100$ Pa: $\beta_H \approx 0,10$			
-						Quarz, $p = 100$ Pa: $\beta_H \approx 0,01$			

Tabelle 6.5: Publikationen, in der Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten von atomarem Wasserstoff untersucht wurden. Für Afterglow-Messungen ist die gemessene Wandverlustzeit  $t_{wN}$  angegeben (Abkürzungen siehe Text).

Gasart	Pl.-quelle	V/A (dm)	$T_N$ (K)	$T_S$ (K)	Messgerät	Messgröße	Afterglow	Oberfläche	Autor und Referenz
$t_{wN}$						$\beta_N$			
N <sub>2</sub>	CCP	0,043/0,74	300	k. A.	TALIF	$n_N$	×	StSt	Adams and Miller [58]
$p = 133\text{Pa} : t_{wN} \approx 7\text{ ms}$						$\beta_N = 0,0075$			
$p = 400\text{Pa} : t_{wN} \approx 12\text{ ms}$						$\beta_N = 0,0063$			
$p = 667\text{Pa} : t_{wN} \approx 17\text{ ms}$						$\beta_N = 0,0045$			
N <sub>2</sub>	ICP	1,6/9,4	400	k. A.	TALIF	$n_N$	×	2/3 StSt + 1/3 Quarz	Kang et al. [66]
$2,7 \leq p < 40\text{ Pa} : t_{wN} \approx 5\text{ ms} = \text{const}(p)$						$\beta_N = 0,02 = \text{const}(p)$			
$40 < p \leq 270\text{ Pa} : t_{wN} \nearrow (p \nearrow)$									
N <sub>2</sub>	ICP	3,1/13	$\approx$ 350	330	MBMS, LS	$n_N,$ $n_e, T_e$	-	StSt	Singh et al. [50]
						$2 \leq p \leq 4\text{ Pa} : \beta_N = 0,07 \pm 0,02 = \text{const}(p)$			
						$550 \leq P \leq 700\text{ W} : \beta_N \approx \text{const}(P)$			
N <sub>2</sub>	(MW)	5,3/18	= $T_S?$	310- 400	TALIF, FOCP	$n_N,$ $\partial T/\partial t$	×	Fe	Gaboriau et al. [55]
						$130 < p < 400\text{ Pa}, T_S = 310\text{K} : \beta_N \approx 0,02$			
						$130 < p < 400\text{ Pa}, T_S = 400\text{K} : \beta_N \approx 0,06$			
						$40 < p < 130\text{ Pa} : \beta_N \searrow (p \nearrow)$			
N <sub>2</sub> - Ar	(MW)	3,5/13	300?	400- 650	Tit., FOCP	$n_N,$ $\partial T/\partial t$	-	Fe-N	Mozetic et al. [204]
						$50 \lesssim p \lesssim 500\text{ Pa}, 400 < T_S < 650\text{ K} :$			
						$\beta_N = 0,21 \pm 0,04 = \text{const}(p, T_S)$			
H <sub>2</sub> - N <sub>2</sub>	CCP	3,3/12,5	400	330	VUVAS	$n_H,$ $n_N$	×	StSt, SiO <sub>2</sub>	Moon et al. [31]
$3,3 \leq p \leq 13\text{ Pa}, 20 \leq f_{N_2} \leq 80\%$									
StSt: $1 \leq t_{wN} < 3\text{ ms}$ ;									
$t_{wN} \propto p$									
						$p = 6,7\text{ Pa}, 20 \leq f_{N_2} \leq 100\%$			
						StSt: $0,03 \leq \beta_N \leq 0,16$			
						SiO <sub>2</sub> : $0,04 \leq \beta_N \leq 0,14$			
						StSt: $0,07 < \beta_H < 0,1$			
						SiO <sub>2</sub> : $\beta_H \approx 0,07$			

Tabelle 6.6: Publikationen, in der Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten von atomarem Stickstoff untersucht wurden. Für Afterglow-Messungen ist die gemessene Wandverlustzeit  $t_{wN}$  angegeben (Abkürzungen siehe Text).

## 6.2 Parametersätze für die Ionenoptik des Plasmamonitorors

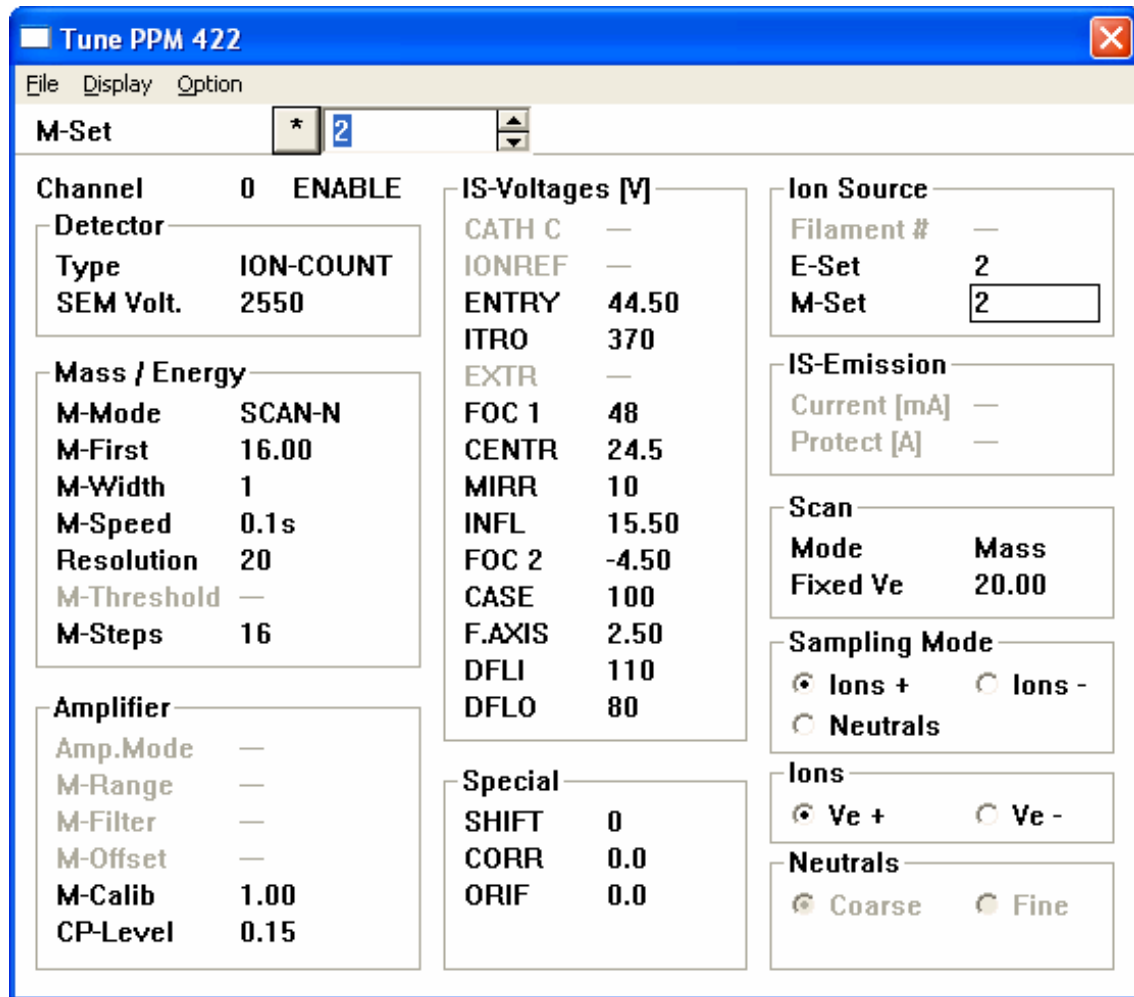


Abbildung 6.1: Verwendete Ionenoptikparameter des Plasmamonitorors für die Messung von Plasmaionen im TuneUp-Programm. Das Programm wird in Ref. [211] erläutert.

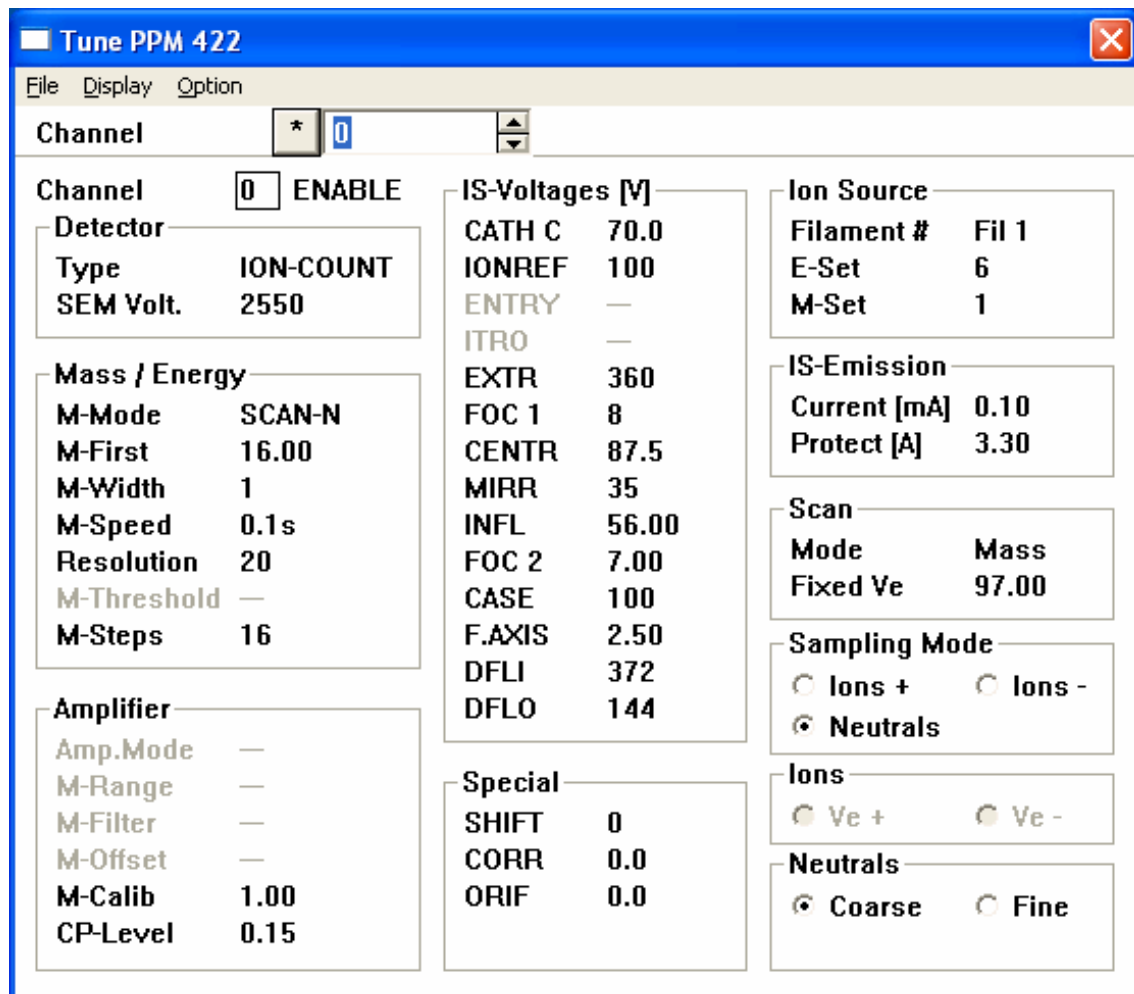


Abbildung 6.2: Verwendete Ionenoptikparameter des Plasmamonitor für die Messung von Neutralen im TuneUp-Programm. Das Programm wird in Ref. [211] erläutert.

### 6.3 Anregungsratenkoeffizienten

Die verwendeten effektiven Ratenkoeffizienten für die untersuchten Linien sind zur Übersicht in Tabelle 6.7 dargestellt.

Linie	$\lambda(nm)$	Referenz und Anmerkungen
$K^{eff}$		
<b>Ar<sub>750</sub></b>	750,4	$\sigma$ aus [134]; branching ratio aus [135] $K^{eff} = 1 \cdot e^{(-47,30+13,43(\ln T_e)-5,532(\ln T_e)^2+0,8170(\ln T_e)^3-0,2511(\ln T_e)^4+0,3026(\ln T_e)^5-0,08024(\ln T_e)^6)} m^3 s^{-1}$
<b>H<sub><math>\beta</math></sub></b>	486,1	$K^{eff}$ aus [132] $K^{eff} = e^{(-47,17+12,43(\ln T_e)-6,291(\ln T_e)^2+2,143(\ln T_e)^3-0,5314(\ln T_e)^4+0,08917(\ln T_e)^5-0,00743(\ln T_e)^6)} m^3 s^{-1}$
<b>H<sub><math>\gamma</math></sub></b>	434,0	$K^{eff}_{H_2V^{Full}} / K^{eff}_{H_\gamma}$ aus [140] $K^{eff}_{H_2V^{Full}} / K^{eff}_{H_\gamma} = 1,657 + 0,0355T_e - 0,0125T_e^2$
<b>H<sub>2</sub>V<sup>Full</sup></b>	600..640	
<b>He<sub>728</sub></b>	728,1	$K^{eff}$ aus [212] (Plasma optisch dünn; eigener Fit gültig für $T_e < 6$ eV) $K^{eff} = e^{(-82,61+40,85(\ln T_e)-18,51(\ln T_e)^2+4,747(\ln T_e)^3-0,6918(\ln T_e)^4+0,05335(\ln T_e)^5-0,00169(\ln T_e)^6)} m^3 s^{-1}$

Tabelle 6.7: Verwendete Fitformeln für die effektiven Ratenkoeffizienten  $K^{eff}$  der für Aktinometrie verwendeten Linien bei der Wellenlänge  $\lambda$ . Zusätzlich sind die Quellen von  $K^{eff}$  angegeben ( $\sigma$  - zu  $K^{eff}$  dazugehöriger Wirkungsquerschnitt).



## 6.4 Ratenkoeffizienten der Elektronenstöße - Vergleich mit der Literatur

Zum Einen werden in Abb. 6.3 - 6.16 die hier verwendeten elektronenstoßinduzierten Ratenkoeffizienten  $K_k$  (siehe Tabelle 3.2 in Abschnitt 3.5.1) vorgestellt und zum Anderen werden zum Vergleich  $K_k$ 's aus der Literatur gezeigt. Die Vergleichsdaten stammen aus Kimura et al. (H<sub>2</sub>-Ar - Ref. [81]; N<sub>2</sub>-Ar - Ref. [170]), Hjartarson et al. [82], Janev et al. [167], Carrasco et al. [16] und Märk et al. [157].

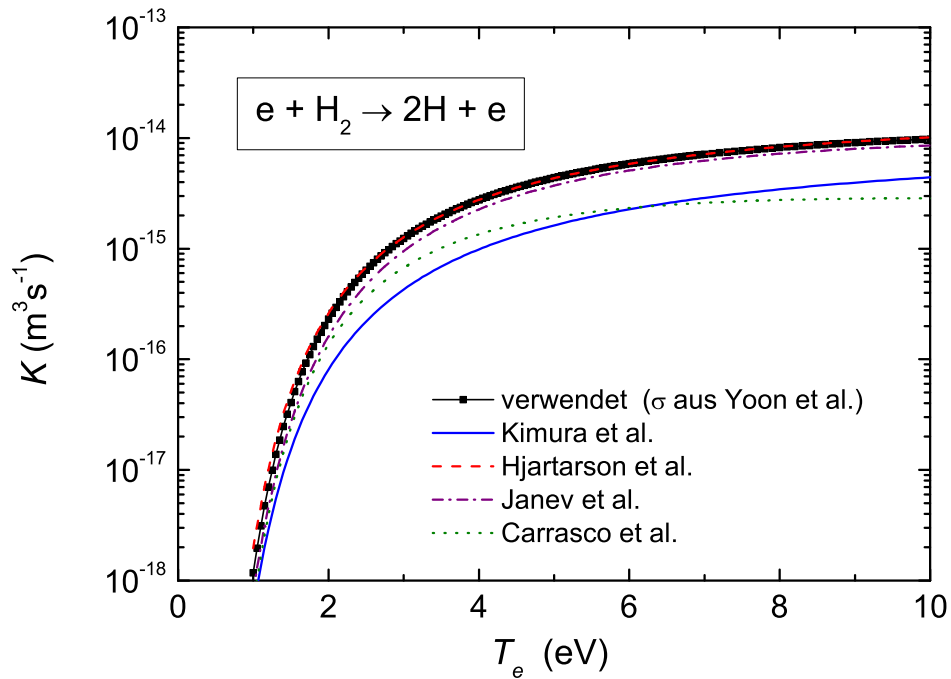


Abbildung 6.3: Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte Dissoziation von H<sub>2</sub>.

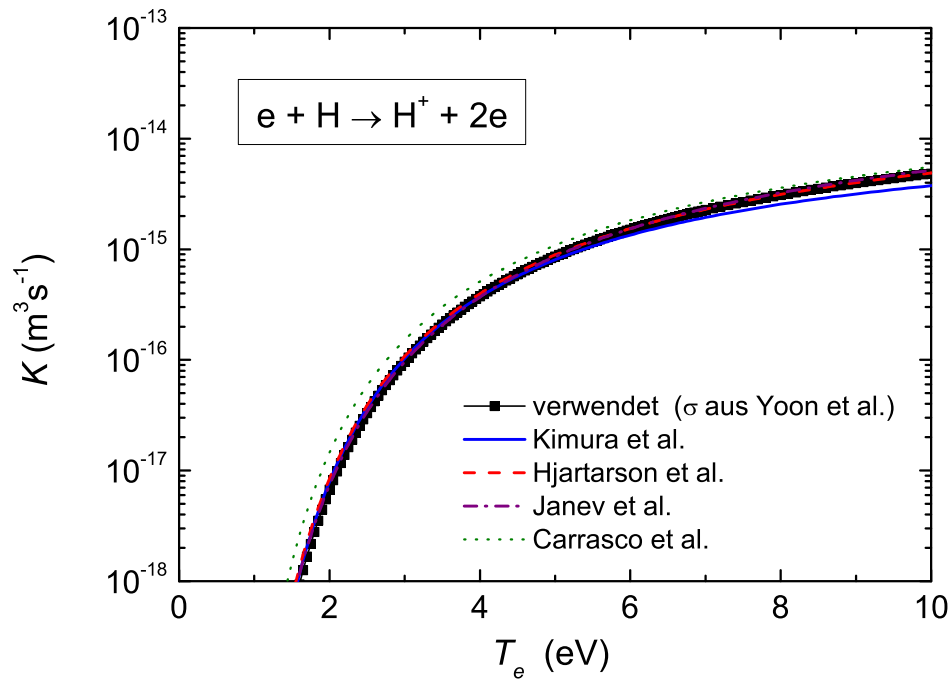


Abbildung 6.4: Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte Ionisation von H.

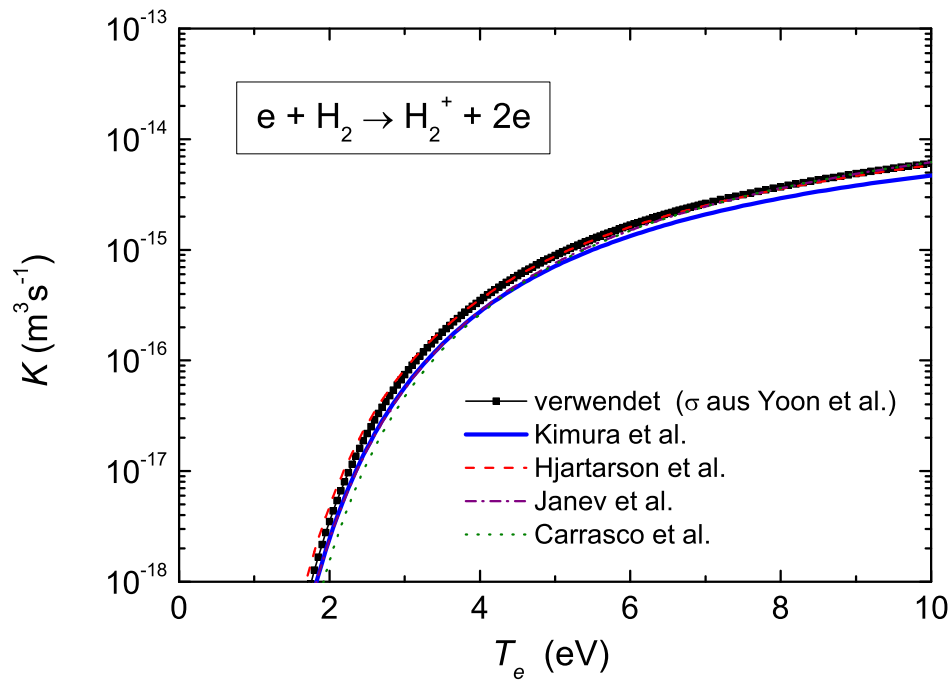


Abbildung 6.5: Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte direkte Ionisation von H<sub>2</sub>.

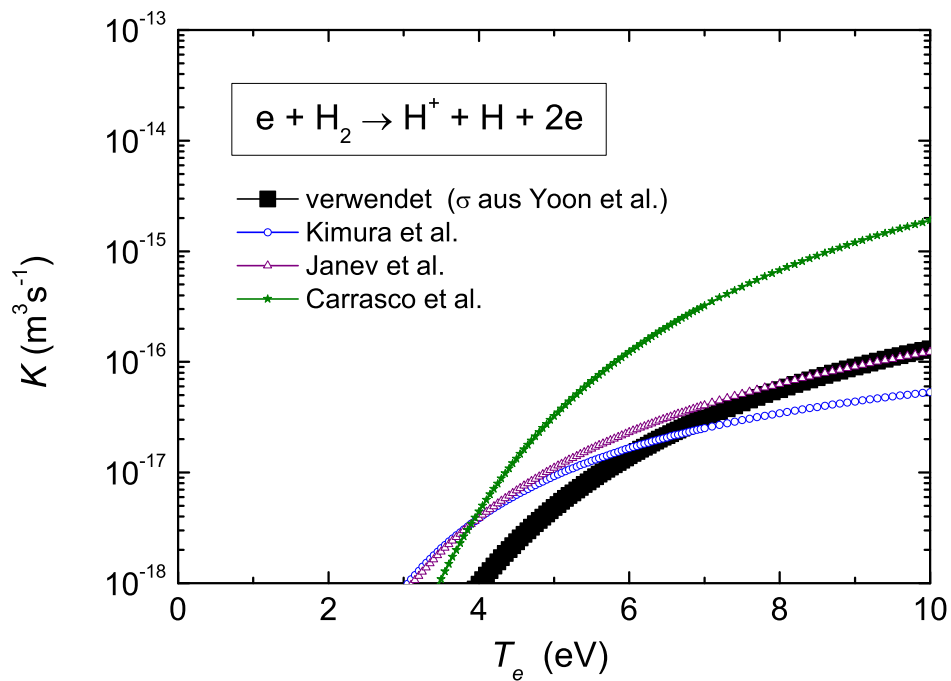


Abbildung 6.6: Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte dissoziative Ionisation von  $H_2$ .

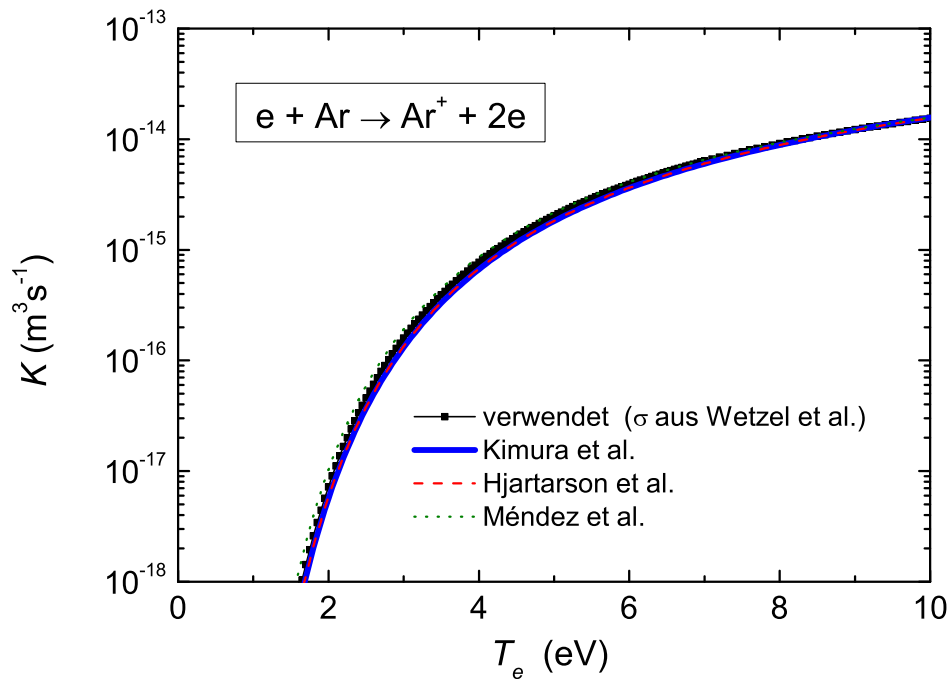


Abbildung 6.7: Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte Ionisation von Ar.

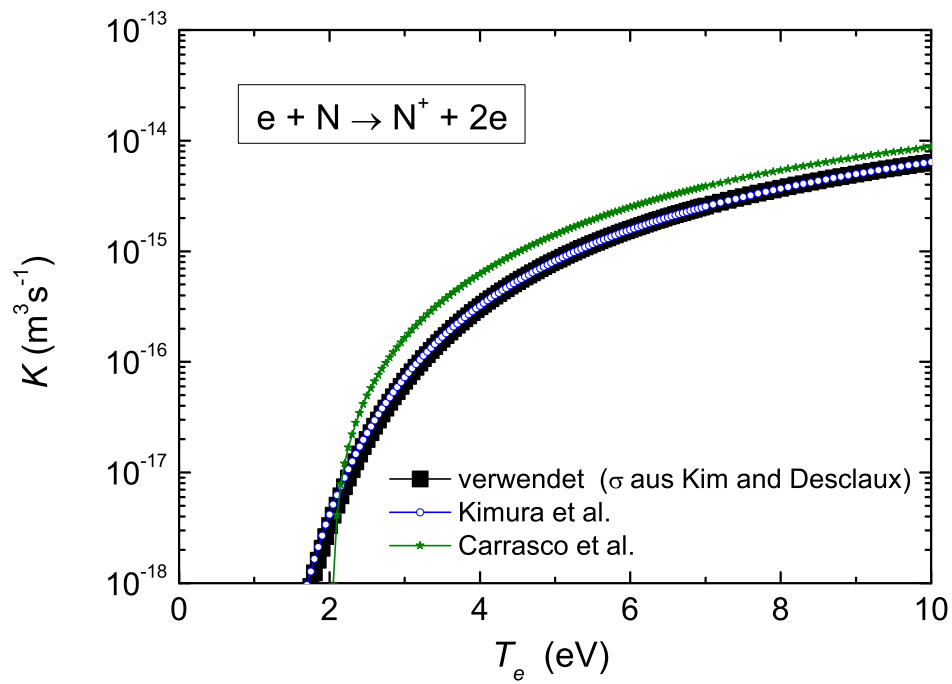


Abbildung 6.8: Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte Ionisation von N.

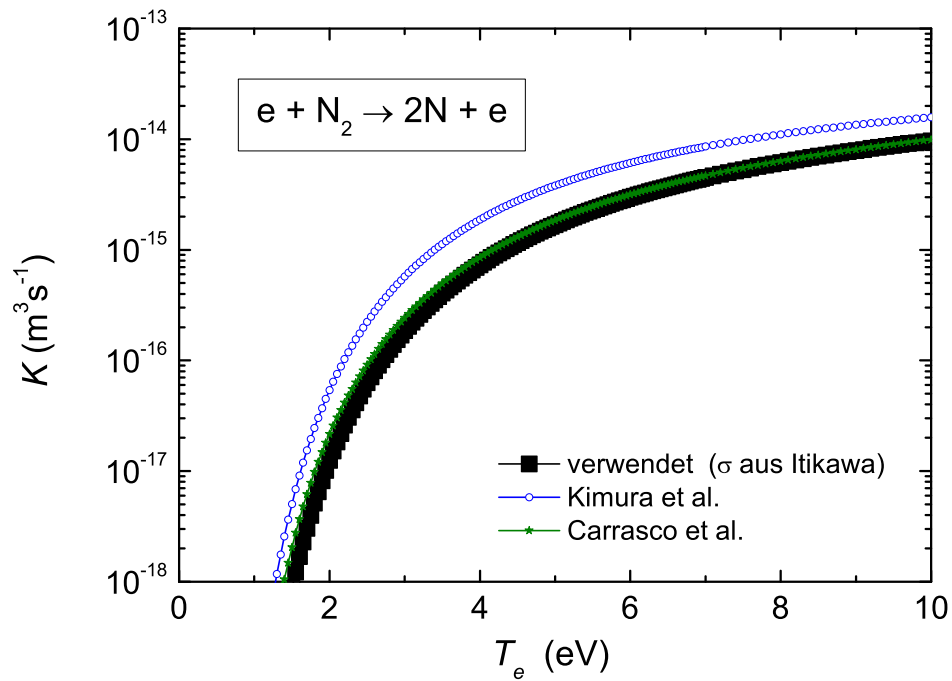


Abbildung 6.9: Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte Dissoziation von  $N_2$ .

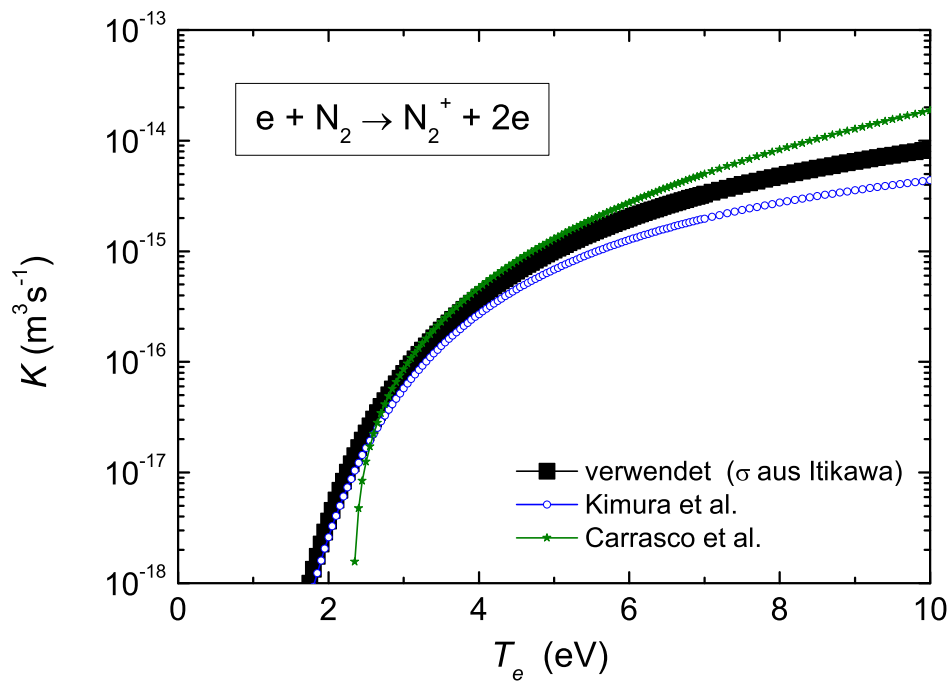


Abbildung 6.10: Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte direkte Ionisation von  $N_2$ .

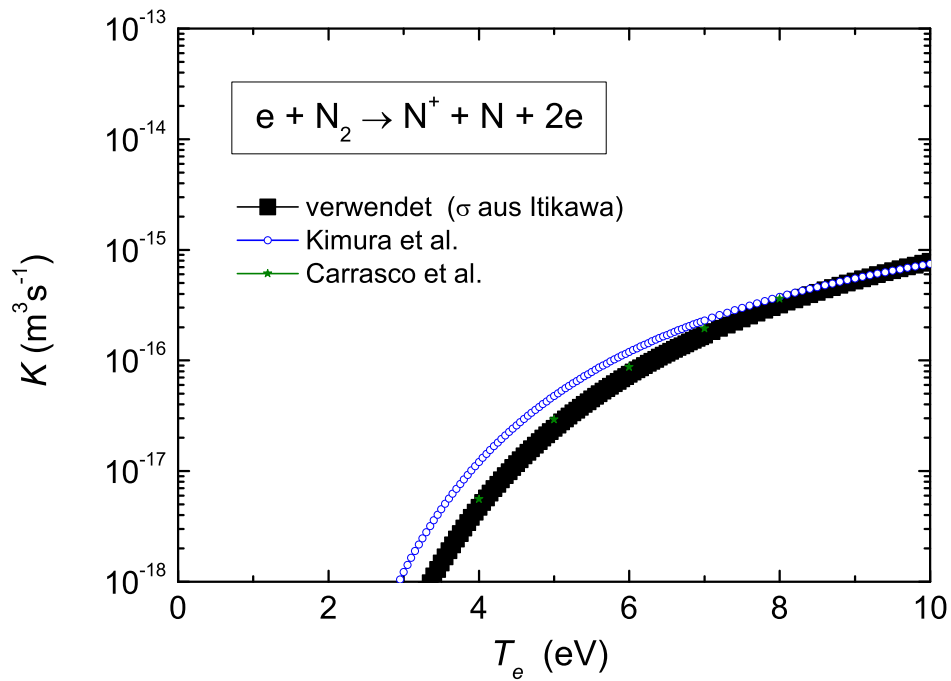


Abbildung 6.11: Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte dissoziative Ionisation von  $N_2$ .

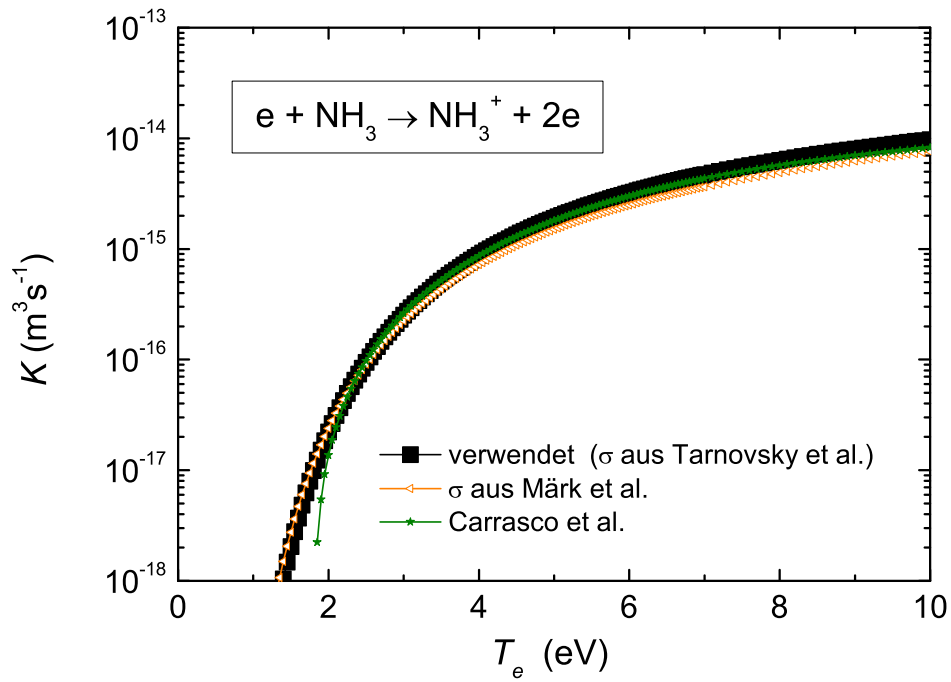


Abbildung 6.12: Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte direkte Ionisation von  $\text{NH}_3$ .

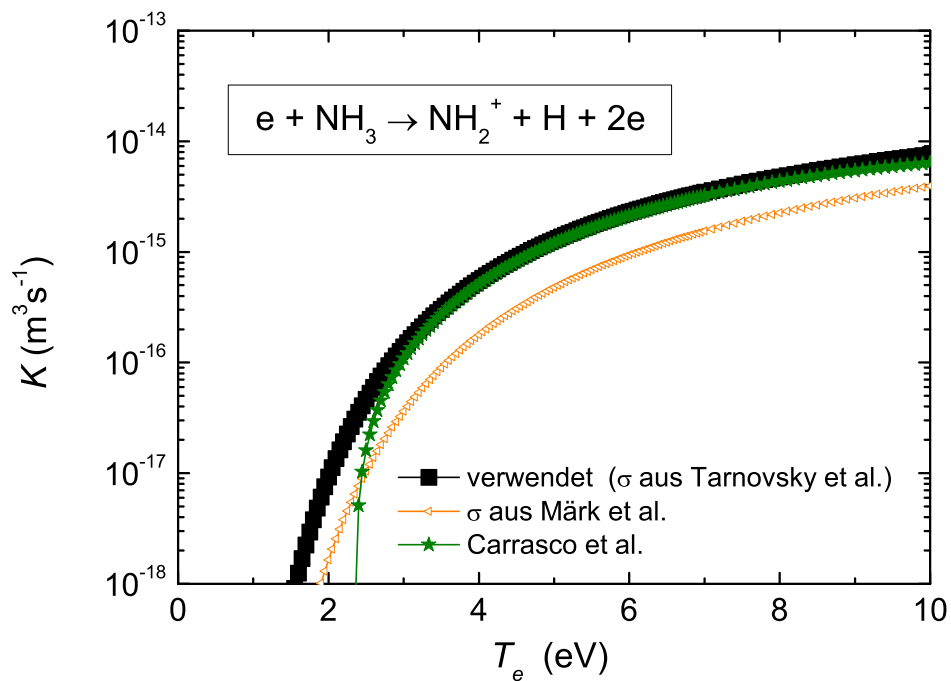


Abbildung 6.13: Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte dissoziative Ionisation von  $\text{NH}_3$  mit Produktion von  $\text{NH}_2^+$ .

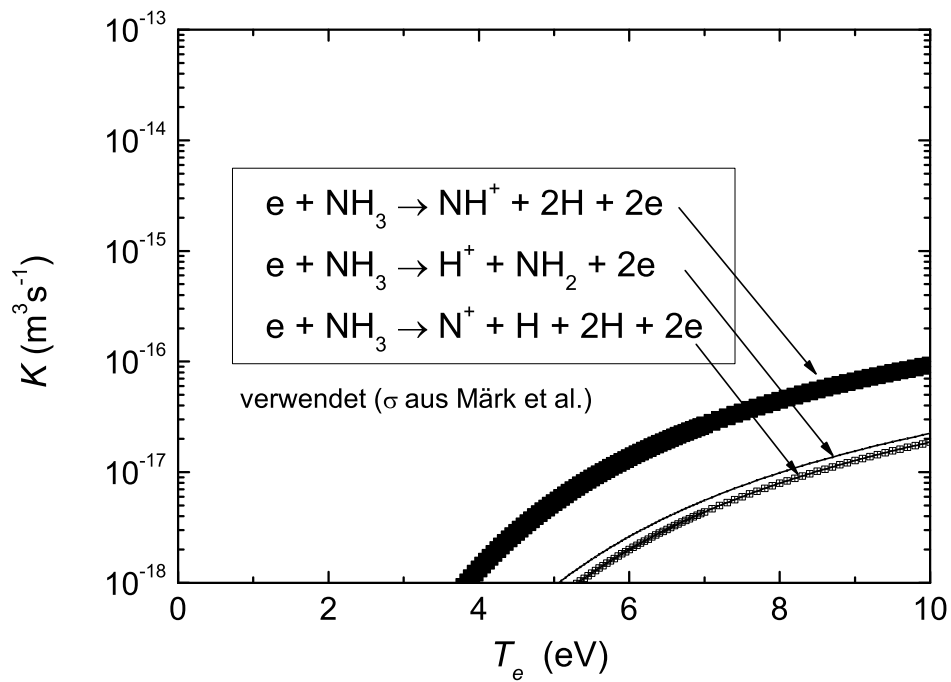


Abbildung 6.14: Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte dissoziative Ionisation von  $\text{NH}_3$  mit Produktion von  $\text{NH}^+$ ,  $\text{H}^+$  und  $\text{N}^+$ .

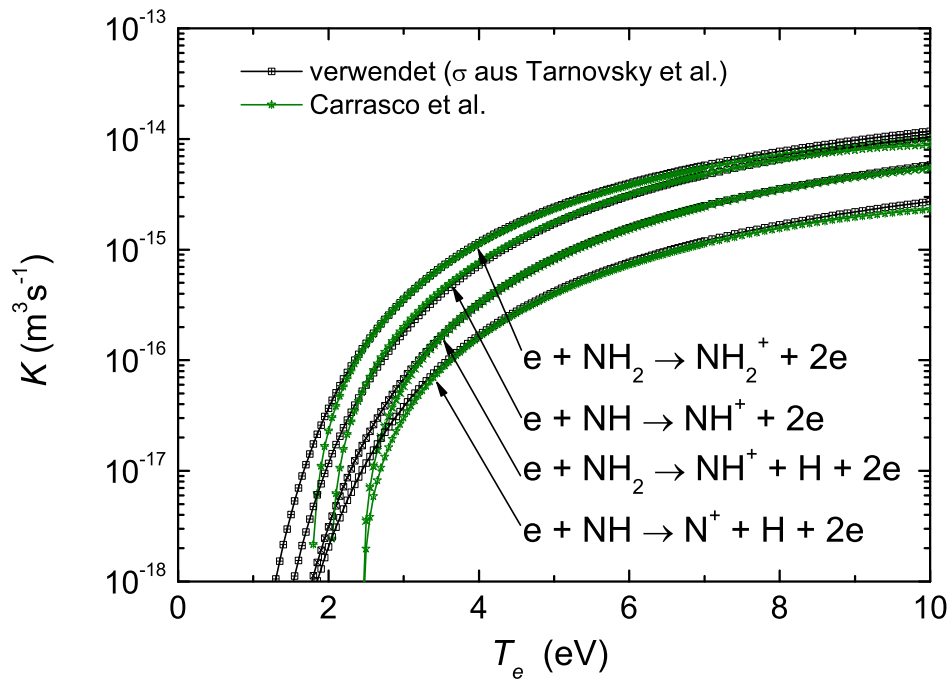


Abbildung 6.15: Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte direkte und dissoziative Ionisation von  $\text{NH}_2$  und  $\text{NH}$ .

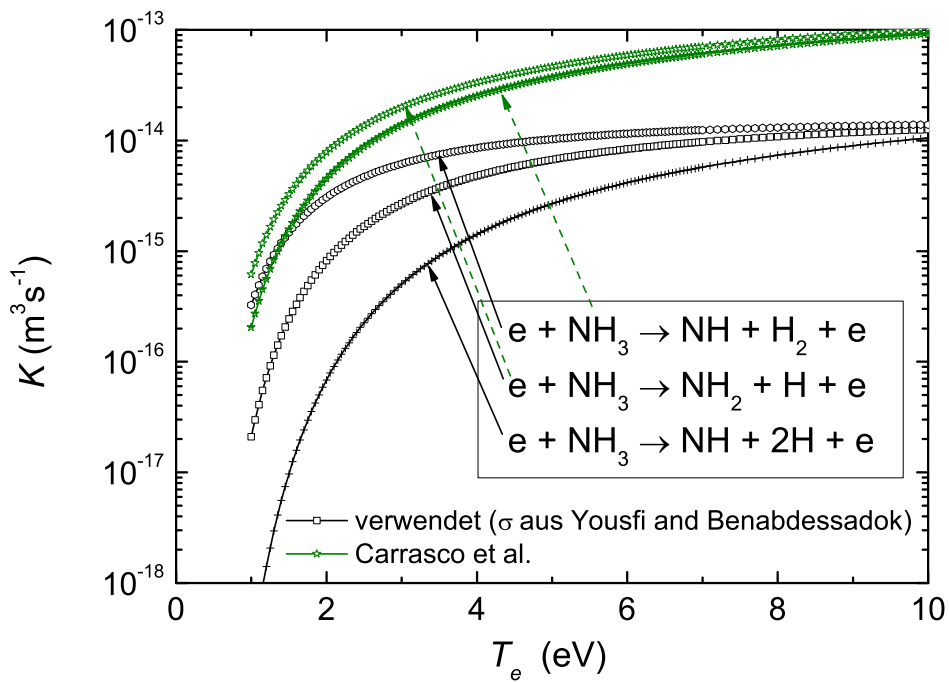


Abbildung 6.16: Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte Dissoziation von  $\text{NH}_3$ .

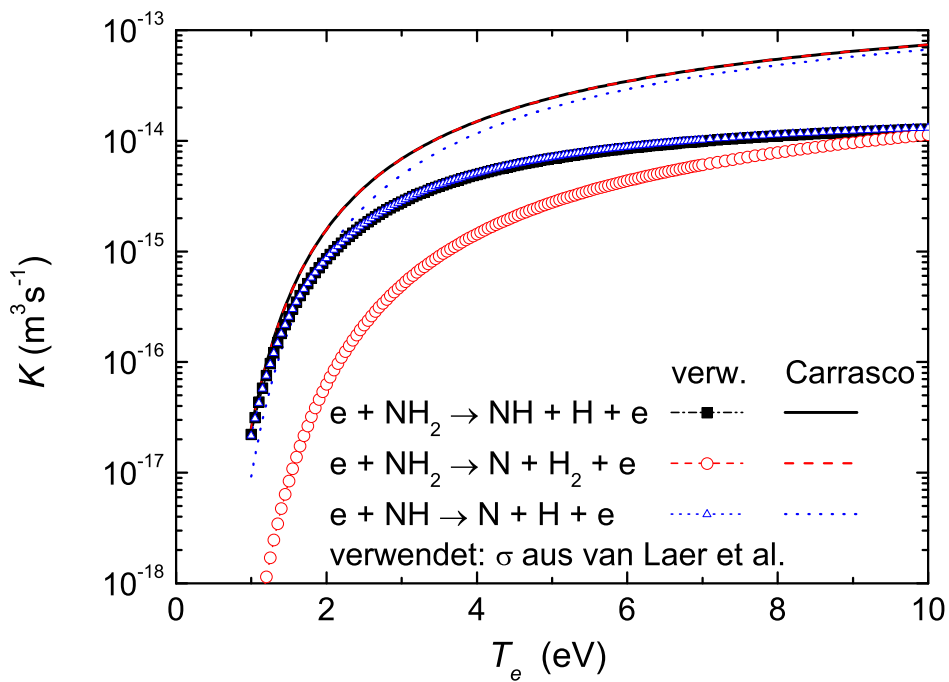


Abbildung 6.17: Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte Dissoziation von  $\text{NH}_2$  und  $\text{NH}$ .



## 6.5 Herleitung der Diffusionslänge für Radikalteilchen

Im Folgenden wird die Lösung der Diffusionsgleichung für die Radikalteilchen beschrieben. Es wird eine Entladung zwischen zwei Platten betrachtet. Der Lösungsweg der Diffusionsgleichung wird dabei zuerst an einem Fall gezeigt, in dem die Radikalteilchen an beiden Platten verloren gehen. Der Lösungsweg für diesen Fall ist aus Lieberman and Lichtenberg entnommen [78] und soll die Methodik aufzeigen. Anschließend wird der Fall betrachtet, in dem die Radikalteilchen nur an einer der beiden Elektroden verloren gehen. Der Lösungsweg dafür wurde analog zur Methodik vom ersten Fall selber ermittelt.

Es wird der Transport und Verlust von Radikalteilchen auf die Oberfläche durch Diffusion betrachtet. Zuerst wird eine einfache Entladung zwischen zwei unendlich ausgedehnten, planparallelen Kondensatorplatten (eindimensionale Betrachtung entlang Strecke  $x$ ) im Gleichgewicht ( $\partial n_{rad}/\partial t = 0$ ) untersucht. Die Kondensatorplatten befinden sich bei  $x = \pm l/2$ . In dieser Entladung werden Radikalteilchen der Dichte  $n_{rad}$  durch elektronenstoßinduzierter Dissoziation von Muttermolekülen der Dichte  $n_g$  erzeugt. Auf die Wand einfallende Radikalteilchen gehen mit der Wahrscheinlichkeit  $\beta_{rad}$  auf der Oberfläche verloren. Für die Elektronendichte  $n_e$  wird ein uniformes Dichteprofil  $n_e = const(x)$  angenommen, wie es für eine Entladung bei niedrigem Druck üblich ist [78].

Aus der Kontinuitätsgleichung 3.1 folgt mit dem Fick'schen Gesetz  $\vec{\Gamma}_{rad} = -D_{rad}\nabla n_{rad}$  und  $R_{tot}^{radL} = 0$ :

$$-D_{rad}\frac{d^2 n_{rad}}{dx^2} = K_{diss}n_en_g = R_{tot}^{radG}, \quad (6.1)$$

wobei  $K_{diss}$  der Ratenkoeffizient der Dissoziation und  $R_{tot}^{radG}$  die Gesamtproduktionsrate der Radikalteilchen sind. Die Randbedingung der Differentialgleichung ist  $n_{rad}(x = \pm l/2) = n_{rad,s}$ , wobei  $n_{rad,s}$  die Volumendichte der Radikalteilchen direkt vor der Oberfläche ist. Durch Integration von Gleichung 6.1 erhält man die symmetrische Lösung:

$$n_{rad}(x) = \frac{R_{tot}^{radG}l^2}{8D_{rad}}\left(1 - \frac{4x^2}{l^2}\right) + n_{rad,s}. \quad (6.2)$$

Nach Chantry [102] ist der Fluss  $\Gamma$  auf eine Wand:

$$\Gamma_{rad}(l/2) = -D_{rad}\frac{dn_{rad}}{dx}\Big|_{l/2} = \frac{\beta_{rad}}{2(2 - \beta_{rad})}n_{rad,s}v_{rad}, \quad (6.3)$$

wobei  $v_{rad}$  die mittlere Geschwindigkeit der Radikalteilchen ist. Der einfallende Fluss wird durch Einsetzen von Gleichung 6.2 in 6.3 erhalten:

$$\Gamma_{rad}(l/2) = -D_{rad}\frac{dn_{rad}}{dx}\Big|_{l/2} = R_{tot}^{radG}l/2. \quad (6.4)$$

Durch die Kombination von Gleichungen 6.3 und 6.4 wird ein Ausdruck für  $n_{rad,s}$  erhalten:

$$n_{rad,s} = \frac{(2 - \beta_{rad})R_{tot}^{radG}l}{\beta_{rad}v_{rad}}. \quad (6.5)$$

Nun wird  $n_{rad,s}$  in Gleichung 6.2 durch 6.4 ersetzt. Die Radikalteilchendichte im Entladungszentrum bei  $x = 0$  ergibt sich somit zu:

$$n_{rad}(x = 0) = R_{tot}^{radG}\left(\frac{l^2}{8D_{rad}} + \frac{(2 - \beta_{rad})l}{\beta_{rad}v_{rad}}\right). \quad (6.6)$$

Da im Modell volumengemittelte Dichten betrachtet werden, wird Gleichung 6.2 über  $x$  von  $-l/2$  bis  $+l/2$  integriert und durch  $l/2 - (-l/2) = l$  geteilt:

$$\bar{n}_{rad} = R_{tot}^{radG}\left(\frac{l^2}{12D_{rad}} + \frac{(2 - \beta_{rad})l}{\beta_{rad}v_{rad}}\right). \quad (6.7)$$

Aus Gleichung 6.4 folgt, dass der Gesamtfluss zu beiden Wänden  $2 \cdot \Gamma_{rad}(l/2) = R_{tot}^{radG} \cdot l$  ist. Ziel ist es, den Ratenkoeffizienten erster Ordnung  $K_{wrad}$  des Verlustes der Teilchen auf die Wand zu bestimmen. Somit wird der Diffusionsterm in Gleichung 6.1 wie folgt geschrieben:

$$-D_{rad} \frac{d^2 n_{rad}}{dx^2} = \nabla \cdot \Gamma_{rad} = K_{wrad} n_{rad}. \quad (6.8)$$

Nach Volumenmittelung von Gleichung 6.8 und Anwendung des Satzes von Gauß ergibt sich  $K_{wrad}$  zu:

$$K_{wrad} = \frac{2\Gamma_{rad}}{\bar{n}_{rad}l}, \quad (6.9)$$

bzw. mit  $2 \cdot \Gamma_{rad}(l/2) = R_{tot}^{radG} \cdot l$  und Gleichung 6.7:

$$K_{wrad} = \left( \frac{l^2}{12D_{rad}} + \frac{(2 - \beta_{rad})l}{\beta_{rad}v_{rad}} \right)^{-1}. \quad (6.10)$$

Gleichung 6.10 ist das Ergebnis von  $K_{wrad}$  für den ein-dimensionalen Fall. Der drei-dimensionale Fall wird in Lieberman and Lichtenberg [78] durch die Substitution von  $l^2/12$  mit der Diffusionslänge  $\Lambda^2$  und  $l$  mit dem Verhältnis vom Volumen zu einer Oberfläche  $V/A_1$  ( $A_1$  - Oberfläche einer Platte;  $A = 2A_1$  - Gesamtoberfläche der parallelen Platten) erhalten. Das Ergebnis ist mit Gleichung 3.16 identisch.

Nun wird der Fall betrachtet, in dem die Radikalteilchen nur an einer der beiden Elektroden verloren gehen. An der Elektrodenposition  $-l/2$  ist der Nettofluss der Radikalteilchen 0 und die Dichte  $n_{rad,s1}$ , an der Elektrodenposition  $+l/2$  ist der Nettofluss größer 0 und die Dichte  $n_{rad,s}$ . Ausgangspunkt ist Gleichung 6.1. Die Lösung der Gleichung 6.1 ist:

$$n_{rad}(x) = -\frac{R_{tot}^{radG}}{D_{rad}} \frac{x^2}{2} + Cx + \tilde{C}, \quad (6.11)$$

wobei  $C$  und  $\tilde{C}$  Integrationskonstanten sind. Zur Ermittlung von  $\tilde{C}$  wird die Randbedingungen für die Dichte an der Position  $x = l/2$  verwendet:

$$n_{rad}(x = l/2) = n_{rad,s} = -\frac{R_{tot}^{radG}}{D_{rad}} \frac{l^2}{8} C \frac{l}{2} + \tilde{C}. \quad (6.12)$$

Somit wird  $\tilde{C}$  in Gleichung 6.11 ersetzt und es folgt:

$$n_{rad}(x) = \frac{R_{tot}^{radG}l^2}{D_{rad}8} \left(1 - 4\frac{x^2}{l^2}\right) - \frac{Cl}{2} \left(1 - \frac{2x}{l}\right) + n_{rad,s}. \quad (6.13)$$

Zur Ermittlung von  $C$  wird die Randbedingungen für den Fluss an der Position  $x = -l/2$  verwendet:

$$\Gamma_{rad}(x = -l/2) = -D_{rad} \frac{dn_{rad}}{d(-x)} \Big|_{-l/2} = \frac{R_{tot}^{radG}l}{2} + D_{rad}C = 0. \quad (6.14)$$

Somit ist  $C = -R_{tot}^{radG}l/(2D_{rad})$ . Ein Ausdruck für  $n_{rad,s}$  wird aus der Randbedingungen für den Fluss an der Position  $x = +l/2$  erhalten:

$$\Gamma_{rad}(x = l/2) = -D_{rad} \frac{dn_{rad}}{d(x)} \Big|_{l/2} = \frac{R_{tot}^{radG}l}{2} - D_{rad}C = R_{tot}^{radG}l \frac{\beta_{rad}}{2(2 - \beta_{rad})} n_{rad,s} v_{rad}. \quad (6.15)$$

Die Dichte an der Position, an welcher die Radikalteilchen mit der Wahrscheinlichkeit  $\beta_{rad}$  verloren gehen, ist somit:

$$n_{rad,s} = \frac{2(2 - \beta_{rad})}{\beta_{rad}} \frac{R_{tot}^{radG}l}{v_{rad}}. \quad (6.16)$$

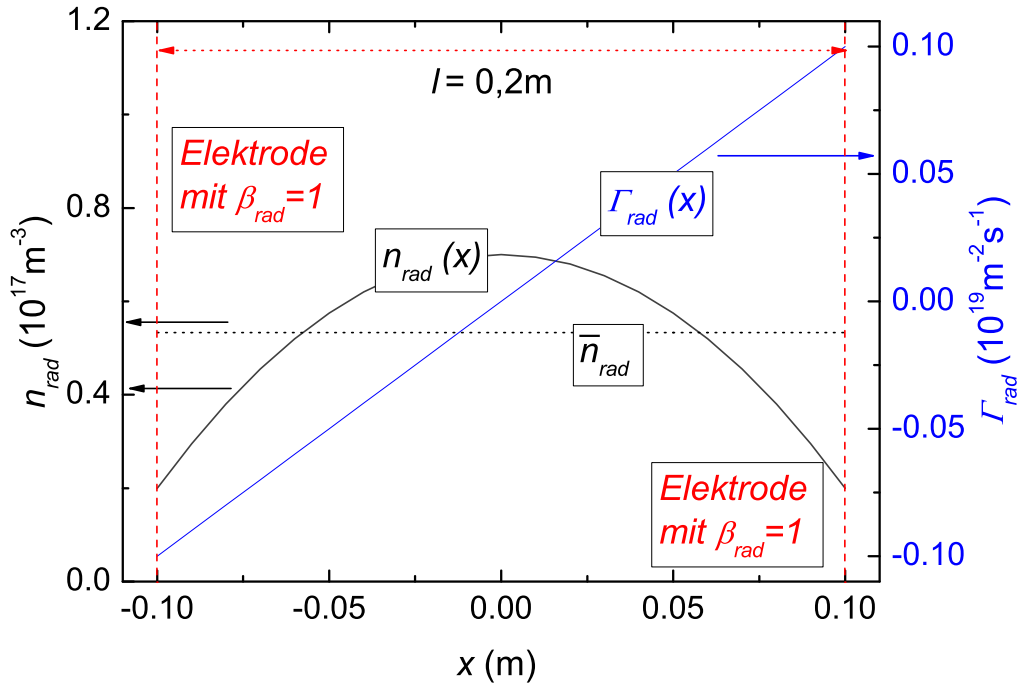


Abbildung 6.18: Radikalteilchendichte  $n_{rad}$  und gemittelte Radikalteilchendichte  $\bar{n}_{rad}$  (linke Skala) und Radikalteilchenfluss  $\Gamma_{rad}$  (rechte Skala) als Funktion der Wegstrecke  $x$  in einer Entladung mit zwei planparallelen Platten, wobei an beiden die Radikalteilchen mit einer Wahrscheinlichkeit  $\beta_{rad} = 1$  verloren gehen. Die weiteren Parameter betragen  $R_{tot}^{radG} = 1 \cdot 10^{20} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ,  $D_{rad} = 10 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $v_{rad} = 1000 \text{ms}^{-1}$  und Weglänge  $l = 0,2 \text{m}$ .

Somit wird Gleichung 6.13 zu:

$$n_{rad}(x) = \frac{R_{tot}^{radG} l^2}{D_{rad} 8} (1 - 4 \frac{x^2}{l^2}) + \frac{R_{tot}^{radG} l^2}{D_{rad} 4} (1 - \frac{2x}{l}) + \frac{2(2 - \beta_{rad}) R_{tot}^{radG} l}{\beta_{rad} v_{rad}}. \quad (6.17)$$

Die Volumenmittelung ergibt:

$$\begin{aligned} \bar{n}_{rad} &= \frac{\int_{-l/2}^{l/2} n_{rad}(x) dx}{\int_{-l/2}^{l/2} dx} = \frac{R_{tot}^{radG} l^2}{D_{rad} 8} - \frac{R_{tot}^{radG}}{D_{rad}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} \left( \frac{1}{8} - \left(-\frac{1}{8}\right) \right) l^3 + \frac{R_{tot}^{radG} l^2}{D_{rad} 4} \\ &\quad - \frac{R_{tot}^{radG} l^2}{D_{rad} 4} \cdot \frac{2}{l} \cdot \frac{1}{2} [l^2 - (-l)^2] \cdot \frac{1}{l} + \frac{2(2 - \beta_{rad}) R_{tot}^{radG} l}{\beta_{rad} v_{rad}} \\ &= R_{tot}^{radG} \cdot \left( \frac{l^2}{3D_{rad}} + \frac{2(2 - \beta_{rad}) l}{\beta_{rad} v_{rad}} \right). \end{aligned} \quad (6.18)$$

Der Gesamtfluss aus dem Plasmavolumen auf die Wände setzt sich aus den Teilflüssen auf die eine und auf die andere Elektrode zusammen. Da der Fluss auf die Elektrode bei  $x = -l/2$  null ist, ist der Gesamtfluss mit  $\Gamma_{rad}(x = l/2)$  identisch.  $\Gamma_{rad}(x = l/2)$  beträgt nach Gleichung 6.15  $R_{tot}^{radG} l$ . Analog zu Gleichung 6.9 wird der Wandverlustkoeffizient ermittelt:

$$K_{wrad} = \frac{\Gamma_{rad}}{\bar{n}_{rad} l} = \frac{R_{tot}^{radG} l}{\bar{n}_{rad} l} = \left( \frac{l^2}{3D_{rad}} + \frac{2(2 - \beta_{rad}) l}{\beta_{rad} v_{rad}} \right)^{-1}. \quad (6.19)$$

Der Unterschied in der Diffusionslänge zwischen dem hier erhaltenen Ausdruck 6.19 ( $\Lambda = l/\sqrt{3}$ ) und dem Ausdruck, welcher für eine Zylindergeometrie [102] für  $r \rightarrow \infty$  ( $\Lambda = l/\pi$ )

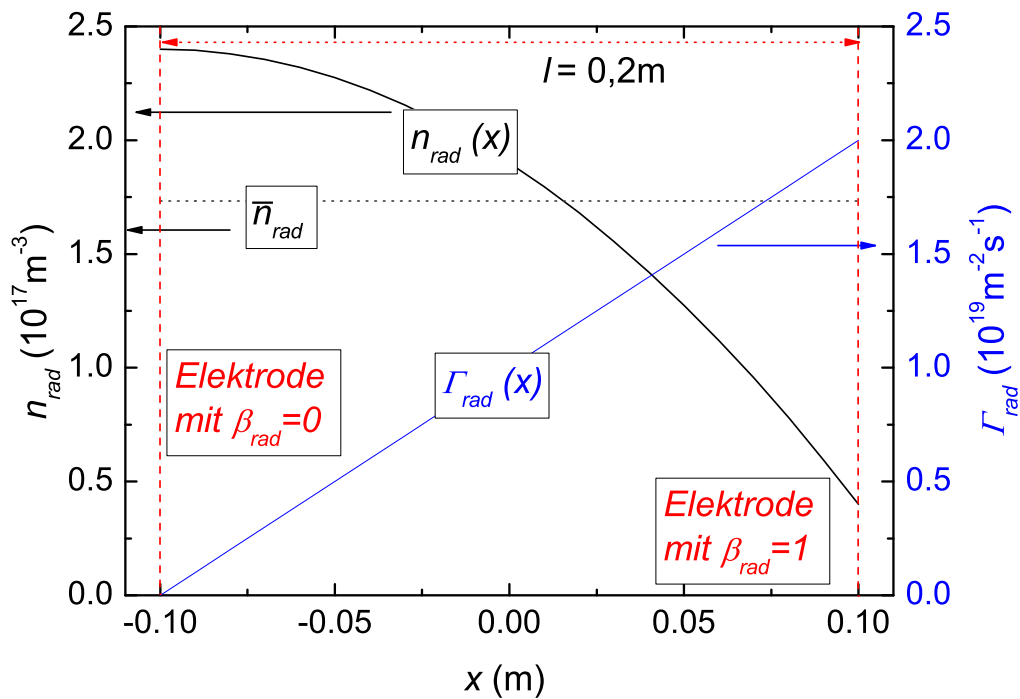


Abbildung 6.19: Radikalteilchendichte  $n_{rad}$  und gemittelte Radikalteilchendichte  $\bar{n}_{rad}$  (linke Skala) und Radikalteilchenfluss  $\Gamma_{rad}$  (rechte Skala) als Funktion der Wegstrecke  $x$  in einer Entladung mit zwei planparallelen Platten, wobei an der unteren Elektrode (links im Bild) die Radikalteilchen mit einer Wahrscheinlichkeit  $\beta_{rad} = 0$  und an der oberen Elektrode (rechts im Bild) mit  $\beta_{rad} = 1$  verloren gehen. Die weiteren Parameter betragen  $R_{tot}^{radG} = 1 \cdot 10^{20} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ,  $D_{rad} = 10 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $v_{rad} = 1000 \text{ms}^{-1}$  und Weglänge  $l = 0,2 \text{m}$ .

erhalten wird und herkömmlich verwendet wird, beträgt einen Faktor von ungefähr 2. Das bedeutet, dass in der Entladung, in welcher die Radikalteilchen an einer Elektrode reflektiert werden und an der anderen mit  $\beta_{rad}$  verloren gehen, für die Radikalteilchen die Entladungskammer einen scheinbar doppelt so großen Elektrodenabstand hat als in dem Fall, an dem die Radikalteilchen an beiden Elektroden verloren gehen.

Zur Illustration sind  $n_{rad}$ ,  $\bar{n}_{rad}$  und  $\Gamma_{rad}$  für die zwei Fälle (mit und ohne Wandverlust an unterer Elektrode bei  $x = -l/2$ ) in den Abb. 6.18 und 6.19 als Funktion von  $x$  dargestellt. Es wurden typische Parameter ( $\beta_{rad} = 1$ ,  $R_{tot}^{radG} = 1 \cdot 10^{20} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ,  $D_{rad} = 10 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $v_{rad} = 1000 \text{ms}^{-1}$  und  $l = 0,2 \text{m}$ ) angenommen. In Abb. 6.18 ist das Profil von  $n_{rad}$  symmetrisch, in Abb. 6.19 ist keine Symmetrie zu erkennen.  $\Gamma_{rad}$  ist in Abb. 6.18 positiv für  $x > 0$  und negativ für  $x < 0$ . In Abb. 6.19 ist  $\Gamma_{rad}$  nicht negativ und an der Stelle  $x = -l/2$  ist  $\Gamma_{rad} = 0$ .

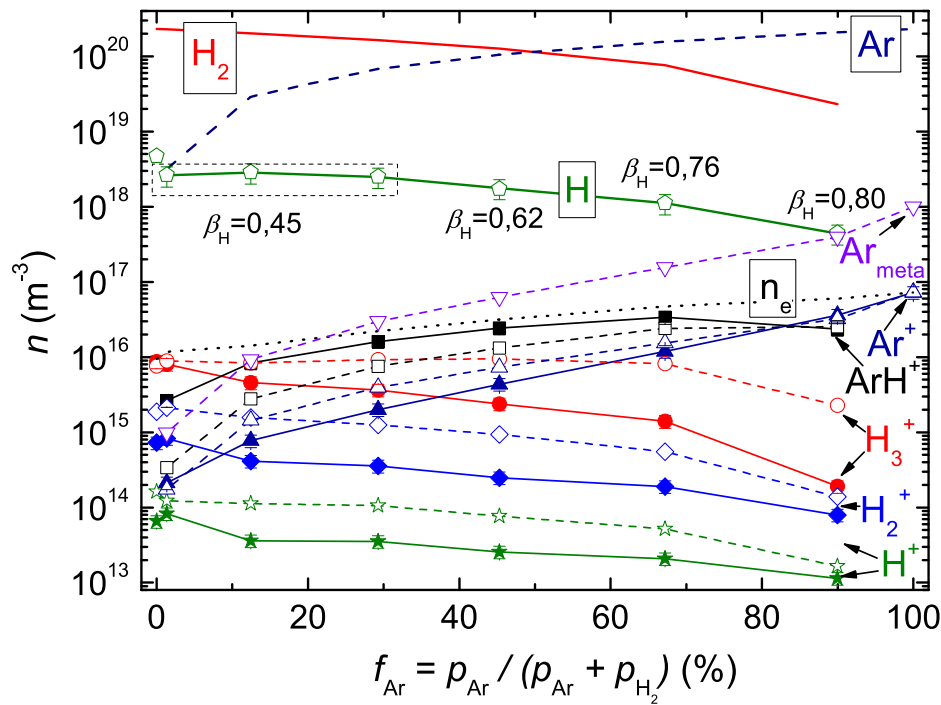


Abbildung 6.20: Ergebnisse der gemessenen (ausgefüllte Symbole) und berechneten (offene Symbole) Dichten eines H<sub>2</sub>-Ar-Plasmas bei 1,5 Pa. Eingangsparmeter in die Berechnung sind die H<sub>2</sub>-Dichte (durchgezogene rote Kurve), die Ar-Dichte (gestrichelte dunkelblaue Kurve), die Elektronendichte (gepunktete schwarze Kurve) und die H-Atomdichte (grüne durchgezogene Kurve ohne Symbole; offene Symbole auf dieser Kurve: berechnete H-Atomdichte). Die verwendeten Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten  $\beta_H$  von H auf Edelstahl sind in der Grafik für verschiedene  $f_{Ar}$  notiert.

## 6.6 H<sub>2</sub>-Ar-Plasma bei 1,5 Pa

Es wird das H<sub>2</sub>-Ar-Plasma bei 1,5 Pa untersucht. Die Untersuchungs- und Auswertemethoden werden analog zu Abschnitt 4.1 angewendet. Es wird im Folgenden nicht detailliert auf das Experiment eingegangen, sondern kurz das Wichtigste und Erwähnenswerte vorgestellt. Das Ergebnis des H<sub>2</sub>-Ar-Plasmas bei 1,5 Pa (1,5-Pa-Messung) ist qualitativ und quantitativ ähnlich zum H<sub>2</sub>-Ar-Plasma bei 1,0 Pa (1,0-Pa-Messung) aus Abschnitt 4.1.

Bei einer gewählten und festen Drosselventilposition von 57,5 % betragen die benötigten Gasflüsse für reines H<sub>2</sub>  $\Phi_{max,H_2} = 109$  sccm und für reines Ar  $\Phi_{max,Ar} = 50$  sccm, um den Arbeitsdruck von 1,5 Pa zu erreichen.

Die Rotationstemperatur beträgt  $T_{rot}^{H_2} = 470$  K. Das experimentell ermittelte  $T_e$  sinkt monoton von 4,2 (reines H<sub>2</sub>) auf 3,0 eV (reines Ar). Die Dichten der Hintergrundgase, des atomaren Wasserstoffs, des metastabilen Argons, der Elektronen und der Ionen sind in Abb. 6.20 dargestellt. Zum Ergebnis seien zwei Punkte angemerkt.

Der erste Punkt ist, dass  $n_e$  der 1,5-Pa-Messung stärker als bei der 1,0-Pa-Messung variiert.  $n_e$  steigt vom reinen H<sub>2</sub>- zum reinen Ar-Plasma um einen Faktor 8, da bei der 1,5-Pa-Messung die HF-Leistung nur von 235 auf 105 W um einen Faktor 2,2 gesenkt wurde. Zur Erinnerung wurde bei der 1,0-Pa-Messung die HF-Leistung von 500 (H<sub>2</sub>) auf 100 W (Ar) gesenkt.

Der zweite Punkt ist, dass für den Fit von  $n_H^c$  an  $n_H^m \beta_H$  mit steigendem  $f_{Ar}$  steigt. Dies ist

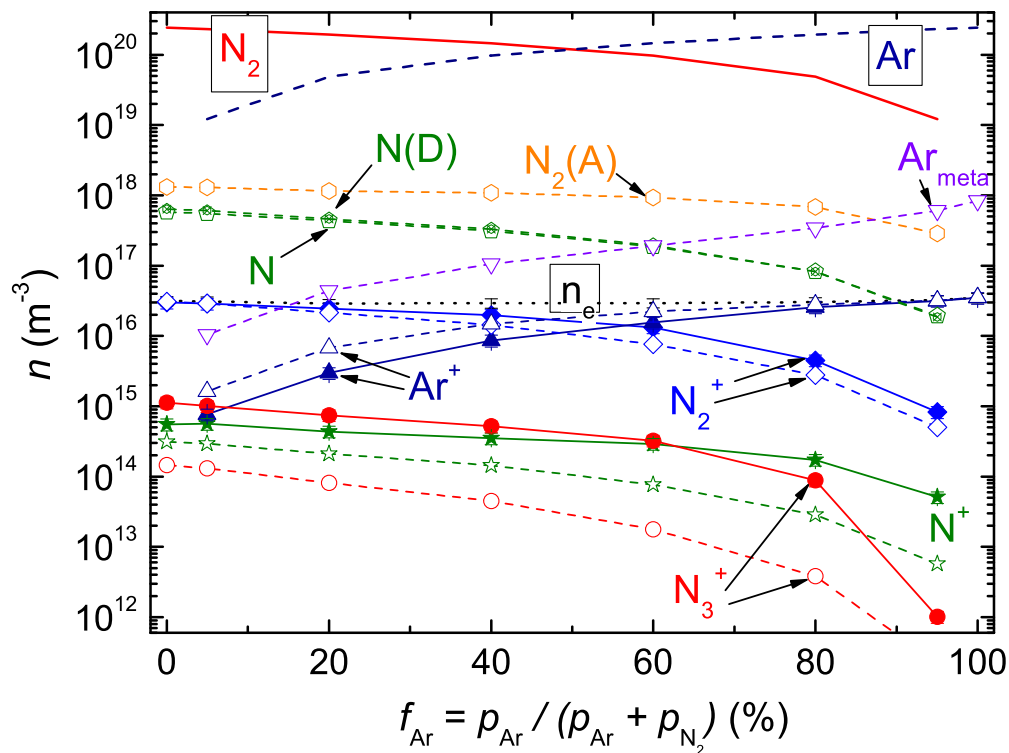


Abbildung 6.21: Ergebnisse der gemessenen (ausgefüllte Symbole) und berechneten (offene Symbole) Dichten eines  $N_2$ -Ar-Plasmas bei 1,5 Pa. Eingangsparameter in die Berechnung sind die  $N_2$ -Dichte (durchgezogene rote Kurve), die Ar-Dichte (gestrichelte dunkelblaue Kurve) und die Elektronendichte (gepunktete schwarze Kurve). Die verwendete Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit von N auf Edelstahl ist  $\beta_N = 1$ .

wahrscheinlich auf ein Ansteigen der Elektronendichte mit  $f_{Ar}$  zurückzuführen. Der gleiche Effekt wurde schon in Abschnitt 4.1.17 beobachtet und diskutiert. Somit wird eine Erhöhung von  $\beta_H$  bei gleichzeitiger Erhöhung von  $n_e$  sowohl bei der 1,0-Pa-Messung als auch bei der 1,5-Pa-Messung beobachtet.

## 6.7 $N_2$ -Ar-Plasma bei 1,5 Pa

Es wird das  $N_2$ -Ar-Plasma bei 1,5 Pa untersucht. Die Untersuchungs- und Auswertemethoden werden analog zu Abschnitt 4.1 angewendet. Es wird im Folgenden nicht detailliert auf das Experiment eingegangen, sondern kurz das Wichtigste und Erwähnenswerte vorgestellt.

Im Experiment werden  $f_{Ar}$  und  $f_{N_2}$  aus den Gasflussverhältnissen und nicht über das MBMS ermittelt, da Ar und  $N_2$  ähnliche Massen besitzen und somit das Pumpverhalten für Ar und  $N_2$  auch bei veränderter Gasmischung gleich ist.

Der Wandverlust von N wird nach Abschnitt 3.6.2 (Gleichung 3.25) mit den Eingangswerten aus Abschnitt 4.2.4 ( $T_N = T_g$ ,  $\beta_N = 1$ ) berechnet. Die somit berechnete Wandverlustzeit beträgt  $t_{wN} = 0,30$  ms und ist nahezu unabhängig von  $f_{Ar}$ .

Im Ratengleichungsmodell wird zusätzlich die Spezies  $N_3^+$  zur Beschreibung der Ionendichten des  $N_2$ -Ar-Plasmas untersucht. Dazu wird die Reaktion  $N_2^+ + N_2(A) \rightarrow N_3^+ + N$  mit dem Ratenkoeffizienten  $K_{N_3^+} = 5,5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  aus Ref. [180] zur Produktion von  $N_3^+$  berücksichtigt.

Die einzige Verlustreaktion von  $N_3^+$  ist die Rekombination an der Wand. Dazu wird analog zu den anderen Ionen Gleichung 3.10 angewendet.

Die Rotationstemperatur beträgt  $T_{rot}^{N_2} = 450$  K und wird nur aus der  $f_{Ar} = 0$  %-Messung ermittelt, da für höhere Ar-Beimischungen  $N_2(C)$  nicht nur durch inelastischen Elektronenstoß an  $N_2$ , sondern auch durch  $Ar_{meta}$  (Reaktion 3 in Tabelle 3.13) angeregt wird und dadurch letztendlich  $T_{rot}^{N_2}$  von der Gastemperatur abweichen kann. Dieser Anregungsmechanismus wird in Ref. [121] diskutiert und an den Reaktionsraten des Modells der vorliegenden Arbeit bei einer Ar-Zumischung ab 20 % auch beobachtet.

Das experimentell ermittelte  $T_e$  sinkt nur geringfügig von 3,1 (reines  $N_2$ ) auf 2,8 eV (reines Ar). Die Dichten der Hintergrundgase, des atomaren Stickstoffs, der Metastabilen, der Elektronen und der Ionen sind in Abb. 6.21 dargestellt.  $n_e$  wird auf  $3 \cdot 10^{16} m^{-3}$  durch die Variation der HF-Leistung (250 W reines  $N_2$  - 32 W reines Ar) konstant gehalten. Das  $N_2$ -Ar-Plasma besteht aus zwei dominanten Ionenspezies. Für hohe  $N_2$ -Beimischungen ist dies das  $N_2^+$ , für hohe Ar-Beimischungen das  $Ar^+$ . Andere Ionenspezies (d.h.  $N^+$  und  $N_3^+$ ) spielen nur eine untergeordnete Rolle. Die Ionenspezies  $ArN^+$ , welches für das  $N_2$ -Ar-Plasma das Analogon zum  $ArH^+$  des  $H_2$ -Ar-Plasmas ist, wird mit dem PM nicht beobachtet.

Die atomare Stickstoffdichte  $n_N$  wurde nicht experimentell ermittelt, da keine geeignete Aktinometerlinie für atomaren Stickstoff beobachtet wurde (siehe auch Abschnitt 2.4).  $n_N$  wird über das Modell berechnet. Die Berechnung beruht im Wesentlichen auf Gleichung 4.13, in die  $t_{wN}$  eingeht.

Im  $H_2$ -Ar-Plasma wurde die H-Dichte anhand der Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener  $H^+$ -Dichte gewertet (siehe Abschnitt 4.1.13). Dieses Verfahren wird nun angewandt, um die hier berechnete N-Dichte, dessen wesentlicher Eingangsparameter die Wandverlustzeit ist, zu werten. Da  $N^+$  vorrangig aus atomarem Stickstoff erzeugt wird, hängen die Dichten von N und  $N^+$  eng zusammen. Das gemessene und das theoretische  $n_{N^+}$  liegen nah beieinander. Daraus wird geschlussfolgert, dass die  $n_N$ -Dichte in der richtigen Größenordnung liegt. Dies ist auch ein Indiz für eine zufriedenstellende Güte der Bestimmung der Wandverlustzeit von N, da zur Berechnung der N-Dichte die Wandverlustzeit von wesentlicher Bedeutung ist.

Die berechnete  $N_3^+$ -Dichte weicht um eine Größenordnung zu niedrigeren Werten von der Messung ab. Ein möglicher Grund dafür könnte die Nichtberücksichtigung der Reaktion  $N_2^+ + N_2 \rightarrow N_3^+ + N$  sein. Diese Reaktion wurde zur Produktion von  $N_3^+$  im Modell nicht berücksichtigt, da der dazugehörige Ratenkoeffizient unklar ist: Nach Ref. [213] geben viele Gruppen keinen Ratenkoeffizienten für diese Reaktion an. Die Werte, die jedoch angegeben sind, streuen um eine Größenordnung zwischen  $5,8 \cdot 10^{-17} m^3 s^{-1}$  und  $2,8 \cdot 10^{-18} m^3 s^{-1}$ . Wenn diese Reaktion mit dem Wert  $5,8 \cdot 10^{-17} m^3 s^{-1}$  im Modell berücksichtigt würde, würde die Kurve der berechneten  $N_3^+$ -Dichte um eine Größenordnung über den gemessenen Werten liegen. Falls diese Reaktion mit dem Wert  $2,8 \cdot 10^{-18} m^3 s^{-1}$  in das Modell eingefügt würde, würden die berechnete und die gemessene Kurve der  $N_3^+$ -Dichte nahezu übereinstimmen. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist dies daher ein Hinweis, dass für die Reaktion  $N_2^+ + N_2 \rightarrow N_3^+ + N$  der Ratenkoeffizienten  $2,8 \cdot 10^{-18} m^3 s^{-1}$  geeignet wäre.

## 6.8 $H_2$ -He-Plasma bei 1,5 Pa

Es wird das  $H_2$ -He-Plasma bei 1,5 Pa untersucht, um das Verhalten von Ionenspezies zu studieren, deren Ionenchemie unabhängig von Ionen-Molekül-Reaktionen ist. Die Untersuchungs- und Auswertemethoden werden analog zu Abschnitt 4.1 angewendet. Es wird im Folgenden nicht detailliert auf das Experiment eingegangen, sondern kurz das Wichtigste und Erwähnenswerteste vorgestellt.

Bei einer gewählten und festen Drosselventilposition von 57,5 % betragen die benötigten Gasflüsse für reines  $H_2$   $\Phi_{max,H_2} = 109$  sccm und für reines He  $\Phi_{max,He} = 113$  sccm, um den Arbeitsdruck von  $p = 1,5$  Pa zu erreichen. Im Experiment werden  $f_{He}$  und  $f_{H_2}$  aus den Gasflussver-

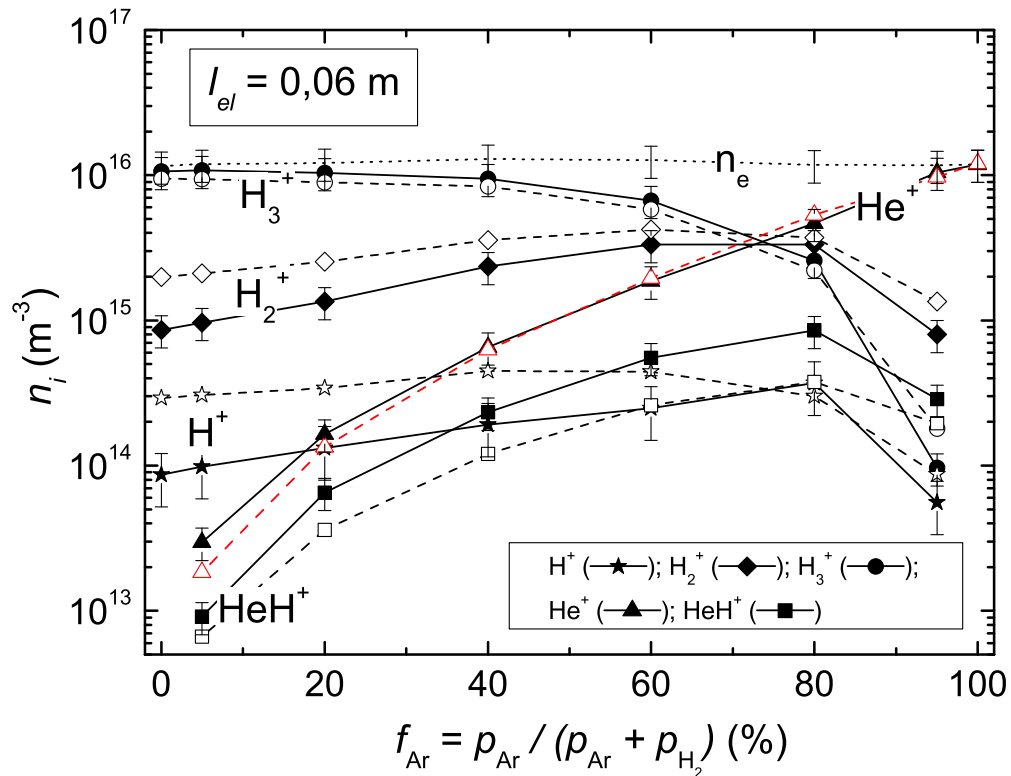


Abbildung 6.22: Gemessene (ausgefüllte Symbole) und berechnete (offene Symbole) Ionendichten des H<sub>2</sub>-He-Plasmas bei 1,5 Pa als Funktion des He-Anteils  $f_{\text{He}}$ . Zusätzlich ist die Elektrodendichte  $n_e$  (gestrichelte Kurve) eingezeichnet. Für die Modellwerte wurde eine Zylinderhöhe von  $l_{el} = 0,06$  m angenommen. Die berechnete Elektronentemperatur steigt von 4,4 im reinen H<sub>2</sub>- auf 8,2 eV im reinen He-Plasma (hier nicht gezeigt).

$k$	Reaktion	$K$ (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	Quelle
1	$\text{H}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$	$1.4 \cdot 10^{-16}$	[181]
2	$\text{He}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$	$1.7 \cdot 10^{-20}$	[181]
3	$\text{HeH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{He}$	$1.8 \cdot 10^{-15}$	[181]
4	$\text{He}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H} + \text{He}$	$8.3 \cdot 10^{-20}$	[181]
5	$\text{HeH}^+ + \text{H} \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{He}$	$9.1 \cdot 10^{-16}$	[181]
6	$e^- + \text{He} \rightarrow \text{He}^+ + 2e^-$	$3,1 \cdot 10^{-15} T_e^{0,53} \cdot e^{-25,80/T_e}$	[150]

Tabelle 6.8: Zusatzreaktionen  $k$  mit Ratenkoeffizienten  $K$  für das H<sub>2</sub>-Plasma mit Zumischung von He. Die Elektronentemperatur  $T_e$  ist in eV.



	$j = \text{H}_2$		He	
$i = \text{H}^+$	10	(a)	1,0	(d)
$\text{H}_2^+$	7,0	(a)	0,5	(c)
$\text{H}_3^+$	8,3	(a)	1,0	(d)
$\text{He}^+$	$4 \cdot 10^{-4}$	(c)	25	(b)
$\text{HeH}^+$	6,8	(c)	1,0	(d)

Tabelle 6.9: Gesamtwirkungsquerschnitte  $\sum_k \sigma$  für Stöße zwischen Ionen  $i$  und Hintergrundgas  $j$  des  $\text{H}_2$ -He-Modells in  $10^{-19} \text{ m}^2$  für eine Gastemperatur von 480 K. Quelle: a -  $\sigma$  aus Bogaerts and Gijbels [109]; b -  $\sigma$  aus Barata and Conde [110]; c -  $\sigma$  aus  $K$  von Tabelle 6.8; d - angenommene Werte.

hältnissen und nicht über das MBMS ermittelt, da He und  $\text{H}_2$  ähnliche Massen besitzen und somit das Pumpverhalten für He und  $\text{H}_2$  auch bei veränderter Gasmischung gleich ist.

Der  $\text{H}_2$ -Dissoziationsgrad  $n_{\text{H}}/n_{\text{H}_2}$  wird, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, über Aktinometrie aus der  $\text{H}_\beta$ -Linie gemessen. Als Aktinomer wird He mit der Linie  $\text{He}_{728}$  bei  $\lambda = 728,1 \text{ nm}$  verwendet. Informationen zum dazugehörigen Ratenkoeffizienten sind in Tabelle 6.7 enthalten. Die Rotationstemperatur wird nach Abschnitt 2.3.1 unter Berücksichtigung der Linien  $Q_1$  bis  $Q_4$  ausgewertet und beträgt  $T_{\text{rot}}^{\text{H}_2} = 480 \text{ K}$ . Für das Modell wird somit eine Gastemperatur von  $T_g = 480 \text{ K}$  verwendet.

Die experimentell ermittelte Elektronentemperatur  $T_e$  steigt von 4,5 (reines  $\text{H}_2$ ) auf 7,9 eV (reines He). Die experimentell ermittelten Ionendichten und die Elektronendichte  $n_e$  sind in Abb. 6.22 dargestellt.  $n_e$  wird auf  $1 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  durch die Variation der HF-Leistung (220 W reines  $\text{H}_2$  - 500 W reines He) konstant gehalten. Das  $\text{H}_2$ -He-Plasma besteht aus zwei dominanten Ionenspezies. Für He-Beimischungen bis  $f_{\text{He}} \leq 60 \%$  ist dies das  $\text{H}_3^+$ , für hohe He-Beimischungen von  $f_{\text{He}} \geq 80 \%$  das  $\text{He}^+$ . Im Übergangsbereich von  $60 < f_{\text{He}} < 80 \%$  ist die Dichte von  $\text{H}_2^+$  im Vergleich zu den anderen Ionendichten hoch. Die Ionenspezies  $\text{H}^+$  und  $\text{HeH}^+$  spielen nur eine untergeordnete Rolle.

Zur theoretischen Beschreibung des  $\text{H}_2$ -He-Plasmas werden im Ratengleichungsmodell aus Abschnitt 3 zusätzlich zu den Spezies des  $\text{H}_2$ -Plasmas die Spezies He,  $\text{He}^+$  und  $\text{HeH}^+$  betrachtet. Dazu werden die Reaktionen, welche in Tabelle 6.8 dargestellt sind, mit den dazugehörigen Ratenkoeffizienten berücksichtigt. Für  $\text{He}^+$  und  $\text{HeH}^+$  werden die Wandverlustatenkoeffizienten nach der Methode aus Abschnitt 3.6.1 berechnet. Die dafür benötigten Wirkungsquerschnitte dieser und der  $\text{H}_x^+$ -Ionen ( $x = 1 - 3$ ) sind in Tabelle 6.9 aufgelistet.

Die berechneten Dichten sind zusätzlich zu den gemessenen Werten in Abb. 6.22 dargestellt. Die berechnete  $\text{H}_3^+$ -Dichte liegt bis  $f_{\text{He}} \leq 80 \%$  innerhalb des Messfehlers der gemessenen Werte. Die berechnete  $\text{H}_2^+$ -Dichte weicht für geringe He-Beimischungen um einen Faktor 3 von den Messwerten ab, für hohe He-Beimischungen von  $60 \leq f_{\text{He}} \leq 80 \%$  stimmen diese innerhalb des Messfehlers überein. Die berechneten Dichten von  $\text{H}^+$  und  $\text{HeH}^+$  weisen eine moderate Übereinstimmung mit den Messwerten auf. Interessant ist die Übereinstimmung der  $\text{He}^+$ -Dichte zwischen Berechnung und Experiment, welche sich fast über den kompletten, betrachteten  $f_{\text{He}}$ -Bereich von  $5 < f_{\text{He}} \leq 100 \%$  erstreckt.

Es sei dazu angemerkt, dass für die Beschreibung der  $\text{He}^+$ -Dichte im Wesentlichen nur die Elektronenstoßionisation für die Produktion und der Fluss auf die Wand für den Verlust eine Rolle spielen. Mit anderen Worten ist das  $\text{He}^+$ -Ion eine Spezies, deren Ionenchemie unabhängig von Ionen-Molekül-Reaktionen (im Sinne der Reaktionen der Tabellen 3.3 und 3.4) ist. Die dazugehörigen Raten betragen für die Produktion von  $\text{He}^+$ :

$$R_{iz}^{\text{He}^+G} = n_e \cdot n_{\text{He}} \cdot K_{iz} \quad (6.20)$$

und für den Verlust:

$$R_w^{\text{He}^+L} = n_{\text{He}^+} \cdot K_{w\text{He}^+}. \quad (6.21)$$

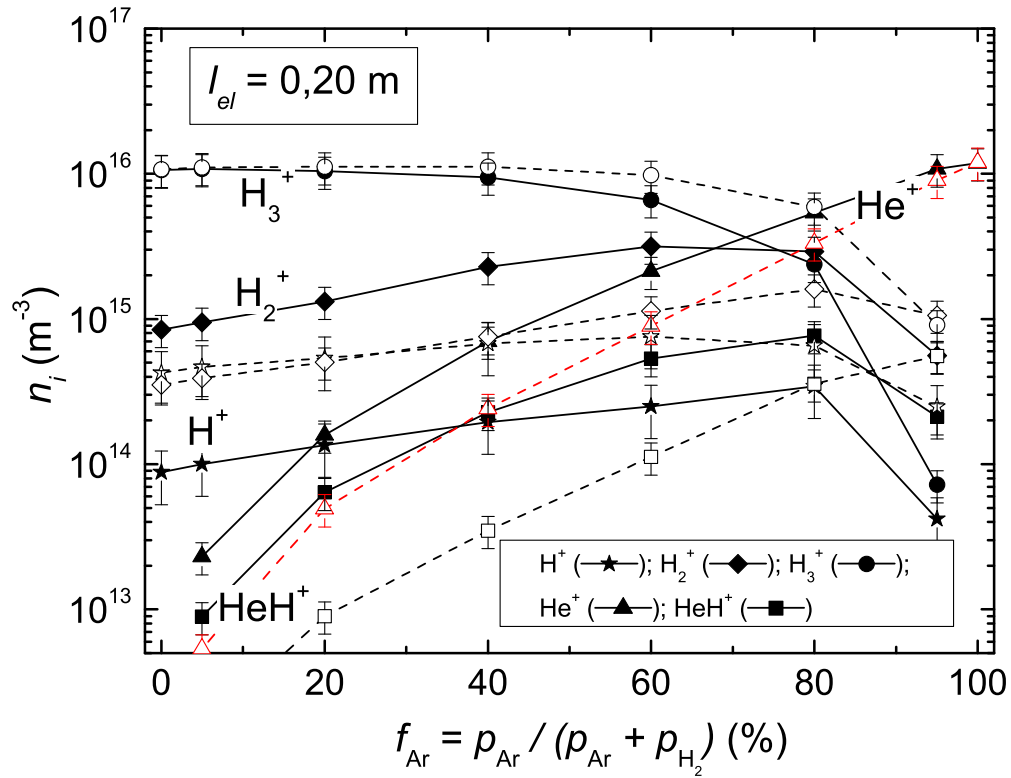


Abbildung 6.23: Gemessene (ausgefüllte Symbole) und berechnete (offene Symbole) Ionendichten des H<sub>2</sub>-He-Plasmas bei 1,5 Pa. Für die Modellwerte wurde eine Zylinderhöhe von  $l_{el} = 0,20$  m angenommen. Die berechnete Elektronentemperatur steigt von 3,0 im reinen H<sub>2</sub> auf 5,3 eV im reinen He-Plasma (hier nicht gezeigt).

Im Gleichgewicht ergibt sich aus den Gleichungen 3.1, 6.20 und 6.21 unter Verwendung der idealen Gasgleichung 2.4 und der Beschreibung von  $K_{wHe^+}$  durch Gleichungen 3.10 und 3.11 mit  $r \rightarrow \infty$  sowie der Betrachtung von Reaktion 6 in Tabelle 6.8:

$$n_{He^+} = n_e \cdot \frac{f_{He} p}{k_B T_g} \cdot 3,1 \cdot 10^{-15} T_e^{0,53} e^{-25,80/T_e} \cdot \sqrt{\frac{M_{He^+}}{e \cdot T_e}} \cdot \frac{l_{el}}{2h_{l,He^+}} \quad (6.22)$$

Hierbei sind  $M_{He^+}$  die Masse von  $He^+$ ,  $l_{el}$  der Abstand zwischen oberer und unterer Elektrode und  $h_{l,He^+}$  das Ionendichteprofilverhältnis nach Gleichung 3.12.

Zusätzlich wird im Modell eine Variation der Zylinderhöhe  $l_{el}$  untersucht. Für die bisherigen Rechnungen wurde  $l_{el} = 0,06$  m verwendet. Bei einer Erhöhung (Verringerung) von  $l_{el}$  auf 0,20 m (0,018 m) wird im Modell die Elektronentemperatur deutlich verringert (erhöht), um die Quasineutralitätsbedingung zu erfüllen (siehe dazu auch Abschnitt 4.1.12). Es wird die He-Beimischung bei 20 % betrachtet. Die Ergebnisse der  $l_{el}$ -Variationen sind in Abb. 6.23 und 6.24 dargestellt. Für  $l_{el} = 0,20$  m ( $l_{el} = 0,018$  m) weicht die berechnete  $He^+$ -Dichte im Vergleich zur Messung zu niedrigeren (höheren) Werten hin ab. Dies wird wie folgt erklärt. Für  $l_{el} = 0,20$  m ( $l_{el} = 0,018$  m) beträgt die Elektronentemperatur 3,2 eV (9,1 eV). Nach Gleichung 6.22 ist  $n_{He^+} \propto e^{-25,80/T_e}$ . Somit drückt sich ein niedrigeres (höheres)  $T_e$  in einer geringeren (höheren)  $He^+$ -Dichte als für  $l_{el} = 0,06$  m mit einem  $T_e$  von 4,7 eV ( $f_{He} = 20$  %) aus. Somit wird die experimentelle  $He^+$ -Dichte im Rahmen des Messfehlers nur durch die Zylinderhöhe  $l_{el} = 0,06$

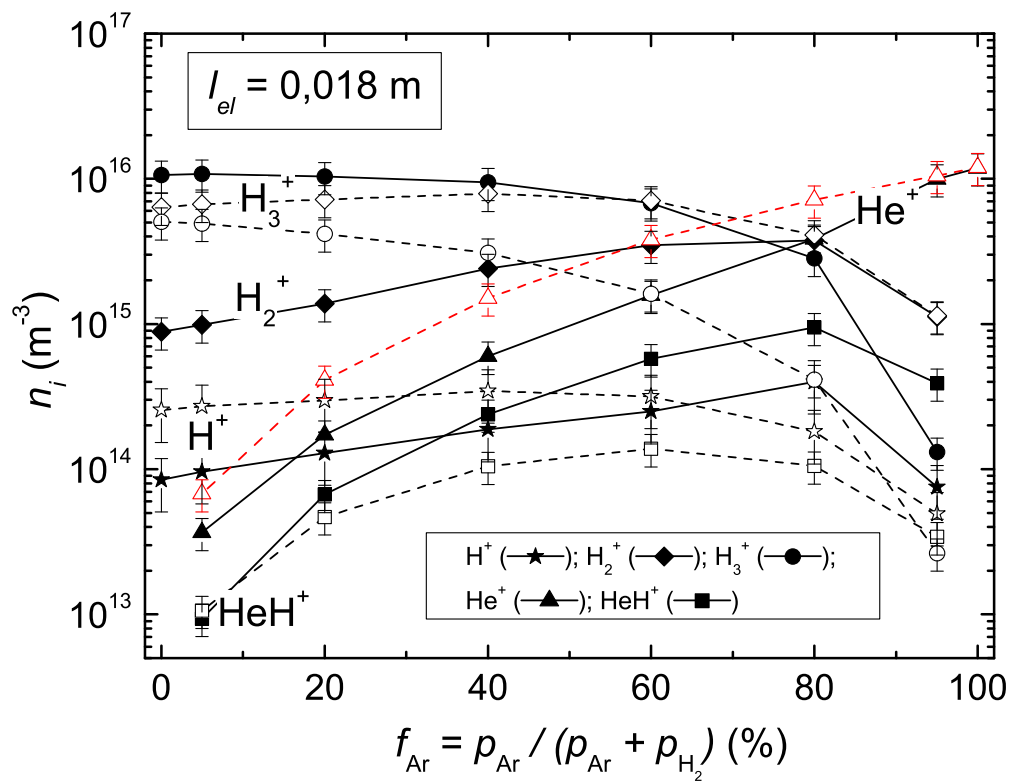


Abbildung 6.24: Gemessene (ausgefüllte Symbole) und berechnete (offene Symbole) Ionendichten des  $\text{H}_2$ -He-Plasmas bei 1,5 Pa. Für die Modellwerte wurde eine Zylinderhöhe von  $l_{el} = 0,018 \text{ m}$  angenommen. Die berechnete Elektronentemperatur steigt von 7,8 im reinen  $\text{H}_2$ - auf 17 eV im reinen He-Plasma (hier nicht gezeigt).

vom Modell korrekt beschrieben. Daraus wird gefolgert, dass der ursprüngliche Wert für die Zylinderhöhe von  $l_{el} = 0,06$  und die damit verbundene Elektronentemperatur die Ionendichten richtig beschreiben, die im Wesentlichen keine Ionen-Molekülreaktionen aufweisen.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Experimenteller Aufbau - Seitenansicht: 1 - HF-Generator, 2 - VI-probe, 3- Pi-type Matchbox, 4 - planare Induktionsspule, 5 - geerdete Vakuumkammer, 6 - Langmuir-Sonde, 7 - Transfersystem für Plasmadiagnostik (GFA), 8 - Plasmazentrum, 9 - Gegen- bzw. PM-Elektrode, 10 - Pulsgeber, 11 - Quarzhut. Aufbau des Plasmamonitors: PM-1 - Blende B1, PM-2 - Blende B2, PM-3 - Ionenoptik und Ionisator, PM-4 - zylindrischer Spiegelanalysator (Energiefilter), PM-5 - Quadrupol (Massenfilter), PM-6 - Umlenkfokussierer mit Faraday-Cup, PM-7 - Sekundärelektronenvervielfacher, PM-8 - 1. Pumpstufe, PM-9 - 2. Pumpstufe. Aufbau des Molekularstrahlmassenspektrometer: MS-1 - Kapillare, MS-2 - Shutter, MS-3 - Crossbeam-Ionenquelle, MS-4 - Quadrupol (Massenfilter), MS-5 - Umlenkfokussierer mit Faraday-Cup, MS-6 - Sekundärelektronenvervielfacher, MS-7 - zum Pumpsystem. . . . .	10
2.2	Experimenteller Aufbau - Draufsicht: 1 - Vakuumkammer, 2 - optische Emissionsspektroskopie, 3 - Langmuir-Sonde, 4 - Gegenfeldanalysator, 5 - Molekularstrahlmassenspektrometer, 6 - Turbomolekularpumpe der Plasmakammer, 7 - Drosselventil, 8 - Ventil zum Transfersystem, 9 - austauschbare Gegenelektroden, 10 - obere Elektrode, 11 - Plasmamonitor, 12 - Kapazitätsmanometer. . . . .	11
2.3	Sensitivitätskurve zur Relativkalibrierung $R_{calib}(\lambda)$ (rote Kurvenabschnitte, welche zur besseren Sichtbarkeit mit Quadraten umrahmt sind) und zugrunde liegende Messkurve (in grau) als Funktion der Wellenlänge $\lambda$ . $R_{calib}(\lambda)$ wurde mittels einer Lichtquelle erhalten, die aus einer Halogenlampe und einer D <sub>2</sub> Bogenentladung besteht. . . . .	15
2.4	Spektrum eines H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar-Plasmas. Plasmaparameter: $p = 1,5$ Pa, $P = 200$ W, $f_{N_2} = 3,4$ %, $f_{Ar} = 1,5$ %. Die Integrationszeit betrug 3 s. In der Abbildung sind zusätzlich die Linien und Banden markiert, die für die vorliegende Arbeit von besonderer Relevanz sind. Diese Linien und Banden sind in vergrößerter Darstellung in Abb. 2.5 enthalten. . . . .	16
2.5	Untersuchte Linien und Banden aus Abb. 2.4 in vergrößerter Darstellung sowie deren Integrationsbereich $\Delta\lambda$ (schraffiert): H <sub><math>\gamma</math></sub> bei der theoretischen Wellenlänge von 434,05 nm, H <sub><math>\beta</math></sub> bei der theoretischen Wellenlänge von 486,12 nm, Ar <sub>750</sub> bei 750,39 nm, die ersten 5 Rotationslinien Q <sub>1</sub> – Q <sub>5</sub> von $V_{22}^{Full}$ des H <sub>2</sub> -Moleküls zwischen 622 und 627 nm, die N <sub>2</sub> Bande $V_{02}^{SPS}$ zwischen 376 und 381 nm und die NH Bande $V_{00}^{336}$ zwischen 335 und 337 nm. Weitere Hinweise dazu, siehe Text. . . . .	17
2.6	Die mit dem MBMS gemessenen Gasanteile $f_j$ (linke Skala; durchgezogene Kurven) von $j = H_2$ (Dreiecke) und Ar (Quadrate) sowie die eingelassenen relativen Gasflüsse $\Phi_j/\Phi_{max,j}$ (rechte Skala; gestrichelte Kurven) als Funktion des eingelassenen Ar-Gasflusses $\Phi_{Ar}/\Phi_{max,Ar}$ . Weitere Bedingungen in der Plasmakammer: Druck $p = 1,0$ Pa und Butterflyposition 79,8 %. . . . .	19

2.7	Vergleich zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum des Übergangs $v' = 0 \rightarrow v'' = 2$ des zweiten positiven Systems ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ) von $N_2$ . Die eingestellten Plasmamparameter sind $p = 1,5$ Pa, $P = 200$ W und $f_{N_2} = 56$ %. Die Parameter der Simulation betragen $w = 0,16$ nm und $T_{rot}^{N_2} = 480$ K, für die $\chi^2$ minimal ist. Zusätzlich sind berechnete Spektren für Linienbreiten von $w = 0,11$ nm und $w = 0,19$ nm eingezeichnet ( $T_{rot}^{N_2} = 480$ K). . . . .	24
2.8	Gemessene $I/V$ -Charakteristik für die folgenden Plasmen: Ar-Plasma ( $p = 1,0$ Pa, $P = 100$ W), $H_2$ -Plasma ( $p = 1,0$ Pa, $P = 500$ W), $H_2$ -Ar-Plasma ( $p = 1,5$ Pa, $P = 200$ W, $f_{Ar} = 1,5$ %) und $H_2$ - $N_2$ -Plasma ( $p = 1,5$ Pa, $P = 200$ W, $f_{Ar} = 1,5$ %, $f_{N_2} = 3,4$ %). Für das reine Ar-Plasma sind das Floatingpotential $V_{float}$ , das Plasmapotential $V_{pl}$ und der Elektronensättigungsstrom $I_{e,sat}$ eingezeichnet. . . . .	29
2.9	PM- und GFA-Flüsse $j_{PM}^*$ bzw. $j_{GFA}$ für ein reines $H_2$ - bzw. He-plasma normiert auf den dazugehörigen Gesamtionenfluss $j_{Lprobe}$ , welcher mit der Langmuir-Sonde gemessen wurde. Die HF-Leistung wurde variiert, um die Elektronendichte konstant zu halten. Die Raute, das Dreieck und der Stern zeigen die Ergebnisse bei konstantem $H_2$ -Druck von 3 Pa und unterschiedlicher HF-Leistung von 230, 400 bzw. 600 W an. . . . .	33
2.10	Massenabhängige Transmission des Plasmamonitor, welche aus Neutralgasmassenspektrometrie erhalten wurde, als Funktion des Masse-zu-Ladungsverhältnisses $M_i$ . Die rechte Achse ist auf den Wert von Argon normiert. Die gestrichelte Linie zeigt die Regressionskurve gemäß Gleichung 2.39. . . . .	36
2.11	Energieschema am Beispiel von Stickstoff und Wasserstoff. Schwellenenergien: $E_{thr1}$ - Energie zur Ionisation des Radikalteilchens, $E_{thr2}$ - Energie zur dissoziativen Ionisation des Muttermoleküls, $E_{diss}$ - Bindungsenergie des Muttermoleküls. . . . .	40
2.12	ITMS von $N^+$ auf Massenkanal 14 amu/e im Plasma-an- ( $P_{on}$ ) und Plasma-aus-Zustand ( $P_{off}$ ) einer $N_2$ -Entladung bei 3 Pa, 300 W (gepulster Modus: 10ms an und 10 ms aus) mit dem Plasmamonitor (PM) gemessen. Weiterhin sind die Wirkungsquerschnitte für direkte (aus [163]) und dissoziative (aus [164, 165]) Ionisation eingezeichnet. Die blauen gestrichelten Linien geben die theoretischen Schwellenenergien für direkte ( $E_{thr,1}$ ) und dissoziative ( $E_{thr,2}$ ) Ionisation an. . . . .	42
2.13	ITMS von $H^+$ auf Massenkanal 1 amu/e im Plasma-an- ( $P_{on}$ ) und Plasma-aus-Zustand ( $P_{off}$ ) einer $H_2$ -Entladung bei 3 Pa, 300 W (gepulster Modus: 50ms an und 50 ms aus) mit dem Plasmamonitor (PM) gemessen. Weiterhin sind die Wirkungsquerschnitte für direkte (aus [166, 167]) und dissoziative (aus [168, 167]) Ionisation eingezeichnet. Die blauen gestrichelten Linien geben die theoretischen Schwellenenergien für direkte ( $E_{thr,1}$ ) und dissoziative ( $E_{thr,2}$ ) Ionisation an. . . . .	43
3.1	Verlauf eines Ratenkoeffizienten nach Gleichung 3.8 als Funktion der Elektronentemperatur $T_e$ . Als Eingangsparameter in die Gleichung 3.8 wurden die Daten für die elektronenstoßinduzierte $H_2$ -Dissoziation aus Tabelle 3.2 (Reaktion 1.1) verwendet. . . . .	50
3.2	Schematische Vorstellung der Plasmakammer: 1 - Vakuumkammer aus Edelstahl, 2 - Quarzhut, 3 - planare Induktionsspule, 4 - obere Elektrode, 5 - Plasmavolumen. Der Abstand zwischen oberer und unterer Elektrode beträgt $l_{el} = 60$ mm. Die obere und untere Elektrode sind kreisförmig mit einem Radius von $r_{el} = 65$ mm. Die Kammer besitzt einen Radius von $r_{ch} = 125$ mm und eine Gesamthöhe von $l_{ch} = 360$ mm. . . . .	56
3.3	Wandverlustzeit für atomaren Wasserstoff nach Gleichung 3.25 mit den Parametern $j = H_2$ , $T_{rad} = T_H = 400$ K und $\beta_H = 0,15$ . . . . .	62

4.1	Die Rotationstemperatur $T_{rot}$ des H <sub>2</sub> -Moleküls (linke Skala) und die dazugehörige eingestellte HF-Leistung (rechte Skala) als Funktion von $f_{Ar}$ bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa im H <sub>2</sub> -Ar-Plasma. Die ausgefüllten Symbole wurden aus den Rotationslinien Q <sub>1</sub> – Q <sub>3</sub> des Schwingungsübergangs $V_{22}^{Ful}$ ermittelt. Die offenen Symbole wurden aus den Rotationslinien Q <sub>1</sub> – Q <sub>4</sub> der Schwingungsbandes $V_{00}^{Ful}$ (Stern), $V_{11}^{Ful}$ (Dreieck), $V_{22}^{Ful}$ (Quadrat) und $V_{33}^{Ful}$ (Kreis) ermittelt. . . . .	69
4.2	Der gemessene und berechnete Wasserstoff-Dissoziationsgrad $n_H/n_{H_2}$ als Funktion von $f_{Ar}$ bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa. Die Kurve der ausgefüllten Quadrate wurde aus Aktinometriemessungen mit Argon als Aktinomer erhalten. An diese Kurve ist das berechnete $n_H/n_{H_2}$ im Bereich von $13 \leq f_{Ar} \leq 72$ % angepasst. Daraus ergibt sich eine Wandverlustzeit des atomaren Wasserstoffs von $t_{wH} = 0,08$ ms. Weiterhin ist zum Vergleich $n_H/n_{H_2}$ aus Aktinometriemessungen mit H <sub>2</sub> als Aktinomer eingezeichnet (offene Kreise). Für das reine H <sub>2</sub> -Plasma wurde das berechnete $n_H/n_{H_2}$ an den Wert aus der H <sub>2</sub> -Aktinometrie mit einem $t_{wH} = 0,28$ ms ermittelt. Auf der rechten Skala ist die absolute Wasserstoffatomdichte des H <sub>2</sub> -Ar-Plasmas aus den Argon-Aktinometriemessungen aufgetragen (Gastemperatur von 540 K, ausgefüllte Dreiecke). . . . .	70
4.3	Die relativen Produktionsraten $R^{HG}/R_{tot}^{HG}$ als Funktion des Ar-Anteils $f_{Ar}$ für atomaren Wasserstoff. Beiträge an $R_{tot}^{HG}$ von weniger als 5 % wurden in der gestrichelten Kurve (sonstige Reaktionen) zusammengefasst. . . . .	72
4.4	Die Elektronenenergiewahrscheinlichkeitsfunktion (EPPF) des H <sub>2</sub> -Ar-Plasmas für verschiedene Ar-Anteile bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa. Die EPPF wurde durch Langmuir-Sondenmessungen ermittelt. Die Kurven wurden mit einem Glättungsintervall von 2 V geglättet (siehe auch Abschnitt 2.5). . . . .	73
4.5	Die Elektronentemperatur $T_e$ als Funktion von $f_{Ar}$ (linke Skala) bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa. Es wurden drei Methoden verwendet $T_e$ experimentell zu bestimmen. Berechnete Werte $T_e^c$ sind durch offene Rechtecke dargestellt. Die berechneten Werte dieser Arbeit werden mit den Ergebnissen (gestrichelte Kurve) eines globalen Modells von Hjartarson et al. [82] für ein H <sub>2</sub> -Ar-Plasma mit den folgenden Input-Parametern verglichen: $p = 0,91$ Pa, $l = 0,076$ m, $r = 0,152$ m und $T_g = 500$ K. Darüber hinaus ist die effektive Masse (rechte Skala) für das H <sub>2</sub> -Ar-Plasma dargestellt, welche über Gleichung 2.30 aus experimentellen Daten ermittelt wurde. . . . .	74
4.6	Die Elektronendichte $n_e$ des H <sub>2</sub> -Ar-Plasmas als Funktion des Ar-Anteils $f_{Ar}$ bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa. Zwei Methoden wurden verwendet, um $n_e$ zu ermitteln, siehe dazu Gleichungen 2.31 und 2.33. Die HF-Leistung (rechte Skala) wurde verändert, um die Variation der Elektronendichte mit sich veränderndem $f_{Ar}$ zu minimieren. . . . .	77
4.7	Profilmessungen mit der Langmuir-Sonde. (a) - Die Elektronendichte $n_e$ über dem Radius $r$ bei $l = 2$ cm. b) - Die Elektronendichte $n_e$ über der Höhe $l$ bei $r = 0$ cm. c) - Die Elektronentemperatur $T_e$ über $r$ . d) - Die Elektronentemperatur $T_e$ über $l$ . Gemessen wurde in einem H <sub>2</sub> - bzw. Ar-Plasma bei $p = 1,5$ Pa und $P = 200$ W. Die gestrichelte vertikale Linie gibt den Elektrodenradius $r_{el}$ an. . . . .	78
4.8	Normierte Ionensignalintensitäten $S_{PM,i}(V_{PM})$ als Funktion der Diskriminatorspannung $V_{PM}$ bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa. Gezeigt sind die Fälle eines reinen Ar-Plasmas (durchgezogene Linie) und eines reinen H <sub>2</sub> -Plasmas (Symbole). . . . .	80
4.9	Energieintegrierte Plasmamonitoring-Signale $\tilde{S}_{PM,i}$ des H <sub>2</sub> -Ar-Plasmas als Funktion von $f_{Ar}$ für alle detektierten Spezies bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa. . . . .	81
4.10	Normierte Ionendichten $n_{PM,i,norm}$ des H <sub>2</sub> -Ar-Plasmas als Funktion von $f_{Ar}$ bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa. . . . .	83

4.11	Massenaufgelöste und absolutquantifizierte Ionendichten und Elektronendichte des H <sub>2</sub> -Ar-Plasmas als Funktion von $f_{Ar}$ bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa. . . .	84
4.12	Linke Spalte: Produktionsraten (linke Skala) und Ionendichte (rechte Skala; gepunkteter Linientyp) als Funktion des Ar-Anteils $f_{Ar}$ . Rechte Spalte: Verlustfrequenzen als Funktion des Ar-Anteils $f_{Ar}$ . Beiträge niedriger als 5 % zu $R_{tot}^{iG}$ oder $v_{tot}^{iL}$ sind nicht gezeigt. . . . .	86
4.13	Vergleich zwischen den gemessenen (ausgefüllte Symbole) und den berechneten (offene Symbole) Ionendichten sowie Darstellung der Elektronendichte als Funktion des Ar-Anteils $f_{Ar}$ bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa. . . . .	92
4.14	Rechte Skala: Vergleich zwischen den gemessenen (ausgefüllte Symbole) und den berechneten (offene Symbole) Ionenflüssen von H <sub>3</sub> <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> <sup>+</sup> und H <sup>+</sup> als Funktion des Ar-Anteils $f_{Ar}$ bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa. Linke Skala: Zusätzlich sind die Ergebnisse von Méndez et al. [88] bei einem Gesamtdruck von 0,7 Pa eingezeichnet, welche mit einer gestrichelten Linie umrandet sind. . . . .	94
4.15	Rechte Skala: Vergleich zwischen den gemessenen (ausgefüllte Symbole) und den berechneten (offene Symbole) Ionenflüssen von ArH <sup>+</sup> und Ar <sup>+</sup> als Funktion des Ar-Anteils $f_{Ar}$ bei einem Gesamtdruck von 1,0 Pa. Linke Skala: Zusätzlich sind die Ergebnisse von Méndez et al. [88] bei einem Gesamtdruck von 0,7 Pa eingezeichnet, welche mit einer gestrichelten Linie umrandet sind. . . . .	95
4.16	Relative gemessene Linienintensitäten $\dot{N}^m$ der Linie Ar <sub>750</sub> (durchgezogene Kurven) sowie der Fulcher-Linien H <sub>2</sub> <sup>Ful</sup> (gestrichelte Kurven) für verschiedene Elektrodenmaterialien (linke Skala) in einem H <sub>2</sub> -Ar-Plasma als Funktion von $f_{Ar}$ bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa. Zusätzlich ist die berechnete Linienintensität $\dot{N}_{Ar750}^c$ dargestellt (gepunktete Kurven, rechte Skala). . . . .	98
4.17	Relative gemessene Linienintensitäten $\dot{N}_{H\beta}^m$ der Linie H <sub>β</sub> für verschiedene Elektrodenmaterialien in einem H <sub>2</sub> -Ar-Plasma als Funktion von $f_{Ar}$ bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa. Es wurde dieselbe Skala wie in Abb. 4.16 verwendet, d.h. die Linienintensitäten der verschiedenen Spezies können miteinander verglichen werden. . . . .	99
4.18	Der gemessene Wasserstoff-Dissoziationsgrad aus Aktinometriemessungen für verschiedene Elektrodenmaterialien in einem H <sub>2</sub> -Ar-Plasma als Funktion von $f_{Ar}$ bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa. Die Kreuze zeigen die entsprechenden Dissoziationsgrade der Ergebnisse aus Abb. 6.20 für einen Gesamtdruck von 1,5 Pa. 100	
4.19	Messung des PM-Signals auf Massenkanal 1 amu/e bei einer Kathodenspannung von 17 V im gepulsten H <sub>2</sub> -Plasma als Funktion der Zeit $t$ . In Abb. a ist ein Signal in Zählereignissen pro Sekunde für einen kompletten Puls bestehend aus Leistungs-An-Phase in der Zeit $t_{on}$ und Leistungs-Aus-Phase in der Zeit $t_{off}$ gezeigt. In den Abb. b, c, d und e sind die untergrundbereinigten Signale für 3,0, 5,0, 7,5 und 10,0 Pa zusammen mit deren Fitkurven gezeigt. Dabei ist die x-Achse (Zeit $t$ ) so gewählt, dass bei $t = 0$ die Leistungs-Aus-Phase beginnt. In Abb. f sind nur die Fitkurven zum Vergleich dargestellt. . . . .	103
4.20	Wandverlustzeiten $t_{wH}$ des atomaren Wasserstoffs aus Afterglow-Messungen im H <sub>2</sub> -Plasma mit dem Plasmamonitor für verschiedene Drücke $p$ (schwarze Vierecke). $t_{wH}$ wurde aus einem Fit gem. Gleichung 4.11 aus den Daten von Abb. 4.19 bestimmt. Eine Ausgleichsgerade von $t_{wH}$ als Funktion von $p$ ist eingezeichnet (gestrichelte, rote Kurve). Weiterhin wurde $t_{wH}$ aus OES-Messungen während des Plasmabetriebes bestimmt (blaue Kreise). . . . .	105

- 4.21 Die mit dem MBMS gemessenen Partialdrücke von  $H_2$ ,  $N_2$ , Ar und  $NH_3$  als Funktion von  $f_{N_2}$  (Plasma an) in einem  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W während des Plasma-aus- (offene Symbole) und des Plasma-an-Zustandes (ausgefüllte Symbole). Zusätzlich ist die zweifache Differenz der  $N_2$ -Dichte zwischen dem Plasma-aus- und dem Plasma-an-Zustand als gepunktete Kurve eingezeichnet. . . . . 112
- 4.22 Die Rotationstemperaturen des  $H_2$ - ( $T_{rot}^{H_2}$ ) und des  $N_2$ -Moleküls ( $T_{rot}^{N_2}$ ) als Funktion des  $N_2$ -Anteils  $f_{N_2}$  bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W im  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma.  $T_{rot}^{H_2}$  wurde aus den Rotationslinien  $Q_1 - Q_3$  der Schwingungsbande  $V_{22}^{Full}$  und  $T_{rot}^{N_2}$  aus der Schwingungsbande des  $V_{02}^{SPS}$  ermittelt. Für die Schwingungsbande  $V_{02}^{SPS}$  wurde die Intensität mit einem Modell berechnet und durch eine  $\chi^2$ -Minimierung unter Variation von  $T_{rot}^{N_2}$  und der Linienbreite  $w$  an die gemessene Intensität angepasst (siehe Abschnitt 2.3.3).  $w$  beträgt 0,16 nm. 115
- 4.23 Messung des PM-Signals auf Massenkanal 14 amu/e bei einer Kathodenspannung von 20 V im gepulsten  $N_2$ -Plasma als Funktion der Zeit  $t$ . In Abb. a ist ein Signal in Zählereignissen pro Sekunde für einen kompletten Puls bestehend aus Leistungs-An-Phase in der Zeit  $t_{on}$  und Leistungs-Aus-Phase in der Zeit  $t_{off}$  gezeigt. In den Abb. b, c, d und e sind die Signale für 3,0, 5,0, 7,5 und 10,0 Pa zusammen mit deren Fitkurven (siehe Gleichung 4.27) gezeigt. Dabei ist die x-Achse (Zeit  $t$ ) so gewählt, dass bei  $t = 0$  die Leistungs-Aus-Phase beginnt. In Abb. f sind nur die Fitkurven zum Vergleich dargestellt. . . . . 117
- 4.24 Wandverlustzeiten  $t_{wN}$  des atomaren Stickstoffs aus Afterglow-Messungen im  $N_2$ -Plasma mit dem Plasmamonitor für verschiedene Drücke  $p$  (schwarze Vierecke).  $t_{wN}$  wurde aus einem Fit gem. Gleichung 4.27 aus den Daten von Abb. 4.23 bestimmt. Eine Ausgleichsgerade von  $t_{wN}$  als Funktion von  $p$  ist eingezeichnet (gestrichelte, rote Kurve). . . . . 118
- 4.25 Messung des PM-Signals auf Massenkanal 14 amu/e bei einer Kathodenspannung von 20 V und Massenkanal 16 amu/e bei einer Kathodenspannung von 18 V im gepulsten  $D_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma für die Plasmabedingungen  $p = 1,5$  Pa,  $f_{N_2} = 21$  %,  $P_{rf} = 200$  W,  $t_{on} = 3$  ms und  $t_{off} = 10$  ms als Funktion der Zeit  $t$ . Die x-Achse (Zeit  $t$ ) ist so gewählt, dass bei  $t = 0$  die Leistungs-Aus-Phase beginnt. 121
- 4.26 Berechnete Wandverlustzeiten  $t_{wrad}$ , die wie in Abschnitt 3.6 beschrieben ermittelt wurden (offene Symbole), als Funktion vom  $N_2$ -Anteil  $f_{N_2}$  ( $P_{on}$ ) bei 1,5 Pa. Zur Berechnung von  $t_{wrad}$  wurden folgende Eingangsparameter verwendet: Die verwendeten Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten  $\beta_H$  von H auf Edelstahl sind in der Grafik für jedes untersuchte  $f_{N_2}$  notiert.  $\beta_{rad}$  für N, NH und  $NH_2$  ist 1. Die Temperatur der Radikalteilchen ist mit der Gastemperatur gleichgesetzt. Zusätzlich sind gemessene  $t_{wrad}$  eingezeichnet, die aus Afterglow-Messungen stammen (volle Symbole; Werte aus Tabelle 4.7). . . . . 124
- 4.27 Die berechneten Dichten der Radikalteilchen H, N (Grundzustand N und metastabiler Zustand  $N(D)$ ), NH und  $NH_2$  als Funktion von  $f_{N_2}$  in einem  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W. Zusätzlich ist die Gesamtdichte  $n_{tot}$  des Gasgemisches bei einer Gastemperatur von 460 K als durchgezogene Linie eingezeichnet. . . . . 126
- 4.28 Der aus der OES experimentell ermittelte Dissoziationsgrad von  $H_2$  ( $n_H/n_{H_2}$ ) und die aus den berechneten Dichten abgeleiteten Dissoziationsgrade von  $N_2$  ( $(n_N + n_{N(D)})/n_{N_2}$ ) und von  $NH_3$  ( $(n_{NH} + n_{NH_2})/n_{NH_3}$ ) als Funktion von  $f_{N_2}$  in einem  $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W. . . . . 127



4.29	Die aus der Intensität der NH-Bande bei 336 nm des angeregten Zustandes NH ( $A^3\Pi$ ) nach Gleichung 2.26 berechneten und normierten Dichten von $\text{NH}_3$ (a) oder NH (b) als Funktion von $f_{\text{N}_2}$ in einem $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W: die angenommene $\text{NH}_3$ -Dichte im Vergleich mit Messungen des MBMS (a) und die angenommene NH-Dichte im Vergleich mit der berechneten Dichte aus dem Ratengleichungsmodell (b). Die Kurven sind auf ihr Maximum normiert. . . . .	129
4.30	Die Elektronentemperatur $T_e$ als Funktion von $f_{\text{N}_2}$ in einem $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W. Die experimentell ermittelten Werte wurden aus der $I/V$ -Charakteristik der Langmuir-Sonde über Gleichung 2.28 bestimmt und sind durch ausgefüllte Quadrate dargestellt. Berechnete Werte sind durch offene Kreise dargestellt. . . . .	131
4.31	Ionenmassenspektrum eines $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasmas. Plasmaparameter: $p = 1,5$ Pa, $P = 200$ W, $f_{\text{N}_2} = 3,4$ %, $f_{\text{Ar}} = 1,5$ %. Eingestellte Diskriminator-Spannung des Plasmamonitors: $V_{\text{PM}} = 21$ eV. . . . .	132
4.32	Die Elektronendichte $n_e$ sowie die gemessenen Dichten der häufigsten Ionen als Funktion von $f_{\text{N}_2}$ in einem $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W. Die Gesamtionendichte $n_{\text{PM,abs}}$ entspricht der Elektronendichte $n_e$ . . . . .	133
4.33	Gemessene (ausgefüllte Symbole) und berechnete (offene Symbole) Ionendichten von $\text{H}_x^+$ ( $x = 1 - 3$ ), $\text{Ar}^+$ und $\text{ArH}^+$ sowie $n_e$ (gepunktete Kurve) als Funktion von $f_{\text{N}_2}$ in einem $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W. . . . .	135
4.34	Gemessene (ausgefüllte Symbole) und berechnete (offene Symbole) Ionendichten von $\text{NH}_x^+$ ( $x = 0 - 4$ ), $\text{N}_2^+$ und $\text{N}_2\text{H}^+$ sowie $n_e$ (gepunktete Kurve) als Funktion von $f_{\text{N}_2}$ in einem $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa und einer HF-Leistung von 200 W. . . . .	136
4.35	Produktions- und Verlustreaktionen (siehe Tabellen 3.2-3.4) der häufigsten Ionenspezies für $f_{\text{N}_2} = 0$ % (a), $f_{\text{N}_2} = 7,9$ % (b) und $f_{\text{N}_2} = 56$ % (c) in einem $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ -Plasma bei einem Gesamtdruck von 1,5 Pa. . . . .	137
6.1	Verwendete Ionenoptikparameter des Plasmamonitors für die Messung von Plasmaionen im TuneUp-Programm. Das Programm wird in Ref. [211] erläutert. . . . .	171
6.2	Verwendete Ionenoptikparameter des Plasmamonitors für die Messung von Neutralen im TuneUp-Programm. Das Programm wird in Ref. [211] erläutert. . . . .	172
6.3	Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte Dissoziation von $\text{H}_2$ . . . . .	174
6.4	Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte Ionisation von H. . . . .	175
6.5	Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte direkte Ionisation von $\text{H}_2$ . . . . .	175
6.6	Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte dissoziative Ionisation von $\text{H}_2$ . . . . .	176
6.7	Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte Ionisation von Ar. . . . .	176
6.8	Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte Ionisation von N. . . . .	177
6.9	Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte Dissoziation von $\text{N}_2$ . . . . .	177
6.10	Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte direkte Ionisation von $\text{N}_2$ . . . . .	178
6.11	Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte dissoziative Ionisation von $\text{N}_2$ . . . . .	178
6.12	Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte direkte Ionisation von $\text{NH}_3$ . . . . .	179
6.13	Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte dissoziative Ionisation von $\text{NH}_3$ mit Produktion von $\text{NH}_2^+$ . . . . .	179
6.14	Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte dissoziative Ionisation von $\text{NH}_3$ mit Produktion von $\text{NH}^+$ , $\text{H}^+$ und $\text{N}^+$ . . . . .	180
6.15	Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte direkte und dissoziative Ionisation von $\text{NH}_2$ und NH. . . . .	180
6.16	Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte Dissoziation von $\text{NH}_3$ . . . . .	181

6.17	Ratenkoeffizienten für elektronenstoßinduzierte Dissoziation von NH <sub>2</sub> und NH.	181
6.18	Radikalteilchendichte $n_{rad}$ und gemittelte Radikalteilchendichte $\bar{n}_{rad}$ (linke Skala) und Radikalteilchenfluss $\Gamma_{rad}$ (rechte Skala) als Funktion der Wegstrecke $x$ in einer Entladung mit zwei planparallelen Platten, wobei an beiden die Radikalteilchen mit einer Wahrscheinlichkeit $\beta_{rad} = 1$ verloren gehen. Die weiteren Parameter betragen $R_{tot}^{radG} = 1 \cdot 10^{20} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$ , $D_{rad} = 10 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ , $v_{rad} = 1000 \text{ms}^{-1}$ und Weglänge $l = 0,2 \text{m}$ .	184
6.19	Radikalteilchendichte $n_{rad}$ und gemittelte Radikalteilchendichte $\bar{n}_{rad}$ (linke Skala) und Radikalteilchenfluss $\Gamma_{rad}$ (rechte Skala) als Funktion der Wegstrecke $x$ in einer Entladung mit zwei planparallelen Platten, wobei an der unteren Elektrode (links im Bild) die Radikalteilchen mit einer Wahrscheinlichkeit $\beta_{rad} = 0$ und an der oberen Elektrode (rechts im Bild) mit $\beta_{rad} = 1$ verloren gehen. Die weiteren Parameter betragen $R_{tot}^{radG} = 1 \cdot 10^{20} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$ , $D_{rad} = 10 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ , $v_{rad} = 1000 \text{ms}^{-1}$ und Weglänge $l = 0,2 \text{m}$ .	185
6.20	Ergebnisse der gemessenen (ausgefüllte Symbole) und berechneten (offene Symbole) Dichten eines H <sub>2</sub> -Ar-Plasmas bei 1,5 Pa. Eingangsparameter in die Berechnung sind die H <sub>2</sub> -Dichte (durchgezogene rote Kurve), die Ar-Dichte (gestrichelte dunkelblaue Kurve), die Elektronendichte (gepunktete schwarze Kurve) und die H-Atomdichte (grüne durchgezogene Kurve ohne Symbole; offene Symbole auf dieser Kurve: berechnete H-Atomdichte). Die verwendeten Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten $\beta_H$ von H auf Edelstahl sind in der Grafik für verschiedene $f_{Ar}$ notiert.	186
6.21	Ergebnisse der gemessenen (ausgefüllte Symbole) und berechneten (offene Symbole) Dichten eines N <sub>2</sub> -Ar-Plasmas bei 1,5 Pa. Eingangsparameter in die Berechnung sind die N <sub>2</sub> -Dichte (durchgezogene rote Kurve), die Ar-Dichte (gestrichelte dunkelblaue Kurve) und die Elektronendichte (gepunktete schwarze Kurve). Die verwendete Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit von N auf Edelstahl ist $\beta_N = 1$ .	187
6.22	Gemessene (ausgefüllte Symbole) und berechnete (offene Symbole) Ionendichten des H <sub>2</sub> -He-Plasmas bei 1,5 Pa als Funktion des He-Anteils $f_{He}$ . Zusätzlich ist die Elektronendichte $n_e$ (gestrichelte Kurve) eingezeichnet. Für die Modellwerte wurde eine Zylinderhöhe von $l_{el} = 0,06 \text{m}$ angenommen. Die berechnete Elektronentemperatur steigt von 4,4 im reinen H <sub>2</sub> - auf 8,2 eV im reinen He-Plasma (hier nicht gezeigt).	189
6.23	Gemessene (ausgefüllte Symbole) und berechnete (offene Symbole) Ionendichten des H <sub>2</sub> -He-Plasmas bei 1,5 Pa. Für die Modellwerte wurde eine Zylinderhöhe von $l_{el} = 0,20 \text{m}$ angenommen. Die berechnete Elektronentemperatur steigt von 3,0 im reinen H <sub>2</sub> - auf 5,3 eV im reinen He-Plasma (hier nicht gezeigt).	191
6.24	Gemessene (ausgefüllte Symbole) und berechnete (offene Symbole) Ionendichten des H <sub>2</sub> -He-Plasmas bei 1,5 Pa. Für die Modellwerte wurde eine Zylinderhöhe von $l_{el} = 0,018 \text{m}$ angenommen. Die berechnete Elektronentemperatur steigt von 7,8 im reinen H <sub>2</sub> - auf 17 eV im reinen He-Plasma (hier nicht gezeigt).	192

# Tabellenverzeichnis

2.1	Rotationsparameter der Linien Q1 - Q5 des Schwingungsbands $v' = v'' = 2$ des Zustands $d^3\Pi_u$ in $H_2$ . Werte aus [120, 124]. . . . .	22
2.2	Verwendete molekulspezifische Parameter von $N_2$ für verschiedene elektronische Zustände $p$ (Quelle: [130]). . . . .	22
2.3	Schwellen- bzw. Bindungsenergien $E$ für Ionisation, Anregung und Dissoziation von ausgewählten Spezies. . . . .	41
3.1	Überblick über die betrachteten Spezies für das $H_2$ -Ar- und das $H_2$ - $N_2$ -Ar-Plasma. Details zu den angeregten Spezies siehe Abschnitt 3.7. . . . .	47
3.2	Reaktionssatz mit Ratenkoeffizienten $K$ der Elektronenstöße mit Index $k$ ( $T_e$ in eV). Die Reaktionen mit den fett-markierten $k$ gehen in das $H_2$ -Ar-Modell ein. $K_{1.1}$ - $K_{1.24}$ werden von den dazugehörigen Wirkungsquerschnitten $\sigma$ berechnet, welche aus der angegebenen Quelle entnommen sind. . . . .	51
3.3	Reaktionssatz der Ionen-Molekül-Reaktionen $k$ (Teil 1) mit Ratenkoeffizienten $K$ . Die Reaktionen mit den fett-markierten $k$ gehen in das $H_2$ -Ar-Modell ein. Soweit möglich werden die Ratenkoeffizienten aus Anicich [181] entnommen. . . . .	54
3.4	Fortsetzung von Tabelle 3.3: Reaktionssatz der Ionen-Molekül-Reaktionen $k$ (Teil 2) mit Ratenkoeffizienten $K$ . Soweit möglich werden die Ratenkoeffizienten aus Anicich [181] entnommen. . . . .	55
3.5	Vergleich der Reaktionssätze der Ionen-Molekül-Reaktionen $k$ mit Ratenkoeffizienten $K$ für das $H_2$ -Ar-Modell. Vergleich zwischen den Werten aus Anicich [181], welche in dieser Arbeit verwendet werden, Hjartarson et al. [82], Kimura et al. [81] und Bogaerts and Gijbels [109]. * - $K$ ist aus dem dazugehörigen Wirkungsquerschnitt berechnet worden. . . . .	55
3.6	Wandverlustreaktionen der Ionen. Die fett-markierten Reaktionen gehen in das $H_2$ -Ar-Modell ein. . . . .	57
3.7	Gesamtwirkungsquerschnitte $\sum_k \sigma$ in $10^{-19} \text{ m}^2$ für Stöße zwischen Ionen $i$ und Hintergrundgas $j$ des $H_2$ - $N_2$ -Ar-Modells für eine Gastemperatur von 460 K. Quelle: a - $\sigma$ aus Bogaerts and Gijbels [109]; b - $\sigma$ aus Phelps [184]; c - $\sigma$ aus $K$ von Tabellen 3.3 und 3.4; d - angenommene Werte (siehe Text). . . . .	59
3.8	Gesamtwirkungsquerschnitte $\sum_k \sigma$ in $10^{-19} \text{ m}^2$ für Stöße zwischen Ionen $i$ und Hintergrundgas $j$ des $H_2$ -Ar-Modells. Die Werte sind aus Bogaerts and Gijbels [109] für eine Gastemperatur von 540 K entnommen. . . . .	59
3.9	Verwendete Atom- und Molekülradien $r$ . Details siehe Text. . . . .	60
3.10	Druckunabhängige Diffusionskoeffizienten, welche nach den Gleichungen 3.18 und 3.19 berechnet wurden, für verschiedene Temperaturen der Radikalteilchen $T_{rad}$ . Es wird die Diffusion von H durch $H_2$ ( $\tilde{D}_H$ ) sowie die Diffusion von N durch $N_2$ ( $\tilde{D}_N$ ) betrachtet. Die verwendete Gastemperatur beträgt 400 K. Zum Vergleich sind Modellwerte aus verschiedenen Referenzen angegeben. . . . .	61
3.11	Reaktionssatz des angeregten Ar mit Ratenkoeffizienten $K$ für die Reaktion $k$ . Die Elektronentemperatur $T_e$ ist in eV. Die Reaktionen mit den fett-markierten $k$ gehen in das $H_2$ -Ar-Modell ein. . . . .	64

3.12	Reaktionssatz des angeregten Stickstoffs mit Ratenkoeffizienten $K$ für die Reaktion $k$ . Die Elektronentemperatur $T_e$ ist in eV. . . . .	65
3.13	Reaktionssatz für die Mischreaktionen $k$ zwischen Angeregten und Atomen oder Molekülen im Grundzustand mit Ratenkoeffizienten $K$ . Die Reaktionen mit den fett-markierten $k$ gehen in das H <sub>2</sub> -Ar-Modell ein. . . . .	65
3.14	Reaktionssatz mit Ratenkoeffizienten $K$ für Elektronen-Ionen-Rekombinationen mit Index $k$ . Die Elektronentemperatur $T_e$ ist in eV. Die Reaktionen mit den fett-markierten $k$ gehen nur in das H <sub>2</sub> -Ar-Modell ein. . . . .	66
3.15	Reaktionssatz der Volumenreaktionen $k$ von Radikalen mit Ratenkoeffizienten $K$ . Die Gastemperatur $T_g$ ist in K. . . . .	66
4.1	Überblick über die Modelleingangs- (Input) und Modellausgabeparameter (Output) des H <sub>2</sub> -Ar-Plasmas nach Spezies geordnet. . . . .	68
4.2	Die Modellsensitivität bzgl. der Variation der Eingangsparameter. Untersucht wird das H <sub>2</sub> -Ar-Plasma bei einem Druck von 1,0 Pa und einem Ar-Anteil von $f_{Ar} = 48$ %. Die Eingangsparameter (Input) mit ihren ursprünglichen Werten und den dazugehörigen Ausgabeparameter (Output) befinden sich in der dritten Zeile, die durch einen Stern * markiert ist. In den weiteren Zeilen sind die Verhältnisse der Ausgabeparameter für die Variation eines Eingangsparameters, welcher sich in der ersten Spalte befindet, zu den Ausgabeparametern ohne diese Variation gezeigt. . . . .	89
4.3	Eingestellte Plasmabedingungen ( $f_{Ar}$ - Ar-Anteil, $P_{rf}$ - HF-Leistung) und Messergebnisse ( $n_e$ - Elektronendichte, $T_e$ - Elektronentemperatur aus Langmuir-Sondenmessungen) des untersuchten H <sub>2</sub> -Ar-Plasmas. . . . .	98
4.4	Eingestellte Plasmabedingungen ( $p$ - Gesamtdruck, $P_{rf}$ - HF-Leistung, $t_{on}$ - Zeit der Leistungs-An-Phase, $t_{off}$ - Zeit der Leistungs-Aus-Phase) und Messergebnisse ( $n_e$ - Elektronendichte, $T_e$ - Elektronentemperatur, $K_{1,1}$ - Dissoziationsratenkoeffizient von H <sub>2</sub> aus Tabelle 3.2, $T_{rot}^{H_2}$ - Rotationstemperatur von H <sub>2</sub> ) des untersuchten H <sub>2</sub> -Plasmas zur Bestimmung der Wandverlustzeit von H. $n_e$ , $T_e$ wurden mit der Langmuir-Sonde und $T_{rot}^{H_2}$ mit der OES im ungepulsten Plasma bestimmt. * - interpolierte Werte(siehe Text). . . . .	102
4.5	Überblick über die Modelleingangs- (Input) und Modellausgabeparameter (Output) des H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar-Plasmas nach Spezies geordnet. Die Hintergrundgasanteile $f_j$ wurden während der Leistungs-An-Phase gemessen. . . . .	111
4.6	Eingestellte Plasmabedingungen ( $p$ - Gesamtdruck, $P_{rf}$ - HF-Leistung, $t_{on}$ - Zeit der Leistungs-An-Phase, $t_{off}$ - Zeit der Leistungs-Aus-Phase) und Messergebnisse ( $n_e$ - Elektronendichte, $T_e$ - Elektronentemperatur, $T_{rot}^{N_2}$ - Rotationstemperatur von N <sub>2</sub> ) des untersuchten N <sub>2</sub> -Plasmas zur Bestimmung der Wandverlustzeit von N. $n_e$ , $T_e$ wurden mit der Langmuir-Sonde und $T_{rot}^{N_2}$ mit der OES im ungepulsten Plasma bestimmt. . . . .	118
4.7	Messergebnisse der Wandverlustzeiten $t_{wrad}$ der Radikalteilchenspezies aus PM-Afterglow-Messungen für verschiedene Drücke $p$ und Gasanteile $f_j$ . Untersucht wurden H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar bzw. D <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar-Plasmen bei 3,0 Pa (Leistung 300 W, $t_{on} = 10$ ms, $t_{off} = 20$ ms) und 1,5 Pa (Leistung 200 W, $t_{on} = 3$ ms, $t_{off} = 10$ ms). Zusätzlich sind Ergebnisse aus Plasmen mit nur einem Gas (H <sub>2</sub> aus Abb. 4.20, N <sub>2</sub> aus Abb. 4.24 sowie D <sub>2</sub> ) angegeben. $t_{wrad}$ stammt aus einem Fit nach Gleichung 4.28. * - von 1,5 Pa-Messungen angenommene Werte, da selbe Gasflüsse verwendet wurden. . . . .	121

4.8	Reaktionen $k$ zur Produktion der Radikalteilchenspezies H, N, NH und NH <sub>2</sub> . Zusätzlich sind für $f_{N_2} = 0,8 \%$ und $f_{N_2} = 56 \%$ die Anteile $R/R_{tot}$ an der Gesamtproduktionsrate mit angegeben. Dargestellt sind nur Reaktionen mit $R/R_{tot} > 10 \%$ . * - Reaktion 2 in Tabelle 3.15; ** - Reaktion 11 in Tabelle 3.13; . . .	128
6.1	Publikationen, in der Speziesdichten und deren Energien in H <sub>2</sub> -Ar Plasmen untersucht wurden (Abkürzungen siehe Text). . . . .	165
6.2	Publikationen, in der Speziesdichten und deren Energien in N <sub>2</sub> -Ar Plasmen untersucht wurden (Abkürzungen siehe Text). . . . .	166
6.3	Publikationen, in der Ionen in H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar Plasmen untersucht wurden (Abkürzungen siehe Text). . . . .	167
6.4	Publikationen, in der Radikalteilchen in H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -Ar Plasmen untersucht wurden (Abkürzungen siehe Text). . . . .	168
6.5	Publikationen, in der Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten von atomarem Wasserstoff untersucht wurden. Für Afterglow-Messungen ist die gemessene Wandverlustzeit $t_{wN}$ angegeben (Abkürzungen siehe Text). . . . .	169
6.6	Publikationen, in der Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten von atomarem Stickstoff untersucht wurden. Für Afterglow-Messungen ist die gemessene Wandverlustzeit $t_{wN}$ angegeben (Abkürzungen siehe Text). . . . .	170
6.7	Verwendete Fitformeln für die effektiven Ratenkoeffizienten $K^{eff}$ der für Aktinometrie verwendeten Linien bei der Wellenlänge $\lambda$ . Zusätzlich sind die Quellen von $K^{eff}$ angegeben ( $\sigma$ - zu $K^{eff}$ dazugehöriger Wirkungsquerschnitt). . . . .	173
6.8	Zusatzreaktionen $k$ mit Ratenkoeffizienten $K$ für das H <sub>2</sub> -Plasma mit Zumischung von He. Die Elektronentemperatur $T_e$ ist in eV. . . . .	189
6.9	Gesamtwirkungsquerschnitte $\sum_k \sigma$ für Stöße zwischen Ionen $i$ und Hintergrundgas $j$ des H <sub>2</sub> -He-Modells in $10^{-19} \text{ m}^2$ für eine Gastemperatur von 480 K. Quelle: a - $\sigma$ aus Bogaerts and Gijbels [109]; b - $\sigma$ aus Barata and Conde [110]; c - $\sigma$ aus $K$ von Tabelle 6.8; d - angenommene Werte. . . . .	190

# Verwendete Formelzeichen und Abkürzungen

## Formelzeichen

$A, A_{eff}$	Oberfläche, effektive Oberfläche
$A_j^i$	Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand $i$ in den Zustand $j$
$A_w, B_w$	Konstanten für linearen Fit
$B1, B2$	Blenden zwischen den Pumpstufen im Plasmamonitoringsystem
$B, \alpha, D_e$	molekulare Konstanten
$C_{calib}$	Kalibrierkonstante
$C_i$	Korrekturfaktoren
$C_1, C_2$	Fitkonstanten
$C_T, C_L, C_{sym}$	Kondensatorkapazität
$d$	Durchmesser
$d_{eff}, d_{plasma}$	effektive Länge, Plasmalänge
$D_{rad}$	Diffusionskonstante einer Radikalteilchenspezies
$\tilde{D}_{rad}$	druckunabhängige Diffusionskonstante einer Radikalteilchenspezies
$D(\lambda)$	OES-Signal
$E$	Energie
$E_c$	Energieverlust durch Stöße pro erzeugtem Elektronen-Ionen-Paar
$E_T$	Gesamtenergieverlust pro erzeugtem Elektronen-Ionen-Paar
$e$	Elementarladung
$f_j$	Partialdruck; im thermischen Gleichgewicht entspricht dies dem Dichteanteil einer Gasspezies $j$ an der Gesamteilchendichte
$g_p, g_e$	EEPF, EEDF
$I$	Strom
$j$	Teilchenfluss
$h$	Ionendichteverhältnis zwischen Randschichtkante und Plasmazentrum
$h_{PM,i}$	Höhe des Maximums der Ionenergieverteilungen des PMs
$k_B$	Boltzmannkonstante
$K$	Ratenkoeffizient
$K_{k,0}, x_k, E_{k,0}$	Konstanten zur Beschreibung des Ratenkoeffizienten durch eine Arrheniusform
$l$	(Zylinder-)Höhe
$m_i, m_e$	Masse der Spezies $i$ , Elektronenmasse
$M_i$	Masse-zu-Ladungsverhältnis; da hier nur einfach-geladene Ionen $i$ betrachtet werden, entspricht dies der Ionenmasse
$M_{eff}$	effektive Masse

$n_e$	Elektronendichte
$n_j$	Dichte der Hintergrundgasspezies $j$
$n_{rad}$	Dichte der Radikalteilchenspezies
$n_i$	Dichte der Ionenspezies $i$
$N$	gezählte Ereignisse
$\dot{N}$	Linienintensität
$p$	Druck
$P, P_{rf}$	Leistung
$r$	(Zylinder-)Radius
$R$	Reaktionsrate
$R_{bb}$	Strahl-zu-Untergrund-Verhältnis
$R_{calib}$	Relativkalibrierung
$\bar{s}$	Randschichtdicke
$S$	Signal
$\bar{S}_{PM,i}$	über die Ionenenergieverteilung integrierte Signalintensität von $i$
$S_J$	Hönl-London-Faktor
$t, t_{wrad}$	Zeit, Wandverlustzeit einer Radikalteilchenspezies
$T$	Transmission
$T_g, T_e$	Gastemperatur (in K), Elektronentemperatur (in eV)
$V$	Volumen
$V_{cath}, V_{PM}$	Kathodenspannung, PM-Diskriminatorspannung
$v, \bar{v}$	Geschwindigkeit, mittlere Geschwindigkeit
$v_{B,i}$	Bohmgeschwindigkeit der Ionenspezies $i$
$w$	Linienbreite
$x_0$	(Position der) Randschichtkante
$Z$	Anzahl
$Z_{pass}$	Anzahl der Durchläufe
$\alpha_i$	relative natürliche Isotopenhäufigkeit einer Spezies $i$
$\beta_{rad}$	Oberflächenverlustwahrscheinlichkeit einer Radikalteilchenspezies
$\Gamma$	Fluss
$\gamma_J$	statistisches Gewicht
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_i$	mittlere freie Weglänge der Spezies $i$
$\lambda_D$	Debye-Länge
$\Lambda$	Diffusionslänge
$\mu$	reduzierte Masse
$\nu$	Verlustfrequenz
$\sigma$	Wirkungsquerschnitt
$\Phi$	Gasfluss
$\chi^2$	Chi-Quadrat-Fit

## Indizes

<i>bg</i>	Untergrund
<i>c</i>	Berechnung; aus Modell
<i>ch</i>	Kammer
<i>calib</i>	Kalibrier., Kalibrierung
<i>cath</i>	Kathode
<i>D</i>	Diffusion
<i>diss</i>	Dissoziation
<i>dwell</i>	Zähl...
<i>e</i>	Elektron
<i>ed</i>	energieabhängig
<i>el</i>	Elektrode
<i>eff</i>	effektiv
<i>exc</i>	Anregung
<i>fl</i>	Floating
<i>Ful</i>	Fulcher- $\alpha$ Übergang $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ des H <sub>2</sub> -Moleküls
<i>G</i>	Gewinn, Produktion
<i>i</i>	Ionenspezies
<i>int</i>	integriert, Integration
<i>iz</i>	Ionisation
<i>j</i>	Hintergrundgasspezies (stabile neutrale Spezies)
<i>J'</i>	Rotationsquantenzahl und Rotationszustand eines Moleküls
<i>k</i>	Volumenreaktion
<i>L</i>	Verlust
<i>Lprobe, p</i>	Langmuir-Sonde
<i>m</i>	Messung; experimentell ermittelt
<i>meta</i>	Metastabil
<i>max</i>	Maximum, Maximalwert
<i>md</i>	massenabhängig
<i>norm</i>	normiert
<i>on</i>	Leistungs-An-Zustand (HF-Leistung eingeschaltet)
<i>off</i>	Leistungs-Aus-Zustand (HF-Leistung ausgeschaltet)
<i>p'</i>	elektronischer Anregungszustand eines Moleküls
<i>pl</i>	Plasma
<i>rad</i>	Radikalteilchenspezies
<i>recomb</i>	Rekombination
<i>rel</i>	relativ
<i>rf</i>	Hochfrequenz
<i>rot</i>	Rotation eines Moleküls
<i>s</i>	Oberfläche
<i>slope</i>	Anstieg
<i>SPS</i>	zweites positiven System: Übergang $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ des N <sub>2</sub> -Moleküls
<i>thr</i>	Schwelle
<i>tot</i>	Gesamt..
<i>v'</i>	Schwingungsquantenzahl und Schwingungszustand eines Moleküls
<i>vib</i>	Vibration eines Moleküls
<i>w</i>	Wand, Oberfläche
<i>x</i>	natürliche Zahl



## Abkürzungen

CCP	kapazitiv gekoppeltes Plasma
CMA	zylindrischer Spiegelanalysator
DC	Glimmentladung
ECR	Elektron-Zyklotron-Resonanz-Entladung
EEDF	Elektronenenergieverteilungsfunktion
EEPF	Elektronenenergiewahrscheinlichkeitsfunktion
ER	Eley-Rideal-Prozess
FC	Faraday-Cup
FWHM	Halbwertsbreite (full width at half maximum)
GEC	Gaseous Electronics Conference reference cell
GFA	Gegenfeldanalysator
HF	Hochfrequenz-Wechselspannung
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
IEV	Ionenenergieverteilung
<i>iMS</i>	Ionenmassenspektrum
ITMS	Ionisationsschwellenmassenspektrometrie
<i>KPP</i>	Kinetic PreProcessor [176, 177]
LH	Langmuir-Hinshelwood-Prozess
MW	Mikrowellenplasma
MBMS bzw. MS	Molekularstrahlmassenspektrometer
MCS	Multi-channel-scaler-Karte
MFC	Gasflussregler
OES	Optische Emissionsspektroskopie
PM	Plasmamonitor
QMS	Quadrupol-Massenfilter
sccm	Standardkubikcentimeter pro Minute
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
TALIF	Zwei-Photonen Absorption Laser-induzierte Fluoreszenz
VUVAS	Vakuum-UV-Absorptionsspektroskopie

# Kapitel 7

## Veröffentlichungen und Vorträge

### Im Rahmen dieser Arbeit erschienen folgende Veröffentlichungen:

M. Sode, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, *Quantitative determination of mass-resolved ion densities in H<sub>2</sub>-Ar inductively coupled radio frequency plasmas*, Journal of Applied Physics, 113, 093304 (2013)

M. Sode, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, *Ion chemistry in H<sub>2</sub>-Ar low temperature plasmas*, Journal of Applied Physics, 114, 063302 (2013)

### Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten folgende Vorträge und Poster:

T. Schwarz-Selinger, M. Sode, W. Jacob, *Quantitative diagnostics of reactive, multicomponent low-temperature plasmas*, 66th Annual Gaseous Electronics Conference, Princeton (US-NJ), 30.09-04.10.2013, invited talk

M. Sode, *Quantitative Ionendichtebestimmung mit einem energieauflösenden Massenspektrometer: Grenzen und Möglichkeiten*, Workshop „Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen“, Mühlleithen / Erzgebirge, 05.-08.03.2013

M. Sode, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, H. Kersten, *Quantitative determination of ion densities in hydrogen-nitrogen-argon low-temperature plasmas*, DPG Frühjahrstagung der Sektion AMOP, Stuttgart, 12.-16.03.2012

M. Sode, *Radikalteilchen im Afterglow von Wasserstoff-Stickstoff-Argon-Plasmen*, Workshop „Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen“, Mühlleithen / Erzgebirge, 06.-08.03.2012

M. Sode, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, U. Fantz, *Mass resolved ion densities in a hydrogen rare gas inductively coupled plasma*, DPG Frühjahrstagung, Kiel, 28.-31.03.2011

M. Sode, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, *Teilchendichtekarakterisierung in einem Wasserstoff- und Argon-Wasserstoff-Plasma*, Workshop „Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen“, Mühlleithen/Erzgebirge, 08.-10.03.2011

M. Sode, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, D. Wunderlich, U. Fantz, *Massenaufgelöste Ionenflüsse aus Wasserstoff-Argon-Niedertemperaturentladungen: Vergleich Experiment - Modell* (Poster), DPG Frühjahrstagung der Sektion AMOP, Hannover, 08.-12.03.2010

M. Sode, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, D. Wunderlich, U. Fantz, *Quantitative Bestimmung der massenaufgelösten Ionenflüsse aus Wasserstoff-Argon-Plasmen*, Workshop „Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen“, Mühlleithen/Erzgebirge, 02.-04.03.2010

# Werdegang

Name:	Sode, Maik
Geboren:	20.03.1983 in Beckendorf-Neindorf
Staatsangehörigkeit:	deutsch
1989-2001	Grundschule und Gymnasium, Eisenach
2001	Erwerb der allgemeinen Hochschulreife
2001-2002	Wehrdienst
2002-2008	Studium der Physik an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
2007-2008	Diplomarbeit am Fraunhofer Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik Jena, Abteilung Optische Schichten
2008	Diplom im Studiengang Physik
2009-2013	Doktorand am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik Garching, Arbeitsgruppe Reaktive Plasmaprozesse

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Allen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt und zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben. Mein Dank geht insbesondere an:

- **Prof. Dr. H. Kersten** für seine Bereitschaft, die vorliegende Dissertation zu betreuen - Vielen Dank! Weiterhin danke ich ihm für die Möglichkeit eines Gastaufenthaltes an der CAU Kiel.
- **Dr. habil. W. Jacob** für seine Geduld beim Korrekturlesen der verschiedenen Versionen der Arbeit, den wissenschaftlichen Diskussionen, bei denen die Argumentationskette einer These auf Herz und Nieren geprüft wurde, und für seine Bereitschaft, „da“ zu sein.
- **Dr. Th. Schwarz-Selinger** für seine wissenschaftlichen Impulse und Ideen, seine aufschlussreichen Diskussionen, seine Unterstützung am Experiment und seine Geduld, die des öfteren beansprucht wurde.
- **Th. Dürbeck** für seine beachtliche technische und logistische Unterstützung sowie für die nicht immer ganz so wissenschaftlichen Diskussionen.
- **W. Hohlenburger** für seine sehr zeitnahen Umsetzungen vieler Wünsche technischer Konstruktionen.
- den Technikern, insbesondere **R. Brüderl**, für die Unterstützung in mechanischen und elektrotechnischen Fragestellungen.
- **Dr. habil. U. von Toussaint** für seine Unterstützung bei der Fehlerdiskussion und für die interessanten wissenschaftlichen Diskussionen.
- **Dr. A. Manhard** für seine Unterstützung bei der optischen Emissionsspektroskopie sowie für gute Zimmernachbarschaft.
- **Dr. K. Tichmann** für die nützlichen Hilfestellungen bei *KPP* und LaTeX.
- den Bereich E2M vom IPP für die durchweg fachliche, freundliche und angenehme Arbeitsatmosphäre.
- **M. Pietzka** für seine hilfreichen Hinweise zum Molekularstrahlmassenspektrometer.
- **M. Gerl** für seine konstruktiven Diskussionsbeiträge zum Ratengleichungsmodell, die zum Gelingen des Modells beitrugen.
- **D. Metzler** und **A. Luo** für ihre Unterstützung bei den Messungen an H<sub>2</sub>-Ar- bzw. H<sub>2</sub>-He-Plasmen.
- **Dr. D. Wunderlich** für die Unterstützung bei Fragen zur optischen Emissionsspektroskopie und zu Ratengleichungsmodellen.
- die AG Plasmatechnologie des IEAP der Uni Kiel für die freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe und für interessante wissenschaftliche Diskussionen.
- allen Leuten des IPP, die jeden Freitagnachmittag auf dem Rasen den wissenschaftlichen Alltag für zwei Stunden vergessen ließen.
- **R. Diniz de Abreu** für die Anfertigungen der Abbildungen des Experimentaufbaus.
- meine Familie für die unendliche Geduld.

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit - abgesehen von der Beratung durch meine wissenschaftlichen Betreuer - nach Inhalt und Form die eigene Arbeit ist. Die vorliegende Arbeit hat weder ganz noch zum Teil schon einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Teile der Arbeit (d.h. Abschnitte 2.1-2.6, 3 sowie 4.1.1-4.1.13) wurden schon in den in Abschnitt 7 erwähnten Publikationen veröffentlicht. Die Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

Kiel, den 17.12.13