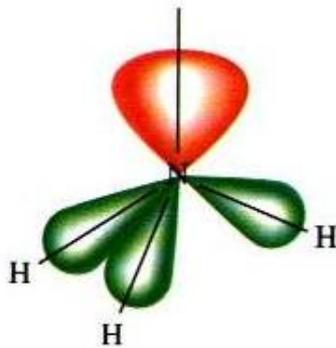


# Protokoll zum SOWAS-Praktikum Ammoniaksynthese



*Gina Oberbossel*

*Matr.-Nr.: 108005232288*

*Gina.Oberbossel@rub.de*

*Marina Prenzel*

*Matr.-Nr.: 108005223847*

*Marina.Prenzel@rub.de*

Betreuer: Dr. Jan Benedikt

April-Mai 2008

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
1.1	Ammoniak . . . . .	3
1.2	Plasma . . . . .	4
1.3	Aufgabenstellung . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Massenspektrometrie</b>	<b>6</b>
2.1	Versuchsbeschreibung . . . . .	6
2.1.1	Messprinzip . . . . .	6
2.1.2	Fragmentierungsmuster . . . . .	7
2.1.3	Schwellenspektroskopie . . . . .	8
2.1.4	Bestimmung der Teilchendichte durch die Aufnahme eines Massen- spektrums . . . . .	8
2.2	Messung und Ergebnisse . . . . .	9
2.2.1	Referenzmessungen . . . . .	9
2.2.2	Messungen unterschiedlicher Mischungsverhältnisse . . . . .	10
2.2.3	Druck- und Leistungsvariation . . . . .	12
2.2.4	Radikalmessung . . . . .	13
2.2.5	Effektivität der Ammoniaksynthese . . . . .	15
2.3	Fazit . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Absorptionsspektroskopie</b>	<b>17</b>
3.1	Grundlagen . . . . .	17
3.1.1	Diodenlaser . . . . .	17
3.1.2	Verbreiterungsmechanismen . . . . .	17
3.1.3	Beer-Lambertsche Gesetz . . . . .	19
3.1.4	Direkte Spektroskopie . . . . .	19
3.2	Versuchsbeschreibung . . . . .	20
3.3	Messung und Ergebnisse . . . . .	21
3.3.1	Justierung . . . . .	21
3.3.2	Inbetriebnahme des FCC-780-Lasers . . . . .	21
3.3.3	Messung der Absorption an Methan . . . . .	23
3.3.4	Bestimmung der Teilchendichte von Methan . . . . .	26
3.3.5	Erwartetes Verhalten der Teilchendichte von $N_2$ , $H_2$ und $NH_3$ . . . . .	27
3.4	Fazit . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Langmuir-Sondenmessung</b>	<b>29</b>

---

4.1	Versuchsbeschreibung . . . . .	29
4.1.1	Langmuir-Sondenmessung . . . . .	29
4.1.2	Versuchsaufbau . . . . .	32
4.2	Messung und Ergebnisse . . . . .	32
4.2.1	Argonmessung . . . . .	32
4.2.2	Messungen bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen . . . . .	34
4.3	Fazit . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Optische Emissionsspektroskopie</b>	<b>37</b>
5.1	Grundlagen . . . . .	37
5.1.1	Randschicht . . . . .	37
5.1.2	Anregung von Atomen . . . . .	38
5.2	Versuchsbeschreibung . . . . .	39
5.3	Messung und Ergebnisse . . . . .	40
5.3.1	Messung von Wasserstoff bei induktiver Entladung . . . . .	40
5.3.2	Messung von Stickstoff bei induktiver Entladung . . . . .	42
5.3.3	Messung von Wasserstoff bei kapazitiver Entladung . . . . .	43
5.4	Fazit . . . . .	45
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>46</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>47</b>

# 1 Einleitung

Im Rahmen des SOWAS-Praktikums bestand die Aufgabe darin, sich mit der Synthese von Ammoniak in Plasmen zu beschäftigen. Zunächst werden die grundlegenden Eigenschaften eines Plasmas und des Ammoniakmoleküls erläutert.

## 1.1 Ammoniak

Ammoniak ist eine Wasserstoff-Stickstoff-Bindung mit der Summenformel  $NH_3$ . Um im thermodynamischen Gleichgewicht Ammoniak zu bilden, wird Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1:3 benötigt. Die Strukturformel hat folgende Gestalt<sup>1</sup>:

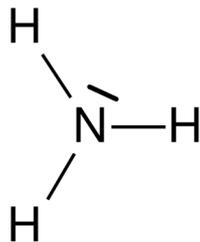


Abbildung 1.1: Strukturformel Ammoniak

Ammoniak ist ein farbloses, charakteristisch riechendes, giftiges Gas. Es ist in Wasser gut löslich und reagiert dann basisch.

Stickstoff und Wasserstoff liegen als biatomares Gas vor. Zur Herstellung von Ammoniak wird viel Energie benötigt, da die  $H_2$ - und  $N_2$ -Moleküle zunächst in ihre monoatomaren Radikale umgewandelt werden müssen. In industriellen Verfahren werden Katalysatoren eingesetzt, die die Synthese bei niedrigeren Temperaturen und in großen Mengen ermöglichen.

In einem Plasma herrschen hohe Elektronenenergien, wodurch das Spalten der Atombindungen von Wasserstoff und Stickstoff ermöglicht wird. Es werden dort keine stationären Zustände erzeugt, so dass der Reaktionsablauf im nicht-thermodynamischen Gleichgewicht entspricht.

---

<sup>1</sup>Die Internetquelle der Abbildung der Strukturformel vom 16.04.2008 lautet:  
[http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Ammonia\\_structure.svg](http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Ammonia_structure.svg)

## 1.2 Plasma

Ein Plasma ist ein vollständig oder teilweise ionisiertes Gas. Die Zahl der positiven und negativen Teilchen im Plasma ist gleich groß, d.h. es liegt Quasineutralität vor.

Um ein Plasma zu erzeugen, muss in ein Gas (durch ein elektrisches Feld) Energie eingekoppelt werden. Dies bewirkt eine Produktion von freien Elektronen, welche durch Stoßionisation andere Atome anregen können.

An einer das Plasma begrenzenden Wand können Elektronen und Ionen das Plasma verlassen. Es bildet sich eine Schicht aus, überwiegend bestehend aus Ionen, in welcher negatives Potential vorherrscht. Das Potential reflektiert die Elektronen ins Plasma zurück. In dieser Randschicht wird die Quasineutralität verletzt.

In allen Versuchen des SOWAS-Praktikums wird mit einem Niedertemperaturplasma gearbeitet. Ein Niedertemperaturplasma charakterisiert sich durch einen geringen Ionisationsgrad ( $\ll 1$ ) sowie durch Elektronentemperaturen von mehreren 10.000K. Die Temperatur des Neutralgases liegt etwa bei Zimmertemperatur. Die freien Ionen besitzen eine zu große Masse, um hohe Temperaturen erreichen zu können. Da die schnellen Elektronen sehr reaktionsfreudig sind, können sie chemische Reaktionen initiieren, die im thermodynamischen Gleichgewicht nicht vorkommen. Diese Eigenschaft soll auch in einem  $N_2/H_2$ -Plasma ausgenutzt werden, um Ammoniak zu synthetisieren.

Bevor ein Plasma gezündet wird, müssen Druck, Gasfluss und hf-Leistung mit Hilfe eines Computers eingestellt werden.

Der Druck in der Plasmakammer wird über Pumpen reguliert. Die Einkopplung der hf-Leistung erfolgt über eine Matchbox. Die reflektierte Leistung kann über zwei Kondensatoren eingestellt werden und sollte möglichst gering sein. Die Differenz aus eingestellter und reflektierter Leistung entspricht der ins Plasma eingekoppelten Leistung.

Es gibt zwei Möglichkeiten Energie in ein Plasma einzukoppeln. Bei der sogenannten kapazitiven Einkopplung (CCP = capacitively coupled plasma) befindet sich das Gas zwischen zwei Kondensatorplatten (Abbildung 1.3). Eine angelegte Wechselspannung (13,56MHz) erzeugt ein E-Feld, durch das die Elektronen beschleunigt werden. Im Wechselfeld oszillieren die Elektronen und können das Gas ionisieren. Die erzeugten Ionen können der hohen Frequenz des E-Feldes nicht folgen.

Die in der Randschicht befindlichen Ionen werden durch das E-Feld stark beschleunigt und schlagen auf die Platten. Dies wird als Ionenbombardement bezeichnet. Bei Gleichspannung würde das Ionenbombardement das Dielektrikum zerstören.

Die Elektronendichte und die Randschichtspannung hängen von der eingekoppelten hf-Leistung ab.

Die induktive hf-Entladung (ICP = inductively coupled plasma) wird über eine Spule betrieben (Abbildung 1.2). Fließt durch diese ein Strom, so wird ein Magnetfeld induziert. Bei Anlegen einer Wechselspannung, ändert sich das Magnetfeld fortlaufend. Ein veränderliches Magnetfeld induziert ein E-Feld, welches das Plasma erzeugt.

Die Randschichtspannung innerhalb eines so erzeugten Plasmas ist geringer als in kapazitiv erzeugten Plasmen. Im SOWAS-Praktikum werden beide Arten der Energieeinkopplung verwendet.

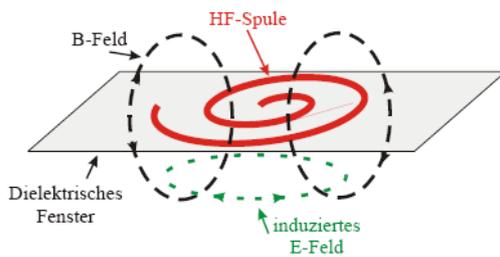


Abbildung 1.2: Induktive Einkopplung

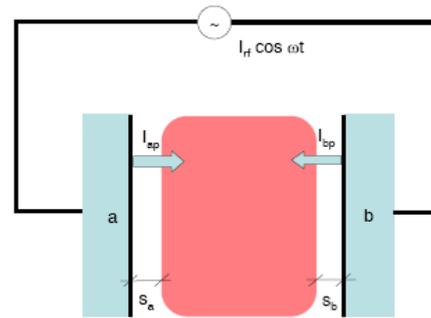


Abbildung 1.3: Kapazitive Entladung

Bei niedrigen hf-Leistungen im ICP wirkt das zwischen den Spulenwindungen erzeugte elektrische Feld wie ein Kondensator auf das Gas. Daher sind dort die Charakteristika von CCP's zu beobachten: schwaches Leuchten und eine Randschicht von 1-2cm Dicke. Bei Erhöhung der eingekoppelten Leistung steigt die Elektronendichte. Ab einem bestimmten Leistungswert wird das Plasma sprunghaft heller. Hier findet der Übergang von kapazitiver zur induktiver Entladung statt.

### 1.3 Aufgabenstellung

Zur Ammoniaksynthese in Plasmen ergeben sich konkret folgende Fragestellungen:

- In welchem Verhältnis müssen  $N_2$  und  $H_2$  ins Plasma gegeben werden, um eine möglichst große Ammoniakausbeute zu erreichen?
- Welche Form der Energieeinkopplung ist sinnvoll?
- Welche Plasmaeigenschaften fördern oder behindern die Ammoniaksynthese?
- Wie ändern unterschiedliche Mischungsverhältnisse von  $N_2$  und  $H_2$  die Plasmaeigenschaften?
- Wie effizient ist die Herstellung von  $NH_3$ ?

Zur Beantwortung dieser Fragen werden Messungen mit einem Massenspektrometer und einer Langmuir-Sonde durchgeführt. Weiterhin werden die Plasmen mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie und der optischen Emissionsspektroskopie untersucht.

## 2 Massenspektrometrie

Mit Hilfe der Massenspektrometrie kann die Teilchendichte einer Spezies im Plasma bestimmt werden. Es wird für unterschiedliche Mischungsverhältnisse von Wasserstoff und Stickstoff die Ammoniakdichte im Plasma berechnet. Zusätzlich werden Radikalmessungen, sowie Messungen bei Druck- und Leistungsvariation durchgeführt. Weiterhin wird die Effektivität der Ammoniakbildung bestimmt.

### 2.1 Versuchsbeschreibung

#### 2.1.1 Messprinzip

Durch Massenspektrometrie kann das Masse/Ladungs-Verhältnis ( $m/q$ ) eines Teilchens bestimmt werden. Das Messprinzip beruht auf Ionisation von Neutralteilchen, wodurch Ionen entstehen, die durch ein elektrisches Feld nach dem Masse/Ladungs-Verhältnis gefiltert werden.

Da die Teilchen im Spektrometer nicht mit Hintergrundmolekülen zusammenstoßen dürfen, benötigt man einen geringen Druck innerhalb des Spektrometers, um eine große freie Weglänge der Teilchen zu gewährleisten. Eine Vakuumentrennung zwischen Plasma und Massenspektrometer ist nötig, da das Plasma in der Regel bei vergleichsweise hohen Drücken betrieben wird. Hinter zwei Pumpstufen zur Vakuumentrennung befindet sich der Ionisator. In diesem Versuch wird ein Crossbeam-Ionizer verwendet, der die Neutralteilchen senkrecht zur ihrer Flugrichtung mit Elektronen beschießt und dadurch ionisiert. Der Ionisationswirkungsquerschnitt ist von der verwendeten Elektronenenergie und den zu ionisierenden Teilchen abhängig. Ein Maximum für die meisten Teilchen befindet sich bei 70eV.

Mit Hilfe eines Quadrupolfeldes werden die Ionen nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis sortiert und auf einen Detektor gelenkt. Aus den Signalstärken der einzelnen Masse/Ladungs-Verhältnisse, kann die Teilchendichte der jeweiligen Spezies bestimmt werden.

Vor dem Massenspektrometer befindet sich ein Chopper, mit dem es möglich ist Beiträge des Hintergrundgases zu messen.

Für die Massenspektrometrie wird ein ICP verwendet. Abbildung 2.1 zeigt den beschriebenen Versuchsaufbau.

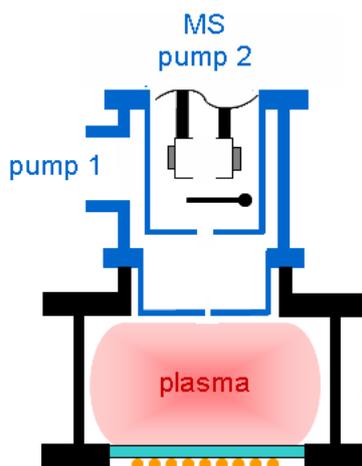
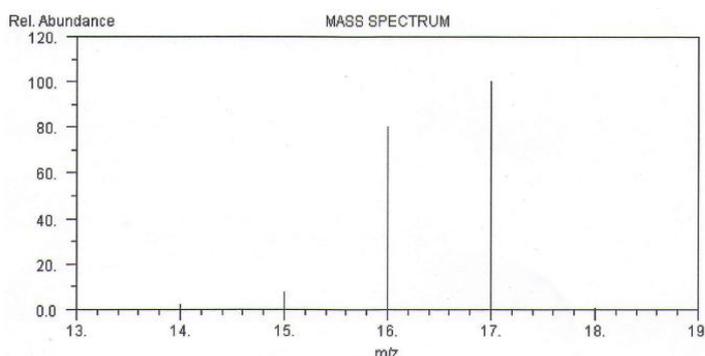


Abbildung 2.1: Aufbau des Massenspektrometers

### 2.1.2 Fragmentierungsmuster

Werden Messungen mit einer Elektronenenergie von 70eV im Ionisator durchgeführt, können Neutralteilchen mehrfach ionisiert werden, sowie Bruchstück-Ionen mit unterschiedlicher Häufigkeit erzeugt werden. Daraus ergibt sich ein, für die jeweilige Spezies charakteristisches Fragmentierungsmuster. Um ein  $NH_3$ -Molekül zu ionisieren ist eine Elektronenenergie von 10,05eV nötig. Das ionisierte Teilchen wird bei 17amu detektiert. Bei hohen Elektronenenergien kann das Bruchstück-Ion  $NH_2^+$  erzeugt werden, welches bei 16amu nachgewiesen wird. Ebenso kann eine Dissoziation in die Ionen  $NH^+$  und  $N^+$  mit 15amu bzw. 14amu erfolgen. Das Fragmentierungsmuster<sup>1</sup> von Ammoniak ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

Abbildung 2.2: Fragmentierungsmuster von Ammoniak mit  $E_{el} = 70\text{eV}$ 

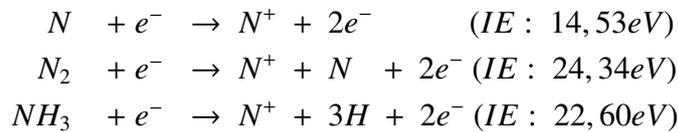
Die Signalstärke sinkt, je größer die Ionisationsenergie ist. Das Verhältnis der Peaks zueinander ist für eine Spezies konstant.

<sup>1</sup>Die Internetquelle des Fragmentierungsmusters von Ammoniak vom 16.04.2008 lautet:  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7664417&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>

### 2.1.3 Schwellenspektroskopie

Bei einer Gasmischung können mehrere Teilchen Signale bei gleichem Masse/Ladungsverhältnis erzeugen. Um den Signalanteil eines einzelnen Radikals nachzuweisen, wird die Schwellenspektroskopie durchgeführt. Es wird ausgenutzt, dass die Moleküle unterschiedliche Ionisationsenergien besitzen.

Anhand der folgenden Reaktionsgleichungen soll die Schwellenspektroskopie erklärt werden:



Alle Reaktionen haben die Bildung von  $N^+$  (M14) zur Folge. Wird die Energie der Elektronen im Ionisator knapp unter 22,60eV reduziert, kann ausschließlich die erste der dargestellten Reaktionen stattfinden, da die Energie zur Bildung von  $N^+$  aus  $N_2$  bzw.  $NH_3$  nicht ausreicht. Das gemessene Signal stammt dann aus der Ionisation von molekularem Stickstoff.

### 2.1.4 Bestimmung der Teilchendichte durch die Aufnahme eines Massenspektrums

Die Bestimmung der Teilchendichte im Plasmareaktor kann über das gemessene Signal erfolgen:

$$S_i^m = n_i^{Reaktor} \cdot \sigma_i(70eV) \cdot F(M_i, Geometrie) \quad (2.1)$$

Das Signal  $S_i^m$  setzt sich aus der Teilchendichte des Moleküls im Reaktor, sowie dessen Wirkungsquerschnitt bei der entsprechenden Ionisationsenergie im Ionisator zusammen. Der Faktor F ist von der jeweiligen Reaktorgeometrie und der detektierten Masse abhängig.

Die Betrachtung zweier Signale unterschiedlicher Moleküle liefert:

$$\frac{S_i^{m_1}}{S_j^{m_2}} = \frac{n_i^{Reaktor} \cdot \sigma_i(70eV) \cdot F(M_i)}{n_j^{Reaktor} \cdot \sigma_j(70eV) \cdot F(M_j)} \quad (2.2)$$

Liegen die Massen der untersuchten Moleküle nahe beieinander, kürzt sich der Faktor  $F(M_j)$  mit  $F(M_i)$  zu eins.

## 2.2 Messung und Ergebnisse

$NH_3$  als stabiles Molekül kann mit einer Ionisationsenergie von 70eV gemessen werden. In diesem Fall ist das gemessene Signal groß, trotzdem müssen noch weitere Gase berücksichtigt werden. Neben den eingeführten Gasen befinden sich im Plasmareaktor bzw. Massenspektrometer Gase, die aus der Atmosphäre stammen. Die Auswertung der Messung des Hintergrundgases zeigt, dass das Wassersignal bei der Analyse von Ammoniak berücksichtigt werden muss.

Wie aus Abbildung 2.3 hervor geht, müssen die Signale bei 15amu, 16amu und 17amu korrigiert werden, da sich hier die Fragmentierungsmuster<sup>2</sup> überlagern.

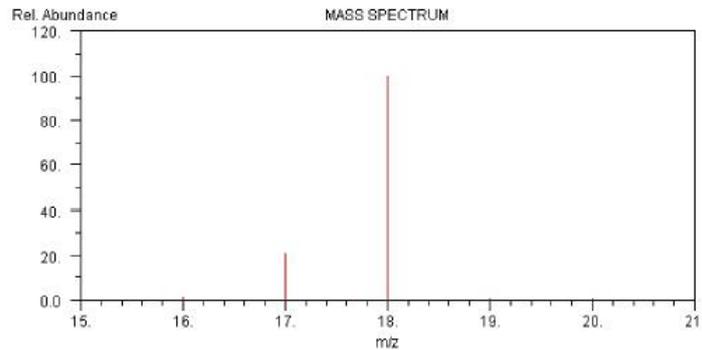


Abbildung 2.3: Fragmentierungsmuster von Wasser

### 2.2.1 Referenzmessungen

Um die Teilchendichte im Plasma aus den aufgenommenen Massenspektren bestimmen zu können, wird eine Referenzmessung an Stickstoff-Gas ( $N_2$ ) vorgenommen. Die Messung erfolgt bei einem Druck von 1Pa und einem Fluss von 5scm. Um sicher zu gehen, dass die ausgewerteten Signale nur mit Teilchen aus dem Reaktor produziert werden, wird der Chopper für 30s geschlossen. Bei geschlossenem Chopper werden nur Teilchen detektiert, die sich im Massenspektrometer befinden. Die Differenz der Signale bei geöffnetem und geschlossenem Chopper ergibt das durch die Teilchen im Reaktor verursachte Massenspektrum<sup>3</sup>. Das ideale Gasgesetz kann angewendet werden, um die Teilchendichte im Reaktor zu berechnen.

$$p \cdot V = N \cdot k \cdot T ; V = const. \quad (2.3)$$

$$\Rightarrow p = n \cdot k \cdot T \quad (2.4)$$

Die Messung der Gasmischungen für die Ammoniaksynthese erfolgt bei 70eV und einem Gesamtfluss von  $H_2$  und  $N_2$  von 10scm. Die Kalibrierung für die Messung mit Ammoniak

<sup>2</sup>Die Internetquelle des Fragmentierungsmusters von Wasser vom 16.04.2008 lautet:  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec>

<sup>3</sup>Die zugehörigen Messdaten befinden sich im Anhang Kapitel 7, Seite 47, Tabelle 7.1

erfolgt mit  $N_2$ . Stickstoff wird mit einem Partialdruck von 2Pa in der Plasmakammer untersucht. Um vergleichbare Werte zu haben, müssen die Daten mit  $(17/28)^{0,8}$  multipliziert werden. Es ergibt sich eine Teilchendichte von  $n_{N_2}(70eV, 2Pa) = 3,315 \cdot 10^{20} m^{-3}$ . Für die Messung mit einem Fluss von 7,25sccm  $H_2$  und 2,25sccm  $N_2$  beträgt die Referenzteilchendichte  $n_{N_2}(70eV, 2Pa) = 3,258 \cdot 10^{20} m^{-3}$ .

Die Berechnung der Teilchendichte im Plasma kann durch Gleichung 2.2 erfolgen. Mit der Referenzmessung von  $N_2$  kann die Teilchendichte von  $NH_3$  im Reaktor bestimmt werden. Nach Umstellen ergibt sich:

$$n_{NH_3}^{Reaktor} = \frac{S_{NH_3}^{M_i} \cdot \sigma_{N_2}(70eV)}{S_{N_2} \cdot \sigma_{NH_3}^{M_i}(70eV)} \cdot n_{N_2}^{Reaktor} \quad (2.5)$$

Eine Referenzmessung an  $CH_4$  erfolgt für die Kalibrierung der Radikalmessung. Methan wird dabei mit verschiedenen Ionisationsenergien untersucht. Analog werden für die späteren Radikalmessungen die Teilchendichten bestimmt.

## 2.2.2 Messungen unterschiedlicher Mischungsverhältnisse

Es werden Massenspektren unterschiedlicher Mischungsverhältnisse von  $H_2$  und  $N_2$  bei einer Ionisationsenergie von  $E_{el} = 70eV$  untersucht. Eine kontinuierliche Messung wird durchgeführt. Während der gesamten Messreihe werden 5sccm Argon beigemischt. Die Messungen werden bei einer Leistung von 200W und einem Druck von 3Pa durchgeführt. Folgende Mischungsverhältnisse werden untersucht:

	Ar [sccm]	$H_2$ [sccm]	$N_2$ [sccm]		Ar [sccm]	$H_2$ [sccm]	$N_2$ [sccm]
1	5	0	10	6	5	7,25	2,25
2	5	10	0	7	5	3	7
3	5	5	5	8	5	7	3
4	5	1	9	9	5	10	0
5	5	9	1	10	5	0	10

Ein Gesamtfluss von 15sccm wird bei jeder Messung eingestellt. Bei jeder Messung mit Mischung Nr.6 lag allerdings der Gesamtfluss bei 14,5sccm. Diese Tatsache muss berücksichtigt werden.

Es wird das gesamte Massenspektrum bis 42amu aufgenommen.  $NH_3$  wird bei 14amu ( $N^+$ ), 15amu ( $NH^+$ ), 16amu ( $NH_2^+$ ) und 17amu ( $NH_3^+$ ) detektiert.

Zunächst wird das Massenspektrum des jeweiligen Gasgemisches aufgenommen. Anschließend folgt die Zündung des Plasmas.

Unter Ausnutzung des konstanten Verhältnisses der Peaks (Signalstärke) einer Spezies erfolgt die Korrektur der Signale. Es können keine Signale für  $N_2H_2$  und  $N_2H_4$  detektiert werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass ausschließlich  $NH_3$  produziert wird. Eine Korrektur ist nur für  $H_2O$  notwendig. Beispielhaft wird dies für das Signal von 17amu durchgeführt. Wasser kann sowohl bei 17amu als auch bei 18amu detektiert werden. Das Verhältnis

der Peaks, wenn nur Wasser gemessen wird, ist bekannt. Daraus kann der Ammoniakanteil bei 17amu bestimmt werden.

$$S_{M17}(NH_3, H_2O) - a \cdot S_{M18}(H_2O) = S_{M17}(NH_3)$$

$$a = \frac{S_{M17}(NH_3, H_2O) - S_{M17}(NH_3)}{S_{M18}(H_2O)} \quad (2.6)$$

In der Formel beschreibt  $a$  das Verhältnis der Peaks von  $H_2O$  für 17amu und 18amu. Analog werden die Korrekturen für die anderen Signale durchgeführt. Bei 14amu kann sich das Signal von  $NH_3$  mit dem des zweifach ionisierten  $N_2$  überlagern. Dieses Signal wird ebenfalls korrigiert.

Bei allen Messungen wird die Differenz der Signale aus geöffnetem und geschlossenem Chopper aus dem Massenspektrum bestimmt<sup>4</sup>.

Sowohl die Korrektur als auch die Ausmessung der korrigierten Signale kann mit Origin durchgeführt werden. Da die Massenspektren verrauscht sind, werden zur Bestimmung eines Messfehlers die Signale der Chopperbewegung zweimal bestimmt. Der Mittelwert wird zur weiteren Auswertung verwendet. Die Standardabweichung kann berechnet werden.

### Bestimmung der Teilchendichte

Die Gasmischungen werden nicht weiter ausgewertet. Das Signal bei 14amu erweist sich als zu gering, um weiter ausgewertet zu werden.

Die zur Bestimmung der Teilchendichte mit Gleichung 2.5 notwendigen Wirkungsquerschnitte der  $CH_4$ - bzw.  $NH_3$ -Moleküle lauten<sup>5</sup>:

$$\sigma_{CH_4}(16amu, 70eV) = 1,56 \cdot 10^{-16} cm^2$$

$$\sigma_{NH_3}(15amu, 70eV) = 0,16 \cdot 10^{-16} cm^2$$

$$\sigma_{NH_3}(16amu, 70eV) = 1,23 \cdot 10^{-16} cm^2$$

$$\sigma_{NH_3}(17amu, 70eV) = 1,33 \cdot 10^{-16} cm^2$$

<sup>4</sup>Die zugehörigen Messdaten befinden sich im Anhang Kapitel 7, Seite 48, Tabelle 7.2

<sup>5</sup>Die zugehörigen Messdaten befinden sich im Anhang Kapitel 7, Seite 49, Tabelle 7.3

Aus den Signalen für 15amu, 16amu und 17amu ergibt sich die Teilchendichte abhängig vom Mischungsverhältnis:

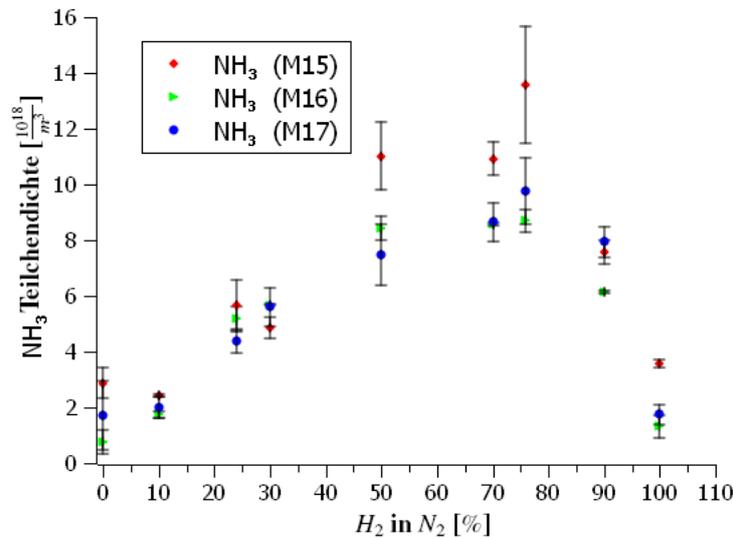


Abbildung 2.4: Teilchendichte gegen Mischungsverhältnis

Die drei ausgewerteten Massen ergeben nahezu die gleiche Teilchendichte. Die höchste Teilchendichte von  $NH_3$  kann bei einer Mischung<sup>6</sup> von  $H_2$  zu  $N_2$  zu ungefähr 3:1 bestimmt werden.

### 2.2.3 Druck- und Leistungsvariation

Für die genaue Untersuchung der Ammoniaksynthese werden bei der im ersten Versuchsteil bestimmten "idealen" Mischung von Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1:3 weitere Messungen vorgenommen. Es werden Druck- und Leistungsvariationen durchgeführt, wobei  $N_2$  und  $H_2$  mit einem Fluss von 2, 25sccm bzw. 7, 25sccm zugeführt werden.

Die Auswertung und Bestimmung der Teilchendichte erfolgen analog zur ersten Messung. Es werden die Signale bei 16amu und 17amu untersucht. Das Signal bei 15amu ist zu verrauscht, um verlässliche Werte berechnen zu können.

Die Untersuchung der Druckabhängigkeit<sup>7</sup> wird zwischen 3Pa und 9Pa bei konstanter Leistung von 200W durchgeführt. Die Leistungsvariation<sup>8</sup> erfolgt zwischen 20W und 400W. Der Druck wird bei allen Messungen auf 3Pa eingestellt.

<sup>6</sup>Der Verlauf der Teilchendichte ist analog zu dem aus der Veröffentlichung von: P. Vankan, T. Rutten, S. Mazouffre, D. C. Schram und R. Engeln. *Absolute density measurements of ammonia produced via plasma-activated catalysis*. Applied Physics Letters. Volume 81, Number 3. 15. Juli 2002.

<sup>7</sup>Die zugehörigen Messdaten befinden sich im Anhang Kapitel 7, Seite 49, Tabelle 7.4

<sup>8</sup>Die zugehörigen Messdaten befinden sich im Anhang Kapitel 7, Seite 49, Tabelle 7.5

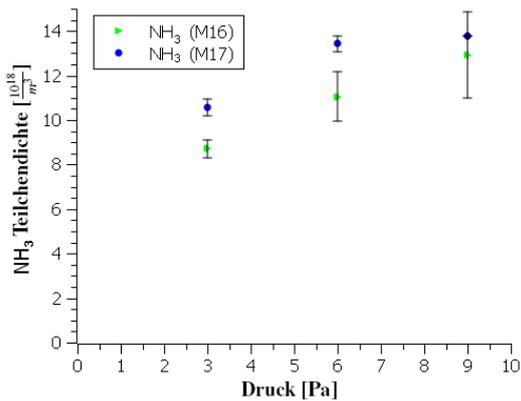


Abbildung 2.5: Teilchendichte unter Druckvariation

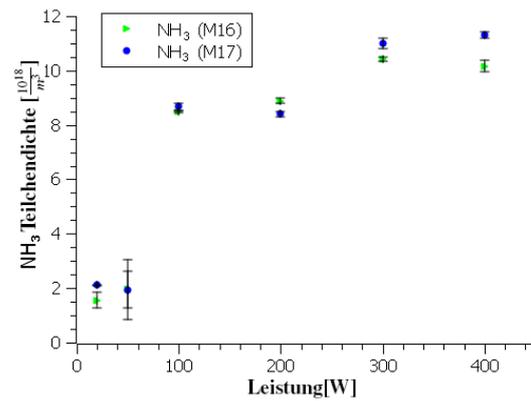


Abbildung 2.6: Teilchendichte unter Leistungsvariation

Die Teilchendichte von Ammoniak in Abhängigkeit vom Druck zeigt, dass die Teilchendichte mit höherem Druck steigt.

Auch bei steigender Leistung erhöht sich die Ammoniakdichte. Zwischen einer Leistung von 50W und einer Leistung von 100W ist ein besonders starker Anstieg zu verzeichnen. In diesem Bereich befindet sich der Übergang vom kapazitiven Mode zum induktiven Mode. Nach dem Übergang steigt die Dichte leicht weiter an. Erwartet wird, dass die  $NH_3$ -Dichte bei noch höheren Leistungen wieder sinkt, da sich durch hohe Elektronenenergien der Reaktionsablauf umkehrt.

## 2.2.4 Radikalmessung

Wie in Abschnitt 2.1.3, Seite 8 erklärt, überlagern sich Signale der Radikale (N, NH,  $NH_2$ ) mit Signalen der Fragmentierung von  $NH_3$ , wenn mit die Ionisationsenergie  $E_{el} = 70\text{eV}$  beträgt. Für 14amu ( $N^+$ ), 15amu ( $NH^+$ ), 16amu ( $NH_2^+$ ) erfolgen die Radikalmessungen. Es soll der Signalanteil, der von  $NH_3$  stammt, mit Signalen aus anderen Reaktionen verglichen werden. Die Messung für 15amu und 16amu werden bei einer Ionisationsenergie von 14,7eV durchgeführt, bei 14amu wird mit 20eV ionisiert. Den Wirkungsquerschnitt für die Ionisationsenergie von 14,7eV ist in keiner Tabelle angegeben und muss daher extrapoliert werden. Der Zusammenhang zwischen Wirkungsquerschnitt und Ionisationsenergie ist in erster Näherung linear. Die bekannten Wirkungsquerschnitte und Ionisationsenergien können durch die Geradengleichung

$$\sigma_{CH_4}(IE) = (0,13 \pm 1,13 \cdot 10^{-20}) \cdot 10^{-16} \cdot IE \frac{cm^2}{eV} - (1,76 \pm 0,20 \cdot 10^{-20}) \cdot 10^{-16} cm^2 \quad (2.7)$$

beschrieben werden. Daraus ergibt sich der Wirkungsquerschnitt bei 14,7 eV zu  $(0,135 \pm 1,99 \cdot 10^{-19}) \cdot 10^{-16} cm^2$ .

Bei 14amu ergibt sich das folgende Diagramm zur Teilchendichte:

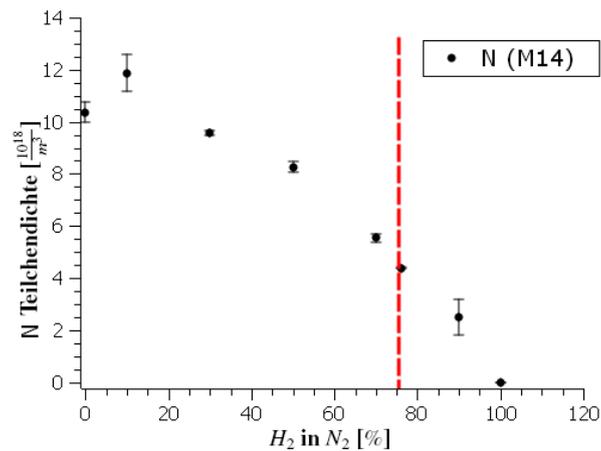


Abbildung 2.7: Radikaldichte von N für unterschiedliche Mischungsverhältnisse

Erwartungsgemäß nimmt die Teilchendichte mit sinkendem Stickstoffanteil ab. Es ist zu erkennen, dass bei der "idealen" Mischung die Teilchendichte von  $N$  ungefähr  $4,2 \cdot 10^{18} m^{-3}$  beträgt. Das Ammoniaksignal bei 14amu ist mit einem hohen Anteil an Radikalen gekoppelt. Das gemessene Radikal stammt aus dissoziiertem  $N_2$ .

Das Signal von 16amu (siehe Abbildung 2.8) liegt bei maximal 40 Ion counts. Es ist wesentlich geringer als die Signale der vorherigen Messungen. Diese Lagen bei 1.000-10.000 Ion counts. Bei 15amu liegt der gleiche Sachverhalt vor. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Beiträge der Radikalen von 15amu und 16amu zum Ammoniaksignal klein sind und nicht berücksichtigt werden müssen. Die Teilchendichte wird wie bei der vorherigen Messung

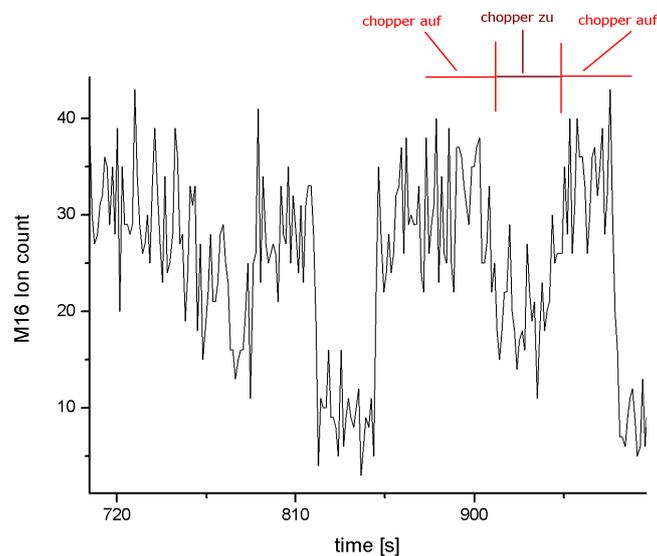
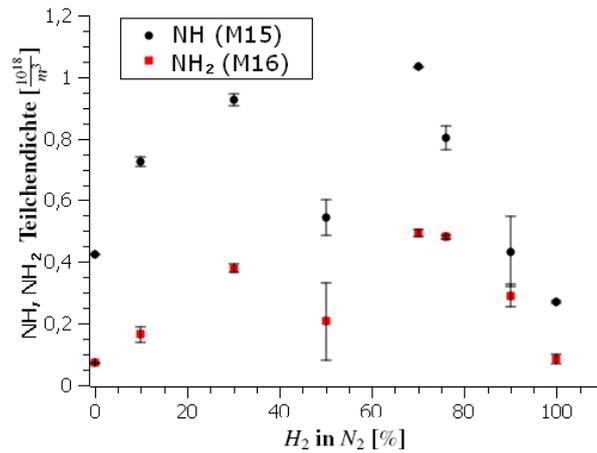


Abbildung 2.8: Ausschnitt aus dem Massenspektrum bei 16amu

Abbildung 2.9: Radikaldichte für NH und NH<sub>2</sub>

bestimmt. Es ist zu erkennen, dass die Dichten von NH und NH<sub>2</sub> im Vergleich zur bestimmten NH<sub>3</sub>-Dichte bei allen Mischungsverhältnissen vernachlässigbar gering sind.

Die Bestimmung der Teilchendichte von Ammoniak wird jedoch nicht beeinflusst, da die Teilchendichte aus den Signalen bei 15amu, 16amu, 17amu ermittelt worden ist. Es konnte gezeigt werden, dass hier keine großen Teilchendichte der Radikale vorliegen.

### 2.2.5 Effektivität der Ammoniaksynthese

Für die Mischung aus 76% H<sub>2</sub> und 24% N<sub>2</sub> wird die Effektivität der Umwandlung in Ammoniak berechnet.

Bei einem Druck von 3Pa, einem Fluss von 5sccm Argon, 7, 25sccm Wasserstoff und 2, 25sccm Stickstoff ergibt sich der Partialdruck von H<sub>2</sub> zu 1, 5Pa und der von N<sub>2</sub> zu 0, 47Pa. Aus dem idealen Gasgesetz errechnet sich die Teilchendichte für H<sub>2</sub> zu  $n_{H_2} = 3, 66 \cdot 10^{20} m^{-3}$  und die für N<sub>2</sub> zu  $n_{N_2} = 1, 14 \cdot 10^{20} m^{-3}$ .

Ammoniak entsteht durch die Reaktion:



Unter der Annahme, dass der gesamte Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak reagieren, so müsste sich eine Teilchendichte von  $n_{NH_3} = 2, 28 \cdot 10^{20} m^{-3}$  ergeben. Es wurde eine Teilchendichte von  $n_{NH_3} = 9 \cdot 10^{18} m^{-3}$  gemessen. Daraus erhält man eine Effektivität der Ammoniaksynthese von 4%.

## 2.3 Fazit

Die Massenspektrometrie zeigt, dass bei einer Mischung aus Wasserstoff und Stickstoff von 3:1 die Ammoniakausbeute am größten ist. Anhand der gemessenen Teilchendichten bei verschiedenen Leistungen lässt sich sagen, dass die Ammoniakdichte beim Übergang vom kapazitiven Mode in den induktiven Mode stark ansteigt. Daher ist dort die Ammoniaksynthese im

Verhältnis zur eingekoppelten Leistung am effektivsten. Der Grund für den Sprung wird im folgenden mit Hilfe der optische Emissionsspektroskopie erklärt.

Ebenfalls kann die Proportionalität zwischen Teilchendichte und Druck gezeigt werden.

Bei der "idealen" Mischung können 4% der eingelassenen Gase in Ammoniak umgewandelt werden.

## 3 Absorptionsspektroskopie

Mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie kann die Teilchendichte eines Moleküls in einem Plasma direkt bestimmt werden. Daraus kann der Einfluss von Druck- oder Leistungsänderung auf die Teilchendichte abgeklärt werden.

### 3.1 Grundlagen

#### 3.1.1 Diodenlaser

Der verwendete Diodenlaser besteht aus einem in Durchlassrichtung geschalteten pn-Übergang. Durch elektrisches Pumpen wird ein Überschuss an Elektronen im Leitungsband gegenüber dem Valenzband aufgebaut. Die Elektronen aus dem energetisch höheren Zustand können aufgrund der Dotierung der Diode in das Valenzband fallen. Es wird Licht mit einer Wellenlänge, die proportional zum Bandabstand ist, emittiert.

Die Wellenlänge kann über den Injektionsstrom variiert werden, d.h. bei Anlegen verschiedener Stromstärken (Stromrampe) und konstanter Betriebstemperatur ist ein Durchstimmen des Lasers möglich.

Der Nachteil eines Diodenlasers besteht darin, dass die austretende Strahlung divergent ist und durch ein optisches System fokussiert werden muss. Der Grund hierfür liegt in der kleinen Abmessung (einige mm) des Diodenlasers. Die Austrittsfläche des pn-Übergangs stellt für die Photonen einen Spalt in der Größenordnung der emittierten Wellenlänge dar, divergente Strahlung ist das Ergebnis.

Der Resonator der Laserdiode wird durch die reflektierende Außenkante gebildet. Ein solcher Resonator lässt mehrere Moden zu, man erhält einen multi-mode-Laser. Die verwendete Laserdiode ist eine "distributed feedback" Diode, deren periodische Struktur zur Interferenz führt und daher zusätzlich wellenlängensensitiv wirkt.

#### 3.1.2 Verbreiterungsmechanismen

Bei der Aufnahme von Absorptionslinien erscheinen diese nicht scharf, sondern weisen eine endliche Breite auf. Drei Mechanismen der Linienverbreiterung sind in diesem Versuch zu beachten.

**Natürliche Linienverbreiterung** : Die Zeitspanne, in der sich ein Molekül im angeregten Zustand befindet, ist endlich. Die Heisenbergsche Unschärferelation gibt an, dass bei einer endlichen Zeitspanne eine Energieunschärfe vorliegt. Daher ist die Frequenz beim Übergang zwischen zwei Energieniveaus nicht monochromatisch. Dieser Verbreiterungsmechanismus kann durch das sogenannte Lorentzprofil beschrieben werden.

**Stoßverbreiterung** : Stoßen Moleküle im Gas untereinander, führt dies zu einer Verringerung der Lebensdauer im angeregten Zustand. Eine Vergrößerung des emittierten Frequenzintervalls ist die Folge. Zu unterscheiden sind die Eigen- und Fremdverbreiterung. Wie aus den Namen ersichtlich, stoßen im ersten Fall Moleküle einer Spezies und im zweiten Fall Moleküle unterschiedlicher Spezies. Die Halbwertsbreite ist proportional zum Druck.

Dieser Verbreiterungsmechanismus führt ebenfalls zu einem Lorentzprofil.

**Dopplerverbreiterung** : Bewegen sich Moleküle im Gas, so tritt aufgrund des Dopplereffekts eine Wellenlängenverschiebung des absorbierten Lichts auf. Da im thermodynamischen Gleichgewicht eine maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung vorliegt, ergibt sich für diesen Verbreiterungsmechanismus ein Gaußprofil. Die Halbwertsbreite ist proportional zur Temperatur.

Der Vergleich von normiertem Lorentz- und Gaußprofil gleicher Halbwertsbreite liefert graphisch:

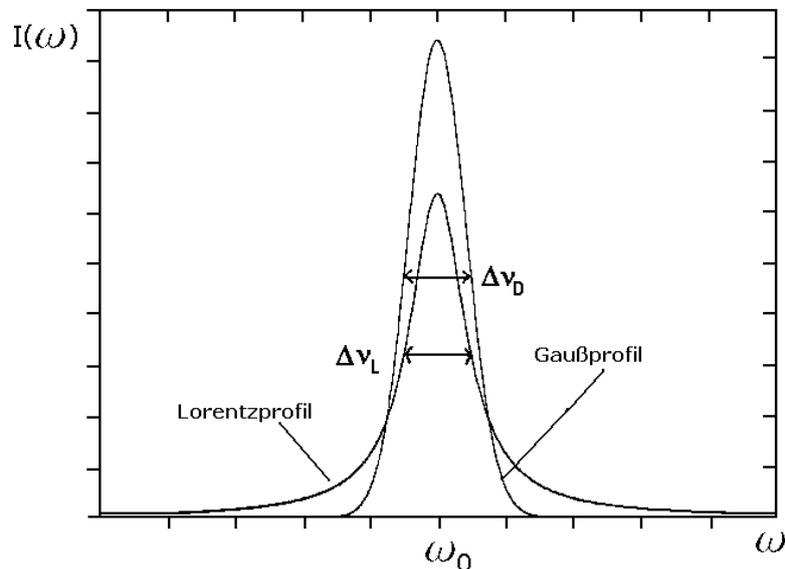


Abbildung 3.1: Vergleich der Linienprofile

Beim Gaußprofil fällt die Intensität wesentlich schneller ab, als beim Lorentzprofil. Die maximale Intensität ist beim Gaußprofil wesentlich höher als beim Lorentzprofil. Allerdings kann man aus den Linienflügeln mehr Informationen über das Lorentzprofil erhalten.

**Voigtprofil** : Das sogenannte Voigtprofil ergibt sich aus der Faltung einer Gaußkurve mit einer Lorentzkurve. Da die Halbwertsbreite des Gaußprofils proportional zur Temperatur ist und das Lorentzprofil linear mit dem Druck steigt, ist für  $p < 10 \text{ mbar}$  das Linienprofil gaußförmig, für  $p > 50 \text{ mbar}$  ergibt sich die Lorentzform. Somit kann das Verhalten der Absorptionslinien bei verschiedenen Drücken erklärt werden.

### 3.1.3 Beer-Lambertsche Gesetz

Durchquert Licht Materie, so nimmt die Intensität nach dem Beer-Lambertschen Gesetz ab:

$$I(\nu) = I_0 \cdot e^{-\alpha(\nu) L n} \quad (3.1)$$

$\alpha(\nu)$ : Absorptionskoeffizient, abhängig von der Linienstärke  $S$  mit  $\alpha(\nu) = S g(\nu)$

$I_0$ : Anfangsintensität

$L$ : Weglänge im Medium

$n$ : liniengemittelte Dichte der absorbierenden Spezies

### 3.1.4 Direkte Spektroskopie

Direkte Spektroskopie wird angewendet, wenn die Breite der Laseremission viel kleiner als die Breite der beobachteten Linien ist. Da dies bei den verwendeten Diodenlasern der Fall ist, kann der linearisierte Ausdruck des Beer-Lambertschen Gesetzes benutzt werden.

$$I(\tilde{\nu}) \approx I_0 [1 - S g(\tilde{\nu}) L n] \quad (3.2)$$

Damit ist das Absorptionsprofil definiert durch:

$$A(\tilde{\nu}) = \frac{I_0 - I(\tilde{\nu})}{I_0} \quad (3.3)$$

Das Verhalten der Absorption und der Halbwertsbreite mit dem Druck ist den Abbildungen 3.2 und 3.3 zu entnehmen.

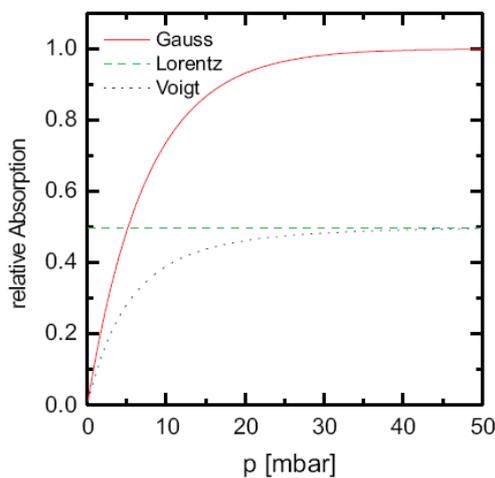


Abbildung 3.2: Verhalten der Absorption gegen Druck

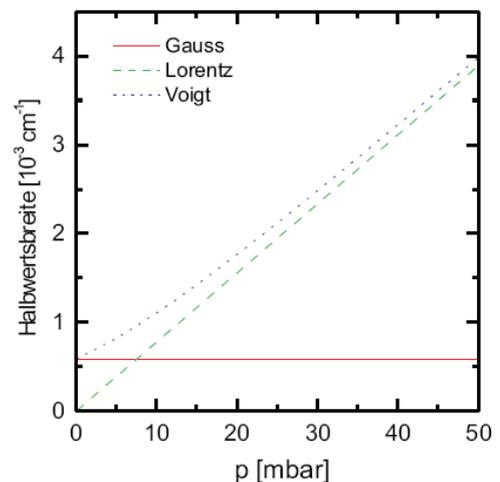


Abbildung 3.3: Verhalten der Halbwertsbreite gegen Druck

Die direkte Spektroskopie wird unter Anlegen einer Stromrampe umgesetzt. Sie ermöglicht das Durchfahren mehrerer Wellenlänge am Diodenlaser in dem zu untersuchenden Wellenlängenbereich.

## 3.2 Versuchsbeschreibung

Die Absorptionsspektroskopie wird an einer Plasmakammer mit kapazitiver Entladung bei konstantem Gasvolumen durchgeführt.

Das vom Diodenlaser emittierte Licht wird über ein Spiegelsystem in den Plasmareaktor geführt. In der Plasmakammer befinden sich zwei sphärische Spiegel, die den eintretenden Laserstrahl versetzt reflektieren, sodass dieser die Kammer mehrfach durchläuft, bevor er wieder austritt. Schematisch ist dies in Abbildung 3.5 dargestellt. Anschließend trifft der Strahl auf einen Detektor, siehe Abbildung 3.4.

Der Druck im Plasmareaktor kann über ein Vakuumpumpensystem geregelt werden. Es ist ebenfalls möglich den Gasfluss in den Reaktor zu regeln.

Da der Detektor nur Intensitätsänderungen messen kann, muss mit einem Chopper das Licht optisch zerhackt werden. Das detektierte Signal kann über das Oszilloskop beobachtet werden. Mit dem Programm "Labview" wird am PC die Absorptionslinie aufgenommen.

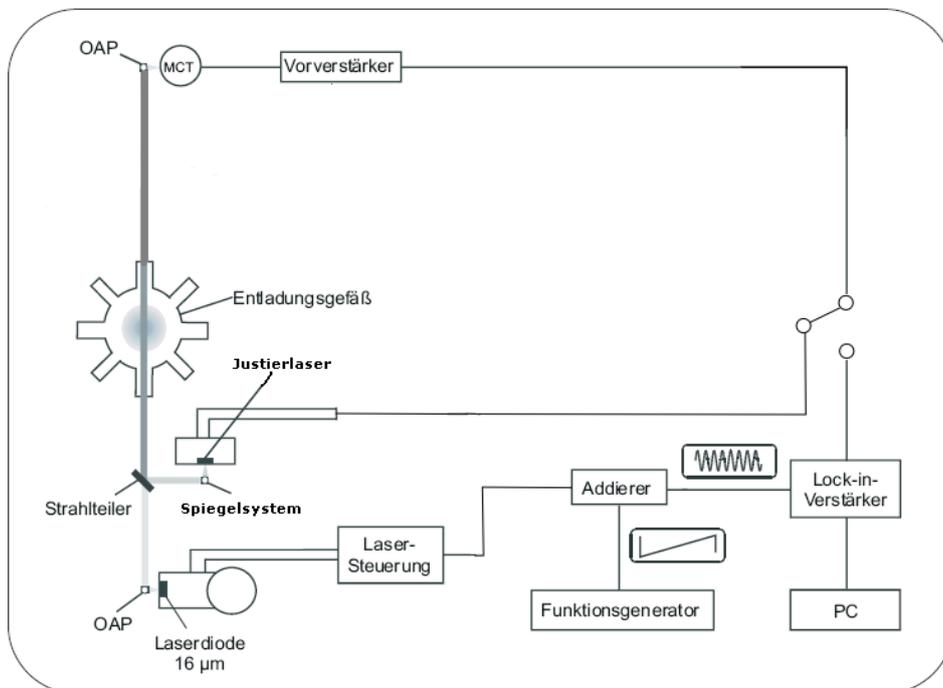


Abbildung 3.4: Versuchsaufbau

Der abgebildete Versuchsaufbau beinhaltet einen Addierer, der eine modulierte Messung ermöglicht. Er wird für den Versuch nicht verwendet, da nur mit direkter Spektroskopie gemessen wird.

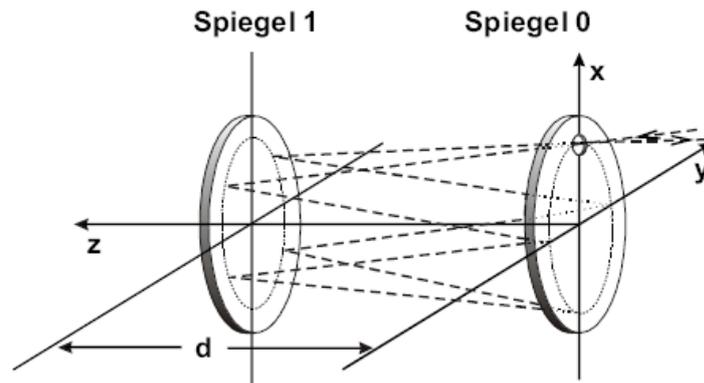


Abbildung 3.5: Sphärische Spiegel in der Plasmakammer

### 3.3 Messung und Ergebnisse

Zunächst sollte die Untersuchung einer ausgewählten Absorptionslinie von Ammoniak durchgeführt werden. Die Inbetriebnahme des dafür nötigen Lasers war jedoch nicht möglich, sodass Ammoniak nicht untersucht werden konnte. Als Ersatz wurden Messungen mit Methan bzw. mit Methan-Luft-Mischungen vorgenommen, um aus dem Absorptionsverhalten Rückschlüsse auf ein Ammoniakplasma zu ziehen.

#### 3.3.1 Justierung

Der verwendete Diodenlaser emittiert Licht im infraroten Bereich, so dass die Zuhilfenahme eines Justierlasers nötig war. Der Justierlaser wird über ein Spiegelsystem in die Plasmakammer geleitet. Ziel ist den Diodenlaser kollinear zum Justierlaser einzustellen, sodass dieser ebenfalls in die Plasmakammer trifft. Über leichte Veränderungen der Spiegelstellung kann der Strahlengang geändert werden, durch Messungen mit dem Detektor wird die Kollinearität überprüft. Nach jeder Reflexion der beiden Laserstrahlen muss die Kollinearität erneut überprüft werden.

#### 3.3.2 Inbetriebnahme des FCC-780-Lasers

Für die Untersuchung von Ammoniak wurden die Absorptionslinien bei  $796,13\text{cm}^{-1}$  und bei  $853,76\text{cm}^{-1}$  ausgewählt (siehe Abbildung 3.7). Die beobachtbare relative Absorption der Linien wurde mit Hilfe des Beer-Lambertschen-Gesetzes (Gleichung 3.1) und mit dem Absorptionsprofil (Gleichung 3.3) zu  $A = 0,24\%$  bis  $0,98\%$  (für  $796,13\text{cm}^{-1}$ ) bzw.  $A = 0,83\%$  bis  $3,29\%$  (für  $853,76\text{cm}^{-1}$ ) bestimmt.

Diese weisen eine Absorption von mindestens  $0,5\%$  auf, die für den Detektor minimal notwendig ist. Außerdem besitzen die ausgewählten Absorptionslinien für die Messung ausschließlich benachbarte Linien mit einer geringen Linienstärke. Daher können Überlagerungseffekte mit benachbarten Linien ausgeschlossen werden.

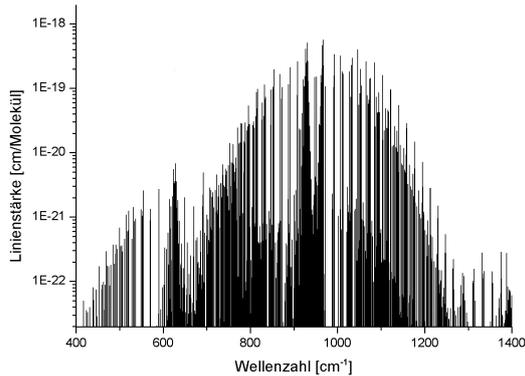


Abbildung 3.6: Absorptionsspektrum von  $NH_3$  zwischen  $400$  und  $1400\text{cm}^{-1}$

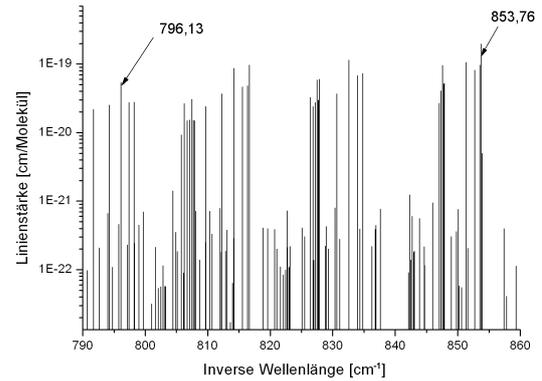


Abbildung 3.7:  $NH_3$ -Spektrum von  $790$  bis  $860\text{cm}^{-1}$

Für die Beobachtung der Linie bei  $796,13\text{cm}^{-1}$  wurde der vorhandene Laser FCC-780 der Firma Laser Components GmbH ausgewählt, der laut Modenkarte bei einer Betriebstemperatur zwischen  $33\text{K}$  und  $47\text{K}$  Infrarotlicht im Bereich von  $751\text{cm}^{-1}$  bis  $781\text{cm}^{-1}$  emittiert. Bei einer Temperatur von ca.  $53\text{K}$  sollte die gewünschte Wellenzahl von  $796,13\text{cm}^{-1}$  erreicht werden. Um den Diodenlaser FCC-780 in Betrieb zu nehmen, muss dieser zunächst gekühlt werden. Für den Laserbetrieb ist eine Temperaturobergrenze von  $57\text{K}$  gegeben. Die Kühlung wird über einen Kompressor gesteuert, der eine Sterling-Maschine antreibt. Während der Kühlung wird eine Kühlkurve aufgenommen, um das zeitliche Verhalten der Kühlung zu kennen. Aus den Messwerten ergibt sich folgende Kühlkurve<sup>1</sup>:

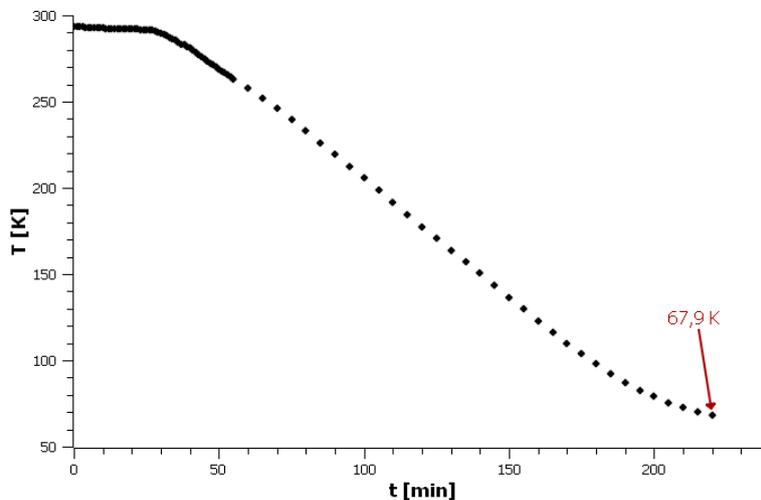


Abbildung 3.8: Kühlkurve des FCC-780-Lasers

Schon während der Kühlung stellte sich heraus, dass die Temperaturschritte pro fünf Minuten deutlich kleiner ausfielen als bei vorherigen Messungen. Insgesamt dauerte die Kühlung von

<sup>1</sup>Die Messdaten befinden sich im Anhang Kapitel 7, Seite 51, Tabelle 7.7

293K auf 68K drei dreiviertel Stunden. Dies entspricht fast der doppelten Zeit vorhergegangener Kühlungen.

Des Weiteren war es nicht möglich eine Temperatur unter 55K zu erreichen. Wurde ein Strom an den Diodenlaser angeschlossen, so erhöhte sich die Temperatur auf 57K und der Laser musste ausgeschaltet werden.

Auch nach mehreren Versuchen gelang es nicht, den Laser auf Arbeitstemperatur zu bringen, daher musste die Messung mit dem FCC-780-Laser abgebrochen werden. Eine Messung mit einem anderen Laser kam nicht in Frage, da der Aufwand zu groß bzw. in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht realisierbar war. Die Messung an Ammoniak konnte daher nicht durchgeführt werden.

### 3.3.3 Messung der Absorption an Methan

Alternativ wurde der Versuch auf die Untersuchung von Methan umgestellt. Es wird die Absorption, sowie die Halbwertsbreite einer Absorptionslinie des Gases bei konstantem Volumen für unterschiedliche Drücke untersucht. Daraus kann die Teilchendichte bestimmt werden.

Die Justierung erfolgt wie vorher beschrieben. Als Laserdiode wird die DFB-Diode der Firma Laser Components verwendet. Die Diode emittiert Licht mit einer Wellenzahl zwischen  $6059\text{cm}^{-1}$  ( $1,650\mu\text{m}$ ) bei  $T = 40^\circ\text{C}$  und  $6078\text{cm}^{-1}$  ( $1,645\mu\text{m}$ ) bei  $T = 10^\circ\text{C}$ . Der Schwellstrom der Diode liegt zwischen 19mA und 36mA. Der maximal anlegbare Strom beträgt 100mA.

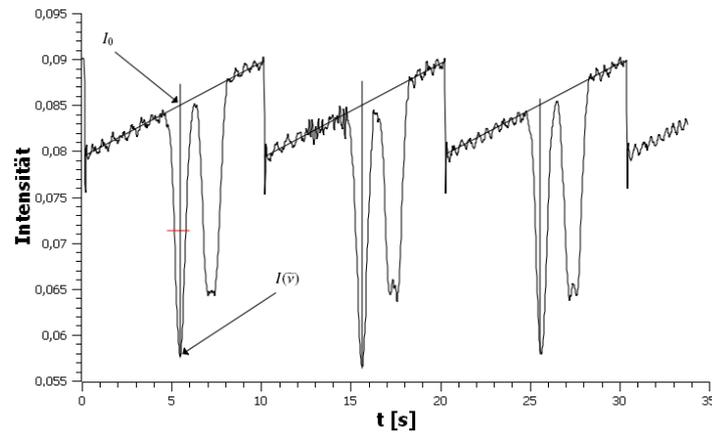
Die zur Untersuchung ausgewählte Methanlinie besitzt eine Wellenzahl von  $6067,1570\text{cm}^{-1}$ . Die Betriebstemperatur der Diode muss für die Untersuchung dieser Absorptionslinien bei  $33,9^\circ\text{C}$  liegen.

Der im Strahlengang installierte Chopper läuft mit einer Frequenz von 150 Umdrehungen pro Minute. Die angelegte Stromrampe beträgt 100mHz mit einer Amplitude von 1,1mV, der Offset wird auf 0 geregelt. Die Stromstärke variiert zwischen 66mA und 68mA. Der Druck in der Plasmakammer wird von 233Pa in 10Pa-Schritten auf 4Pa reduziert.

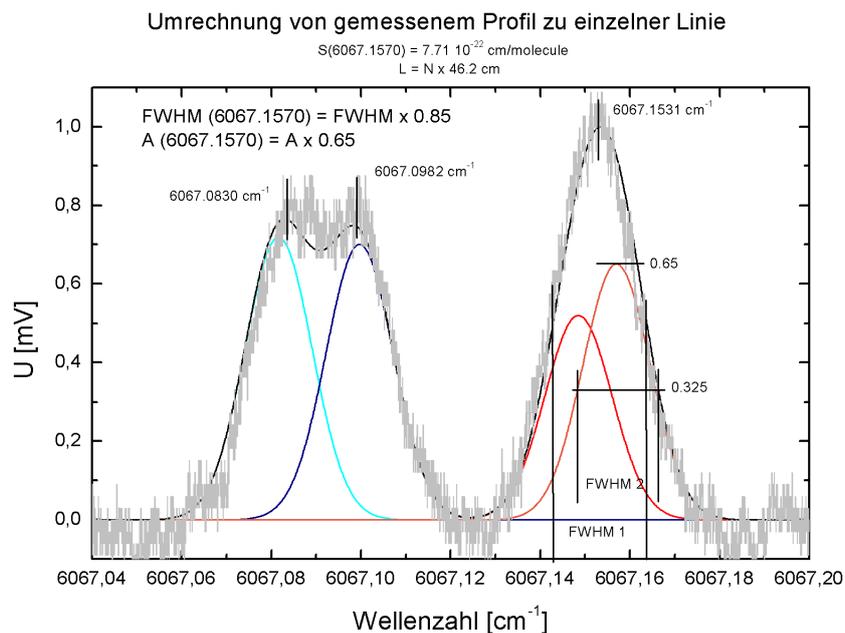
Die Absorptionsspektren werden mit dem PC aufgenommen. Dieser gibt die Intensität abhängig von den aufgenommenen Punkten aus. Mit der bekannten Stromrampe von 100mHz, kann die Punktachse in eine Zeitachse umgerechnet werden. Dies ist bei allen Graphen durchgeführt worden.

Das ankommende Signal wird zusätzlich durch einen Lock-In Verstärker verstärkt.

Aus den aufgenommen Graphen können die Absorption berechnet und damit die Halbwertsbreiten bestimmt werden. Wie beispielhaft in Abbildung 3.9 gezeigt, wird durch das Minimum der ersten Absorptionslinie eine Senkrechte gezogen, welche im minimalen Punkt der Absorptionslinie den Wert  $I(\nu)$  festlegt. Der Schnittpunkt mit der Geraden, die durch die emittierte Grundintensität des Diodenlasers festgelegt wird, ergibt den gesuchten Intensitätswert  $I_0$ . Um einen genaueren Wert zu erhalten, wird die gleiche Absorptionslinie dreimal ausgemessen und Mittelwert und Standardabweichung bestimmt.

Abbildung 3.9: Bestimmung von  $I(\nu)$ ,  $I_0$  und der Halbwertsbreite

Mit Hilfe von Gleichung 3.3 kann die Absorption bestimmt werden. Der ausgemessene Peak besteht aus zwei unterschiedlichen Absorptionslinien (Abbildung 3.10). Diese liegen so nahe beieinander, dass sie nicht einzeln aufgelöst werden können und sich deren Intensitäten addieren. Um nur die Absorptionslinie der Wellenzahl  $6067,1570 \text{ cm}^{-1}$  zu betrachten, muss die gemessene Absorption mit dem Faktor 0,65 multipliziert werden. Damit erhält man die relative Absorption bezogen auf den interessierenden Peak.

Abbildung 3.10: Absorptionslinien von Methan bei  $6067 \text{ cm}^{-1}$

Es ergibt sich der folgende Zusammenhang zwischen Absorption und Druck<sup>2</sup>:

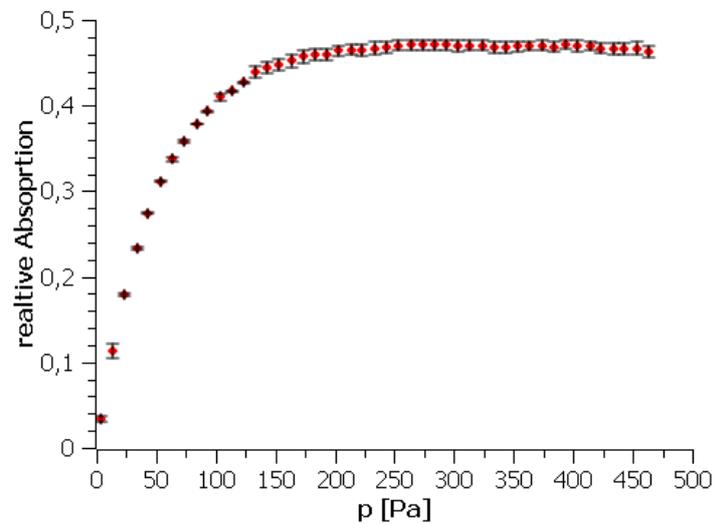


Abbildung 3.11: Relative Absorption in Abhängigkeit vom Druck

Man erkennt, dass sich die relative Absorption proportional zum Druck erhöht und bei ungefähr 150Pa in Sättigung geht.

Die Halbwertsbreite verhält sich den Erwartungen annähernd linear. Sie ist in Abbildung 3.12 dargestellt<sup>3</sup>.

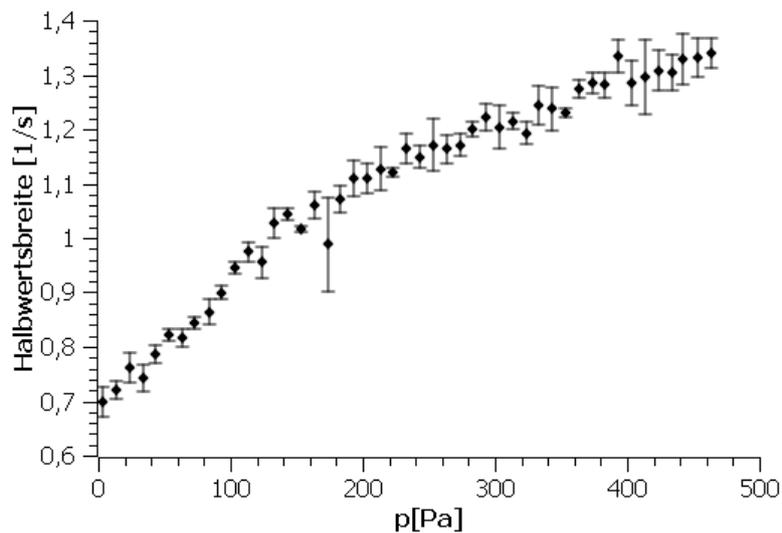


Abbildung 3.12: Halbwertsbreite in Abhängigkeit vom Druck

<sup>2</sup>Die Messdaten befinden sich im Anhang Kapitel 7, Seite 52, Tabelle 7.8

<sup>3</sup>Die Messdaten befinden sich im Anhang Kapitel 7, Seite 53, Tabelle 7.9

Absorption und Halbwertsbreite weisen die vorausgesagten Charakteristika auf. Dies zeigt, dass zunächst der Verbreiterungsmechanismus durch die Dopplerverbreiterung charakterisiert wird. Ab einem Druck von 150 Pa wird das Absorptionsprofil durch die druckabhängige Stoßverbreiterung geprägt. Die Halbwertsbreite steigt ausschließlich linear.

### 3.3.4 Bestimmung der Teilchendichte von Methan

Darüber hinaus soll auf die Teilchendichte der  $CH_4$ -Moleküle im Plasma geschlossen werden. Die Eichmessung wird an Methan-Gas vorgenommen. Das allgemeine Gasgesetz stellt den Zusammenhang zwischen Druck und Teilchendichte direkt dar. Sind alle notwendigen Parameter bekannt, kann die Teilchendichte errechnet werden:

$$n = \frac{p}{k \cdot T} \quad (3.4)$$

Die Bestimmung der Teilchendichte erfolgt grafisch durch Verschiebung der Geraden  $I_0$  der Absorptionslinie auf die x-Achse. Durch Integration über die Kurve wird die Fläche unterhalb der x-Achse bestimmt. Der Vergleich der beiden Flächen (Fläche der Eichmessung und Fläche der Messung am Plasma) liefert die Teilchendichte.

Zunächst wird  $CH_4$  in die Plasmakammer eingelassen. Es kann ein Druck von  $p = 97,5 \text{ Pa}$  am Druckmessgerät abgelesen und daraus die Teilchendichte zu  $n = 2,385 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$  bestimmt werden.

In Abbildung 3.13 ist das Verhalten der Teilchendichte unter Leistungsvariation dargestellt<sup>4</sup>.

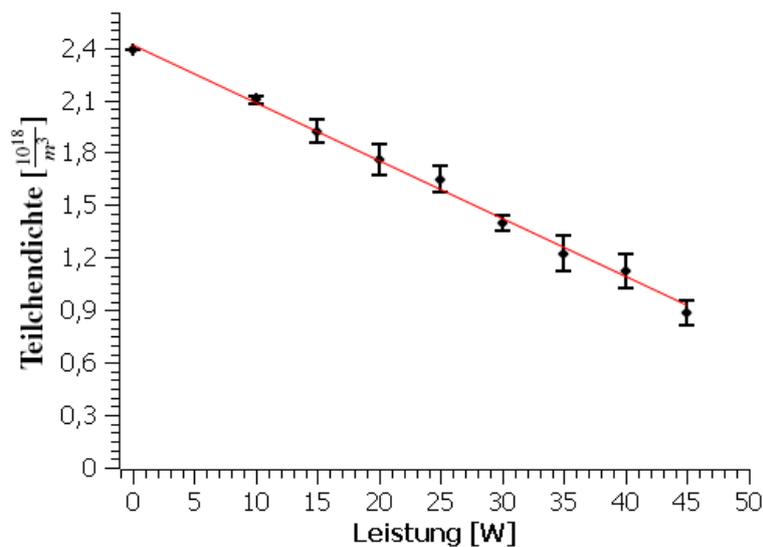


Abbildung 3.13: Teilchendichte von Methan gegen den Druck

Die rot eingezeichnete Gerade in Abbildung 3.13 ist ein linearer Fit. Die Messpunkte weichen nur geringfügig von der Geraden ab und liegen innerhalb der Fehlerbalken.

<sup>4</sup>Die Messdaten befinden sich im Anhang Kapitel 7, Seite 53, Tabelle 7.10

Der Abfall der Teilchendichte zeigt, dass mit steigender Leistung zunehmend die  $C - H$ -Bindungen gespalten werden und sie in Radikale übergehen. Kettenreaktionen der Radikale sind möglich.

Die weiteren Messungen der Methan-Luft-Mischung ergeben keine neuen Erkenntnisse. Sie werden bei gleichem Druck mit konstanter Gasmenge, also ungefähr mit gleicher Teilchenzahl, durchgeführt. Allerdings liegt in der Mischung eine geringere Teilchendichte von Methan vor, da in der Luft-Methan-Mischung weniger Methanmoleküle vorhanden sind. Der Verlauf der Teilchendichte bei steigender Leistung entspricht dem Verlauf der Methanmessung, wie zuvor beschrieben.

### 3.3.5 Erwartetes Verhalten der Teilchendichte von $N_2$ , $H_2$ und $NH_3$

Aus dem Verhalten der Teilchendichte für  $CH_4$  sind Rückschlüsse auf die Ammoniakbildung in einem  $H_2/N_2$ -Plasma möglich. Die Teilchendichte von Methan nimmt mit zunehmender Leistung ab. Mit höherer Leistung werden Bindungen gespalten, dadurch können neue Moleküle entstehen. In Abbildung 3.14 ist schematisch aufgezeichnet, wie der Verlauf der Teilchendichte von  $N_2$ ,  $H_2$  und  $NH_3$  bei steigender Leistung aussehen könnte.

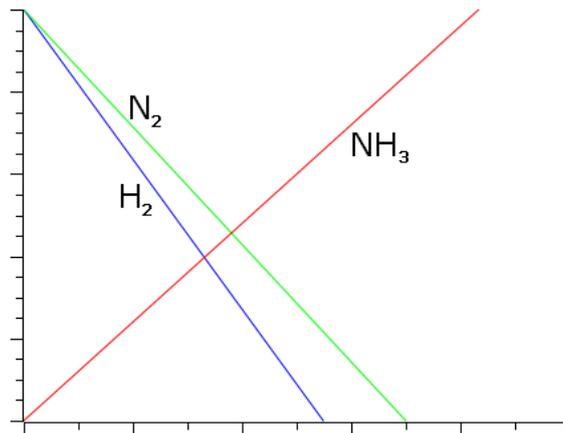


Abbildung 3.14: Erwartetes Verhalten der Teilchendichte von  $H_2$ ,  $N_2$  und  $NH_3$  gegenüber Leistungsvariation

Hintergrund für diese Überlegungen ist die Tatsache, dass Wasserstoff und Stickstoff erst in atomarer Form vorliegen müssen, bevor sich Ammoniakbindungen ausbilden können. Die Teilchendichte von  $NH_3$  steigt bei sinkender Teilchendichte von  $H_2$  und  $N_2$ . Dieser Prozess lässt sich nicht bis zu beliebig hohen Leistungen fortsetzen, denn dann setzen Rückreaktionen ein. Die Teilchendichte dieses Moleküls würde wieder sinken.

### 3.4 Fazit

Mit dem durchgeführten Versuch kann zur Ammoniaksynthese direkt keine Aussage getroffen werden. Wie schon im vorherigen Kapitel beschrieben, wird eine ähnliche Druckabhängigkeit der Absorption von Ammoniak wie bei Methan erwartet.

Aus dem Vergleich mit Methan wird vermutet, dass für die Ammoniaksynthese in einem  $H_2/N_2$ -Plasma eine Leistungsabhängigkeit besteht. Qualitativ kann festgestellt werden, dass mit steigender Leistung zunächst die Teilchendichte von Ammoniak zunimmt, ab einem bestimmten Wert aber wieder abnehmen wird, da die Bindungen gespalten werden.

## 4 Langmuir-Sondenmessung

### 4.1 Versuchsbeschreibung

Eine Langmuir-Sondenmessung in einem Plasma ermöglicht die Aufnahme der Strom- Spannungskennlinie am jeweiligen Messpunkt. Daraus können die Potentialverteilung, Elektronentemperatur und -dichte innerhalb des Plasmas orts aufgelöst bestimmt werden.

In diesem Versuch wird das Verhalten der Elektronendichte und -temperatur für unterschiedliche Mischungsverhältnisse von  $H_2$  und  $N_2$ , sowie für unterschiedliche Leistungseinkopplungen untersucht. Aus der Messung der Elektronentemperatur kann direkt die Energie bestimmt werden, mit welcher die Elektronen potentiell Stöße mit Molekülen ausführen. Als Referenz dient die aufgenommene Kennlinie eines Argon-Plasmas.

#### 4.1.1 Langmuir-Sondenmessung

Die verwendete Langmuir-Sonde besteht aus einem 0,05mm dicken Wolframdraht, der in die Plasmakammer eingeführt wird. Abhängig von dem am Draht anliegenden Potential wird der Strom gemessen und so eine, für das Plasma charakteristische, Strom-Spannungskennlinie aufgenommen. Die Sondenspannung wird immer in Bezug auf das Plasmapotential angegeben.

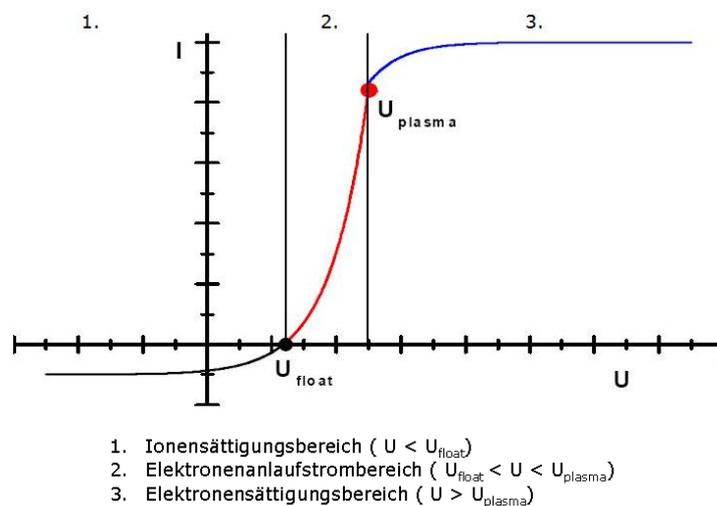


Abbildung 4.1: Strom-Spannungskennlinie

Der typische Verlauf dieser Kennlinie ist in Abbildung 4.1 dargestellt und lässt sich in drei Bereiche unterteilen:

**Ionensättigungsbereich:** Die Sonde ist stark negativ gegenüber dem Plasmapotential vorgespannt, sodass Elektronen von dieser abgestoßen werden. Da nur Ionen auf die Sonde treffen, kann auf diese Weise der Ionenstrom bestimmt werden. Bei Erhöhung der angelegten Spannung sinkt der Ionenstrom während der Elektronenstrom zunimmt. Beim Floatingpotential  $U_{float}$  befinden sich Elektronen- und Ionenstrom im Gleichgewicht und es ist kein Strom messbar. Auf dieses Potential würde sich ein nicht vorgespannter Leiter im Plasma aufladen.

**Elektronenanlaufstrombereich:** Oberhalb des Floatingpotentials ist die Sonde nur schwach negativ vorgespannt und einige Elektronen können diese aufgrund ihrer thermischen Energie erreichen. Der Elektronenstrom steigt exponentiell mit steigender Spannung an. Ab dem Plasmapotential werden Elektronen auf die Sonde beschleunigt. Es lässt sich in guter Näherung aus dem Maximum der ersten bzw. dem Nullpunkt der zweiten Ableitung der Sondenkennlinie bestimmen (siehe Abbildung 4.2).

**Elektronensättigungsbereich:** Ist die an der Sonde angelegte Spannung größer als das Plasmapotential, so werden die Elektronen auf die Sonde beschleunigt. Der exponentielle Anstieg bricht ab, es stellt sich ein konstanter Strom ein.

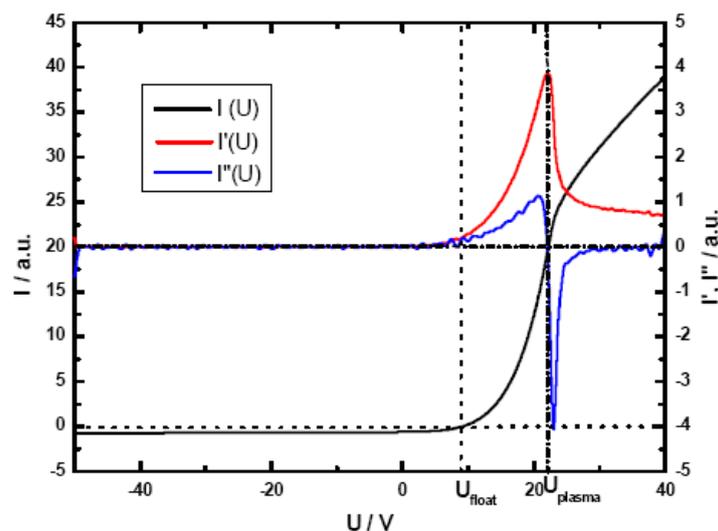


Abbildung 4.2: Sondenkennlinie

Aus dem exponentiellen Anstieg des Elektronenstroms im Elektronenanlaufstrombereich können Elektronentemperatur und -dichte bestimmt werden. Die Elektronen besitzen gemäß der Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEDF) unterschiedliche Energien. Daher können, abhängig von der angelegten Spannung, nur einige Elektronen die Sonde erreichen. Bei isotroper Verteilungsfunktion und konvexer Sonden geometrie gilt:

$$I_{Sonde}(U) = \frac{2\pi e^3}{m_e^2} A_{Sonde} \int_{-U}^{\infty} (u + U) f(v(u)) du \quad (4.1)$$

$U$  : an der Sonde anliegende negative Spannung

$u$  : auf die Elementarladung bezogene kinetische Energie

$f(v)$  : Verteilungsfunktion der Elektronen:  $N_e = \int_0^\infty f(v) d^3v$

$A_{Sonde}$ : Sondenoberfläche

Die EEDF lautet:

$$F(u) du = 4\pi \frac{e^{\frac{3}{2}}}{m_e} \sqrt{u} f(v(u)) \quad (4.2)$$

Nach zweimaliger Differentiation von (4.1) und einsetzen der EEDF ergibt sich:

$$\frac{d^2 I_e}{dU^2} = \frac{e^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{8m_e U}} A_{Sonde} F(U) \quad (4.3)$$

Unter Verwendung der Elektronenenergiewahrscheinlichkeitsfunktion  $F_p(u) = \frac{1}{\sqrt{u}} F(U)$  erhält man:

$$\frac{d^2 I_e}{dU^2} = \frac{e^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{8m_e}} A_{Sonde} F_p(U) \quad (4.4)$$

Da die zweite Ableitung der Sondenkennlinie proportional zur Elektronenenergiewahrscheinlichkeitsfunktion ist, ergibt sich bei einer maxwellschen Verteilungsfunktion eine Gerade. Das Plasmapotential  $U_{Plasma}$  ist durch den Nullpunkt dieser Gerade definiert. Die mittlere Energie der Elektronen berechnet sich aus der Integration über die Energieverteilungsfunktion:

$$\bar{E} = \frac{1}{N_e} \int_0^\infty u F(u) du \quad (4.5)$$

Die Messung mit der Langmuir-Sonde findet im Plasma statt. Daher wird bei jeder Messung die Umgebung der Sonde im Plasma beeinflusst und verändert. Qualitativ lassen sich trotzdem Aussagen über die Plasmaeigenschaften machen.

### 4.1.2 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die mit Hilfe des PCs erzeugte Spannungsrampe (-5V bis +5V) wird durch einen bipolaren Verstärker verstärkt und dann über den Messwiderstand sowie einen Tiefpaß-Filter auf die Sonde gegeben. Der Trennverstärker verstärkt das einkommende Signal und schützt gleichzeitig die Rechnerelektronik vor eventuellen Spannungsspitzen.

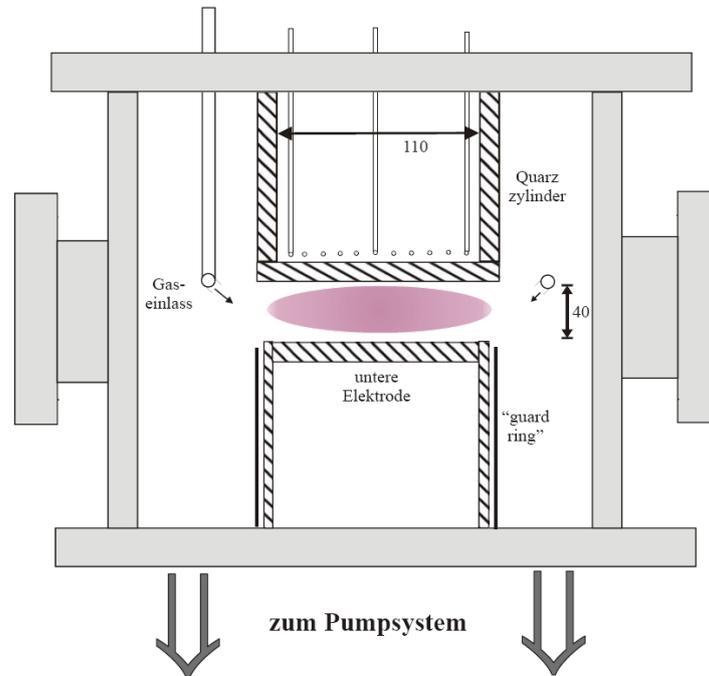


Abbildung 4.3: Versuchsaufbau

Für die Messung wird die Sonde ins Plasmas gefahren und schrittweise herausgezogen. Dabei wird pro Zentimeter eine Messreihe aufgenommen. Pro angelegtem Spannungswert am Sondendraht werden 10 Messungen durchgeführt. Es werden demnach 100 Linien an einem Messpunkt aufgenommen, über die zur Minimierung des Rauschens gemittelt wird.

Da sich noch eine weitere Apparatur im Plasma befand, konnte in diesem Fall die Sonde nicht bis in das Zentrum des Plasmas gefahren werden. Deshalb wurde nur der Randbereich des Plasmas untersucht.

## 4.2 Messung und Ergebnisse

### 4.2.1 Argonmessung

Um einen allgemeinen Überblick über Elektronendichte und -temperatur zu erhalten, wird zunächst ein Argon-Plasma für unterschiedliche Drücke zwischen 4Pa und 8Pa, sowie für Leistungseinkopplungen zwischen 150W und 300W untersucht. Die Messungen werden bei

einem Fluss von 10sccm aufgenommen. Die Untersuchung der Druckabhängigkeit wird mit einer konstanten Leistung von 300W durchgeführt. Die Leistungsvariation wird bei 1Pa aufgenommen. Die Messung der Elektronendichte ergibt folgenden Zusammenhang, wobei 0cm Abstand den am weitesten im Plasma liegenden Punkt markiert<sup>1</sup>:

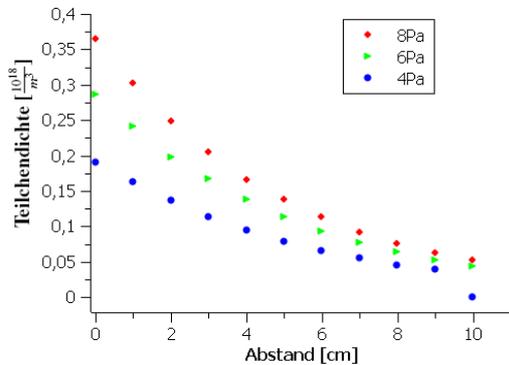


Abbildung 4.4: Elektronendichte unter Druckvariation bei 300W

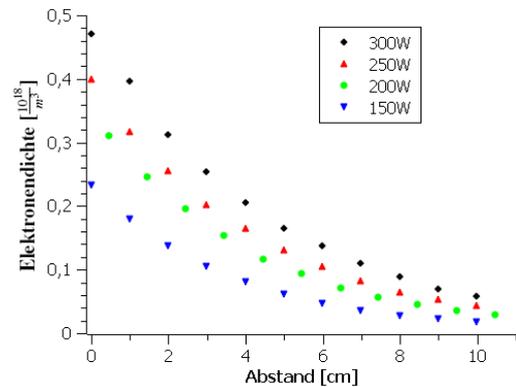


Abbildung 4.5: Elektronendichte unter Leistungsvariation bei 1Pa

Aus den Messungen ist abzuleiten, dass die Elektronendichte zum Rand des Plasmas abfällt. Dies bestätigt, dass im Zentrum des Plasmas die höchste Elektronendichte vorherrscht. Somit sind dort auch die meisten Teilchen vorhanden. Mit einem höherem Druck steigt ebenfalls die Elektronendichte an. Wie aus Abbildung 4.5 zu erkennen ist, steigt die Elektronendichte mit erhöhter Leistung. Für die Elektronentemperatur ergeben sich die folgenden Zusammenhänge<sup>2</sup>:

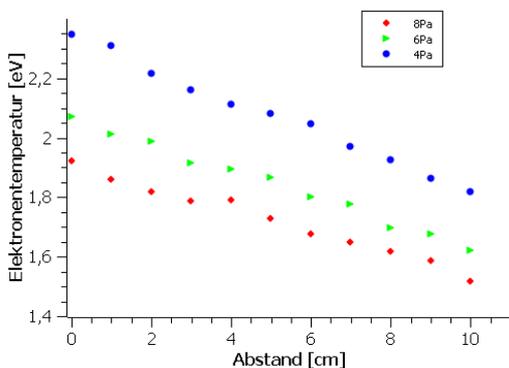


Abbildung 4.6: Elektronentemperatur gegen Druck bei 300W

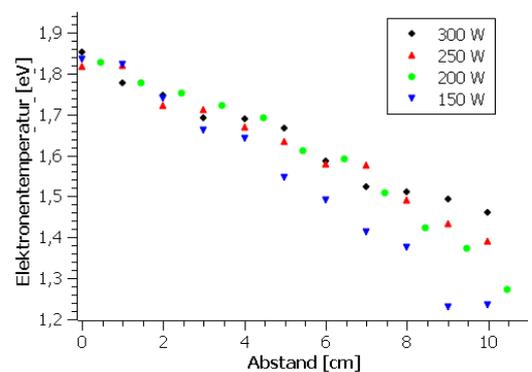


Abbildung 4.7: Elektronentemperatur gegen Leistung mit 1Pa

Der Abfall der Elektronentemperatur im äußeren Bereich des Plasmas verläuft annähernd linear. Die Elektronentemperatur ist für niedrige Drücke an allen Messpunkten höher als für

<sup>1</sup>Die zugehörigen Messdaten befinden sich im Anhang Kapitel 7, Seite 54, Tabelle 7.11

<sup>2</sup>Die zugehörigen Messdaten befinden sich im Anhang Kapitel 7, Seite 55, Tabelle 7.12

hohe Drücke.

Unter Leistungsvariation ergibt sich ebenfalls ein annähernd linearer Abfall zum Plasmarand. Die Streuung der Messwerte der Elektronentemperatur ist groß. Beim ersten Messpunkt liegt die Elektronentemperatur unabhängig von der Leistungseinkopplung bei ca. 1,8 eV und fällt, abhängig von der eingekoppelten Leistung, zum Rand hin unterschiedlich stark ab. Bei den letzten Messpunkten wird deutlich, dass bei höheren Energieeinkopplungen die Elektronentemperatur am Rand höher ist.

Elektronendichte und -temperatur sinken zum Rand hin, da die Energieeinkopplung im Zentrum des Plasmas erfolgt.

Hohe Drücke haben zur Folge, dass die Elektronendichte höher ist als bei niedrigen, da mehr ionisierte Teilchen vorhanden sind. Bei höherer Leistung werden die Elektronen stärker beschleunigt, daher steigt Elektronendichte bzw. -temperatur. Mit steigendem Druck erhöht sich die Stoßwahrscheinlichkeit, da die mittlere freie Weglänge der Elektronen abnimmt. Der Grund hierfür besteht darin, dass die Elektronentemperatur antiproportional zum Druck ist. Die große Streuung der Elektronentemperatur im Randgebiet kann darin begründet sein, dass das Plasma durch die Sondenmessung zu stark beeinflusst wurde.

#### 4.2.2 Messungen bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

Es werden unterschiedliche Mischungsverhältnisse von  $N_2$  und  $H_2$  untersucht. Die Messungen wurden jeweils bei einem Druck von 1 Pa sowie bei Leistungseinkopplungen von 300 W bzw. 500 W durchgeführt. Zusätzlich werden 5 sccm Argon beigemischt. Die folgenden Mischungsverhältnisse werden untersucht:

	Ar [sccm]	$H_2$ [sccm]	$N_2$ [sccm]
1	5	10	0
2	5	5	5
3	5	7,5	2,5
4	5	7	3
5	5	3	7
6	5	0	10

●	10sccm Ar, 0sccm $N_2$ , 10sccm $H_2$
■	10sccm Ar, 5sccm $N_2$ , 5sccm $H_2$
◆	10sccm Ar, 3sccm $N_2$ , 7sccm $H_2$
▲	10sccm Ar, 7sccm $N_2$ , 3sccm $H_2$
▼	10sccm Ar, 10sccm $N_2$ , 0sccm $H_2$
◆	10sccm Ar, 2,5sccm $N_2$ , 7,5sccm $H_2$

Abbildung 4.8: Zuordnung der Diagrammsymbole zu den Mischungsverhältnissen

Fehlerbalken sind in die Diagramme nicht eingezeichnet worden, da die Messungenauigkeit ungefähr 50% beträgt. Die Messungen sind trotz dieser hohen Fehler aussagekräftig, da es sich um einen systematischen Fehler handelt, der bei allen Messungen vorhanden ist. Diese Aussage gilt für alle weiteren Messungen.

Das Verhalten der Elektronentemperatur ergibt bei verschiedenen Mischungen den folgenden Zusammenhang<sup>3</sup>:

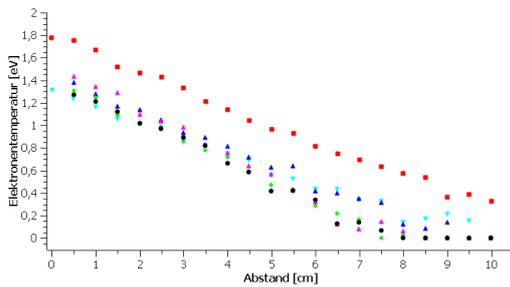


Abbildung 4.9: Elektronentemperatur bei 300W

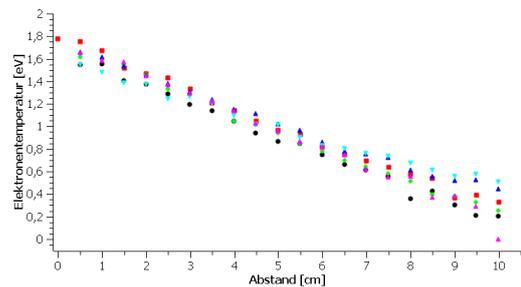


Abbildung 4.10: Elektronentemperatur bei 500W

Bei den Messergebnissen wird deutlich, dass bei einer Energieeinkopplung von 300W die Mischung mit 5sccm Ar, 5sccm  $H_2$  und 5sccm  $N_2$  eine besonders hohe Elektronentemperatur aufweist. Dieser Trend ist bei der 500W Messung nicht mehr erkennbar. Rückstände aus einer vorherigen Messung bieten eine Erklärung für diese Abweichungen. Die Elektronentemperaturen fallen zum Rand ab, es gibt keine Mischung mit einer signifikant hohen Elektronentemperatur.

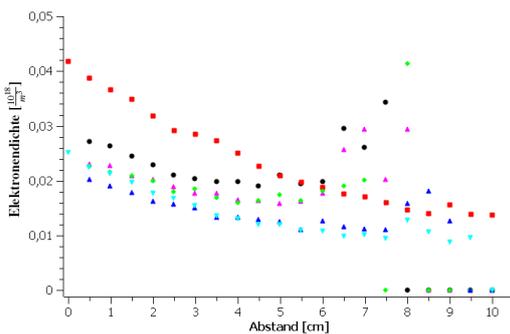


Abbildung 4.11: Elektronendichte bei 300W

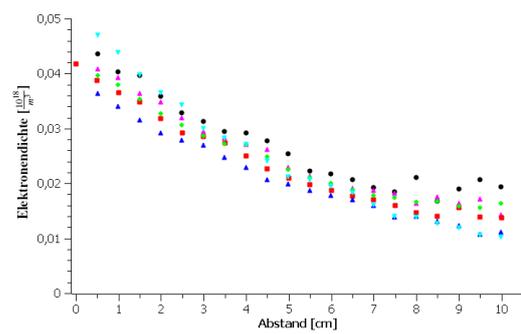


Abbildung 4.12: Elektronendichte bei 500W

Auch die Elektronendichten nehmen nach außen ab. Die Mischung mit 5sccm Ar, 5sccm  $H_2$  und 5sccm  $N_2$  ergibt eine deutlich höhere Elektronendichte. Da die Elektronendichte für diese Mischung parallel zur Elektronentemperatur bestimmt wurde, findet sich hier der gleiche Fehler. Abweichungen am Rand des Plasmas können auf Grund der hohen Messgenauigkeit vernachlässigt werden. Es wird deutlich, dass bei 500W die Elektronendichten zum Zentrum des Plasmas am höchsten sind. Besonders hohe Werte weist die Messung bei reinem  $N_2$  auf.

<sup>3</sup>Die zugehörigen Messdaten befinden sich im Anhang Kapitel 7, Seite 56, Tabelle 7.13, Seite 57, Tabelle 7.14, Seite 58, Tabelle 7.15 und Seite 59, Tabelle 7.16

### 4.3 Fazit

Wie erwartet, konnte eine Abnahme der Elektronendichte zum Rand des Plasmas bestätigt werden. Elektronen sind für das Aufspalten von Bindungen wichtig, daher werden in der Mitte des Plasmas die meisten Reaktionen stattfinden. Es kann davon ausgegangen werden, dass dort auch die effektivste Ammoniaksynthese beobachtet wird. Für unterschiedliche Mischungsverhältnisse ergeben sich keine signifikanten Änderungen in Elektronendichte und -temperatur. Daraus kann geschlossen werden, dass die Plasmaeigenschaften durch verschiedenen Mischungen nur wenig verändert werden. Die Herstellungsraten aus der Massenspektrometrie können also direkt miteinander verglichen werden.

## 5 Optische Emissionsspektroskopie

Die phasenaufgelöste optische Emissionsspektroskopie (PROES für phase resolved optical emission spectroscopy) untersucht die grundlegenden Mechanismen in einem Plasma. Die Anregung von Elektronen in Abhängigkeit von der Phase der angelegten Spannung an Elektrode oder Spule kann untersucht werden. Ebenfalls können Elektronengeschwindigkeit und Randschichtausdehnung bestimmt werden.

Aus den maximalen Anregungsorten bei unterschiedlichen Leistungen sollen Rückschlüsse auf die Ammoniaksynthese in einem Plasma getroffen werden.

### 5.1 Grundlagen

#### 5.1.1 Randschicht

An einer das Plasma begrenzenden Wand können Elektronen und Ionen das Plasma verlassen. Die Ausbildung der Randschicht hängt von der Art der Energieeinkopplung ab. Während einer rf-Periode verlassen an der Elektrode gleich viele Elektronen und Ionen das Plasma.

Bei steigender positiver Spannung werden Elektronen von der Elektrode angezogen und fließen ab. Es bildet sich eine Schicht aus Ionen, in welcher ein negatives Potential vorherrscht. Überschreitet die angelegte Spannung ihr positives Maximum, so findet ein Schichtkollaps statt. Die Elektronen werden immer weniger stark angezogen, bis sie schließlich bei dem negativen Spannungsminimum maximal abgestoßen werden und die Randschicht maximal ist.

In der Randschicht wird die Quasineutralität verletzt. Bei einer kapazitiven Einkopplung findet einmal pro Phase eine Reflexion der Elektronen statt, wodurch das Plasma geheizt wird (siehe Abbildung 5.1).

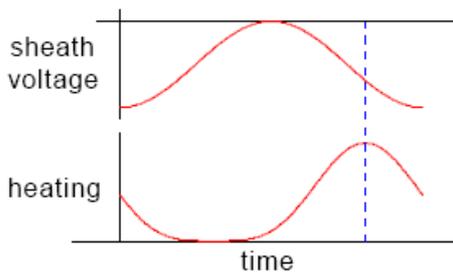


Abbildung 5.1: Heizung im CCP

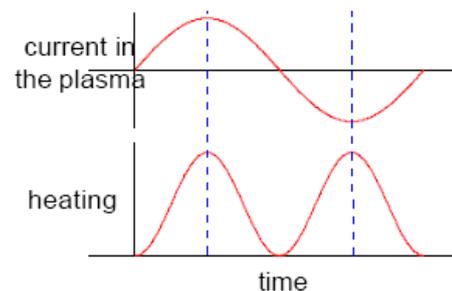


Abbildung 5.2: Heizung im ICP

Das induktive Plasma wird mit Hilfe einer Spule betrieben. Eine angelegte sinusförmige Spannung führt zu zweimaligem Heizen pro Phase. Bei maximalem oder minimalem Strom in der

Spule ist die Änderung des induzierten Magnetfeldes und auch der ins Plasma eingekoppelte Strom maximal. Da zweimal pro Phase geheizt wird ist die induktive Einkopplung effektiver als die kapazitive (siehe Abbildung 5.2). Eine an der Elektrode angelegte Frequenz von 13,56Hz entspricht einer Periodendauer von 74ns.

Die Ausdehnung der Randschicht kann mit Hilfe der Poisson-Gleichung bestimmt werden:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{e}{\epsilon_0} \cdot (n_i - n_e) \quad (5.1)$$

$n_e$  : Elektronendichte

$n_i$  : Ionendichte

Für die weitere Berechnung wird angenommen, dass die Anzahl der Ionen in der Randschicht konstant ist und keine Elektronen in der Randschicht vorhanden sind. Dies ist eine Vereinfachung, insbesondere bei niedrigen Drücken gelten die Annahmen nicht mehr. Für das Potential (gegen Null), bei einer Randschichtdicke  $s$ , ergibt sich:

$$\phi = \frac{1}{2} \frac{e}{\epsilon_0} \cdot n_i \cdot s^2 \quad (5.2)$$

Es ergibt sich ein Zusammenhang zwischen angelegtem Potential und Randschichtdicke bzw. Teilchendichte.

### 5.1.2 Anregung von Atomen

Einem Plasma muss Energie zugeführt werden, um Energieverluste zu kompensieren. Diese werden durch inelastische Stößen, die in Vibrationen umgesetzt werden, durch elektrische Anregung, Dissoziation und Ionisation des Hintergrundgases verursacht.

An- und Abregung von Elektronen im Atom stehen im Gleichgewicht, was durch folgende Ratengleichung beschrieben werden kann:

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = n_0 E_i(t) - A_i n_i(t) \quad (5.3)$$

$n_0$ : Dichte der Elektronen im Grundzustand

$n_i$ : Dichte der Elektronen im betrachteten Zustand  $i$

$A_{ik}$ : Wahrscheinlichkeit der Emission

$E_i$ : Anregungsfunktion

Weiterhin treten Quenching (Energieabgabe an neutrale Stoßpartner), Reabsorption, Anregung aus metastabilen Zuständen und Kaskaden (stufenweise Anregung) auf. Reabsorption und Quenching ergeben in den untersuchten Fällen nur kleine Beiträge, daher werden sie in der weiteren Betrachtung nicht berücksichtigt. Es gibt Linien, die nicht aus metastabilen Zuständen angeregt werden und in denen Kaskaden keine Rolle spielen. Diese Annahmen müssen für die untersuchten Linien getroffen werden.

Die Anregungsfunktion hat folgende Gestalt:

$$E_i(t) = \frac{1}{A_{ik} n_0} \left( \frac{d\dot{n}_{Ph,i}}{dt} + A_i \dot{n}_{Ph,i}(t) \right) \quad (5.4)$$

In dieser Formel sind die zeitliche Entwicklung der Anzahl der Photonen pro Zeiteinheit  $\dot{n}_{Ph,i}$ ,  $A_i = 1/\tau$  und die Übergangswahrscheinlichkeit  $A_{ik}$  enthalten. Die Anregung kann aus den bekannten Parametern der Anzahl der Photonen pro Zeiteinheit, der Lebensdauer der Niveaus, der Übergangswahrscheinlichkeit sowie aus der Messung der Emission im Plasma bestimmt werden.

## 5.2 Versuchsbeschreibung

Die Durchführung des Versuchs erfolgt an zwei unterschiedlichen Plasmakammern. Wasserstoff und Stickstoff müssen getrennt voneinander untersucht werden. Ein Plasma aus beiden Gasen würde zu Verschmutzung der Plasmakammer führen, welches weitere Forschungsarbeiten an dieser Zelle behindern könnte. In dem durchgeführten Experiment wurde vor allem das Verhalten eines Wasserstoffplasmas untersucht, da die gewählte Emissionslinie von Stickstoff nicht ausgewertet werden konnte.

Mit einer ICCD-Kamera (eine CCD-Kamera mit hoher Intensitätsauflösung) können Signale im Bereich von 400nm bis 700nm aufgenommen werden. Als Voraussetzung für die Aufnahme einer Emissionslinie ist eine maximale Lebensdauer 30ns und eine genügend hohe Intensität<sup>1</sup> notwendig. Benachbarte Linien müssen einen minimalen Abstand von 5nm aufweisen, da sonst Überlagerungseffekte auftreten. Die Lebensdauer darf 10ns nicht übersteigen, damit Prozesse innerhalb weniger ns aufgelöst werden können.

Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen werden für die Untersuchung folgende Linien ausgewählt:

Bei Wasserstoff wird die H- $\alpha$ -Linie untersucht. Ihre Wellenlänge liegt bei 656,3nm, die Lebensdauer beträgt 10ns und die relative Intensität 120-180.

Alle beobachtbaren Stickstoff-Linien im Wellenlängenbereich von 400nm bis 700nm weisen die Problematik auf, dass sie entweder eine zu lange Lebensdauer oder nahe benachbarte Linien haben. Es wird eine Emissionslinie von Stickstoff mit der Wellenlänge 585,2nm gewählt, da diese die für eine Untersuchung nötigen Parameter am besten erfüllt. Die Lebensdauer dieser Linie ist mit ca. 44ns größer als die Vorgabe von 30ns, allerdings findet sich keine besser geeignete Linie.

Um zeit- und phasenaufgelöste Emissionsspektroskopie zu betreiben, muss die Kamera mit einem Signal vom RF-Generator synchronisiert werden. Die Kamera bekommt bei einer bestimmten Phase der Sinuskurve ein Triggersignal, mit dem die Aufnahme von 5ns Dauer beginnt. Um nun die weiteren 69ns eines kompletten Zyklus der angelegten Spannung aufzunehmen, wird ein Delay von 5ns auf das Triggersignal gelegt. Die Kamera beginnt mit der nächsten Aufnahme um 5ns versetzt. Die einzelnen Messungen werden aufaddiert, sodass am

<sup>1</sup>Die relative Intensität wird durch verschiedene Autoren unterschiedlich angegeben und bezieht sich ausschließlich auf Linien im gleichen Spektrum. Daher ist die "hohe" Intensität kein konkret definierter Wert oder Begriff.

Ende das Bild eines kompletten Zyklus vorhanden ist.

Die einzelnen Messungen werden an den PC weitergeleitet und als Matrix dargestellt. Dort können sie durch Bearbeitung mit Origin und Excel auf einen Vektor geshrinkt werden. Die Vektoren der einzelnen Bilder zusammen ergeben die Matrix der Emission. Unter Verwendung von Gleichung 5.4 ergibt sich aus der Emissionsmatrix die Matrix der Anregung.

Der Versuchsaufbau für den ersten Versuchsteil (Abbildung 5.3) besteht aus einer GEC-Zelle, die mit einer induktiven Entladung betrieben wird. Über einen Filter kann die gewählte Wellenlänge mit der ICCD-Kamera beobachtet werden. An einem zweiten Aufbau wird eine kapazitive Entladung untersucht, bei der durch eine Ortskalibrierung Aussagen über die Randschichtdicke gemacht werden können.

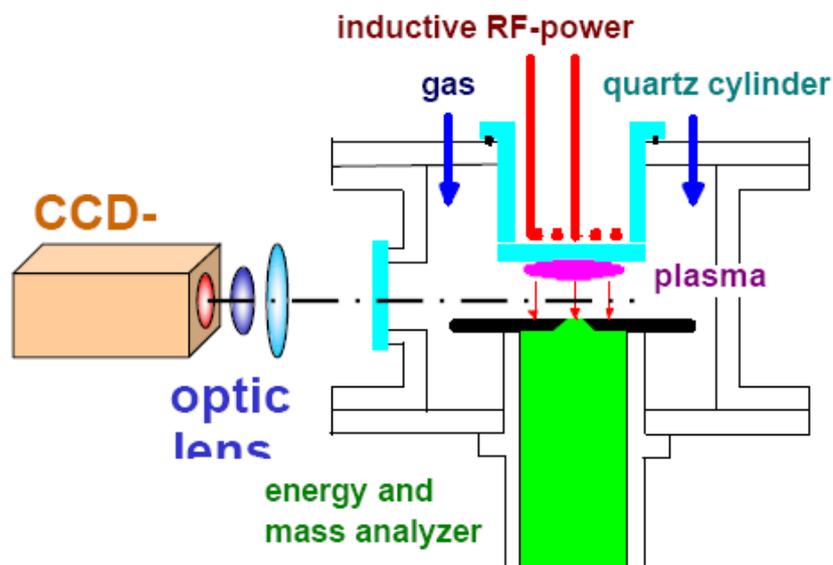


Abbildung 5.3: Versuchsaufbau

## 5.3 Messung und Ergebnisse

### 5.3.1 Messung von Wasserstoff bei induktiver Entladung

Als erstes wird ein Wasserstoffplasma bei induktiver Entladung untersucht. Die Leistungsabhängigkeit wird in einem Bereich von 10W bis 350W untersucht. Die Messung erfolgt bei 15Pa Druck und 12,5sccm Fluss.

Bei unterschiedlichen Leistungen können folgende Anregungsbilder aufgenommen werden<sup>2</sup>:

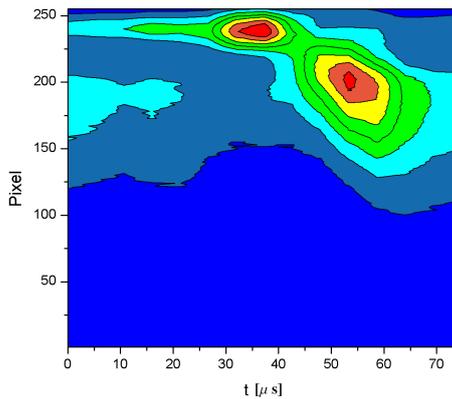


Abbildung 5.4: Anregung bei 75W

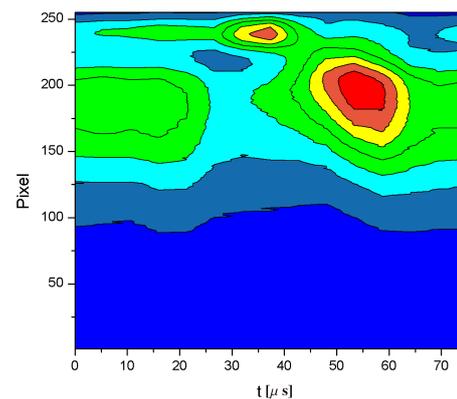


Abbildung 5.6: Anregung bei 120W

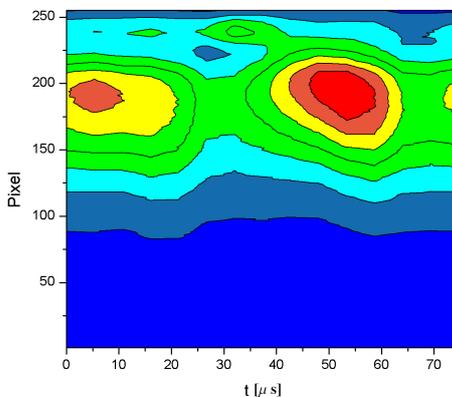


Abbildung 5.5: Anregung bei 140W

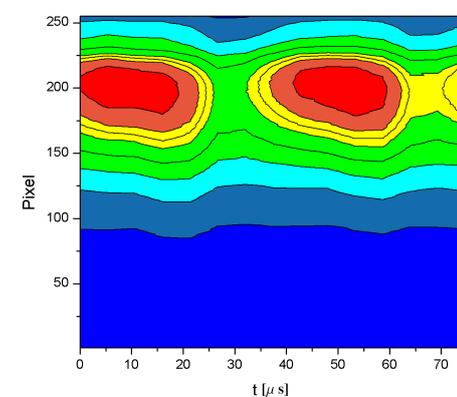


Abbildung 5.7: Anregung bei 250W

Die aufgenommenen Pixel werden gegen die Zeit dargestellt. Es ergibt sich das Verhalten des Plasmas über einen Zyklus. Die Intensitäten sind in diesen Bildern durch Falschfarben dargestellt. Rote Bereiche kennzeichnen hohe Intensitäten, blaue Bereiche niedrige. An den Stellen, an denen die Intensität hoch ist, ist auch die Anregung groß. Dort werden Bindungen aufgespalten, sodass Ammoniak synthetisiert werden kann. Da sich die Absolutwerte der Intensitäten auf den einzelnen Bildern unterscheiden, sind nur qualitative Aussagen möglich. Aus diesem Grund sind die Farbskalen nicht angegeben.

In Abbildung 5.4 sind die Charakteristika einer kapazitiven Entladung zu erkennen. Am oberen Bildrand befindet sich die Spule. Der kleine Bereich hoher Intensität direkt unterhalb der Spule ist die sogenannte Feldumkehr. In der Feldumkehr können die Elektronen dem Schichtkollaps für kurze Zeit nicht folgen, weshalb eine hohe Anregung in diesem Bereich zu sehen ist.

Ein weiterer Bereich hoher Anregung ergibt sich durch den Elektronenstrahl ins Plasma. Das Plasma wird über diesen Mechanismus geheizt. Mit steigender Leistung (Abbildung 5.5 und

<sup>2</sup>Die Messdaten befinden sich der im Anhang eingefügten CD, im Ordner "optische Emissionsspektroskopie"

5.6) ist ein zweiter Bereich hoher Anregung im linken Bildabschnitt festzustellen. Schließlich ist bei 250W (Abbildung 5.7) ein rein induktives Plasma zu sehen. Charakteristisch dafür sind zwei Bereiche hoher Anregung im Plasma. Die Feldumkehr ist nicht mehr erkennbar. Die doppelte Anregung entspricht einem zweifachen Heizen pro Phase. Aus diesem Grund ist die induktive Einkopplung effektiver als die kapazitive Einkopplung.

### 5.3.2 Messung von Stickstoff bei induktiver Entladung

Die Messung der gewählten Stickstoffemissionslinie kann für die Auswertung nicht verwendet werden. Für 15Pa Druck, einem Fluss von 12,6sccm Stickstoff wird das Plasma bei 300W aufgenommen. Es erfolgt die Zugabe von 1,2sccm Neon. Es ergeben sich die folgenden Bilder:

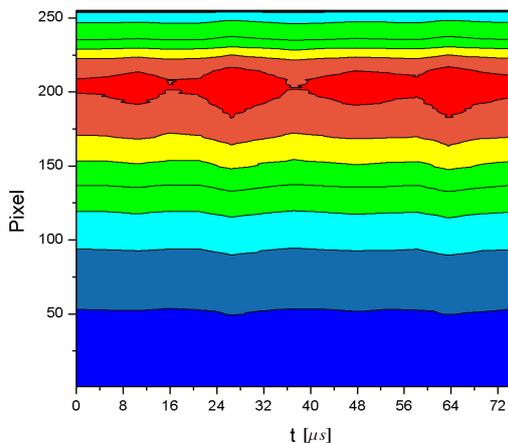


Abbildung 5.8: Emission von Stickstoff

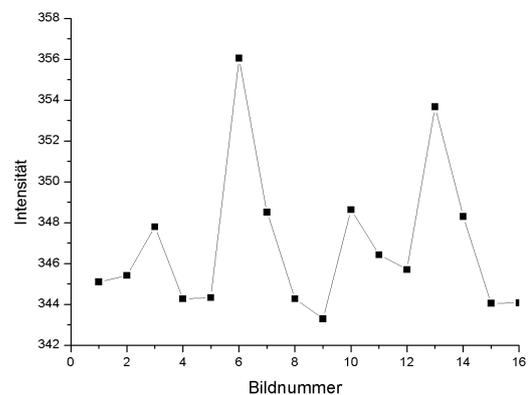


Abbildung 5.9: Intensität bei Pixel 200

In Abbildung 5.8 ist die aufgenommene Emission von Stickstoff zu sehen. Es wird deutlich, dass Stickstoff in einem sehr engen Raumbereich lokalisiert ist, da nur in einem kleinen Abschnitt hohe Intensitäten gemessen werden. Es sind keine diskreten Anregungsmaxima zu erkennen. Dies kann zum einen daran liegen, dass die gemessene Linie eine zulange Lebensdauer besitzt, andererseits kann dieses Phänomen auf die Eigenschaften von Stickstoff selbst zurückgeführt werden.

In Abbildung 5.9 ist die Intensität gegen die Bildnummer bei Pixel 200 aufgetragen. Es sind insgesamt vier Maxima erkennbar, wobei zwei eine deutlich höhere Intensität aufweisen. Diese beiden stammen aus der Heizung des Plasmas. Die Maxima geringer Intensität sind vermutlich Artefakte der Kamera. Werden die Maxima miteinander verglichen, so ist zu erkennen, dass ca. 3% der gesamten Intensität durch die Kamera geliefert wird. Es ist bekannt, dass die 3% bei allen Aufnahmen mit der Kamera vorhanden sind. Im Fall von Stickstoff führt dies aufgrund der geringen Gesamtintensität zu großen Fehlern in den Aufnahmen.

Durch die Modulation in der Kamera wird die Maxwell-Verteilung des Gases verschoben. Die Maxwell-Verteilung wird durch die Ionisationsenergie bestimmt. Eine höhere Ionisationsenergie von Stickstoff im Vergleich zu Wasserstoff hat schnellere freie Elektronen zur Folge. Dadurch ist die Maxwell-Kurve von Stickstoff flacher als die von Wasserstoff. Die Modulation

verschiebt eine flache Maxwell-Kurve weniger stark. Dadurch sind die schlechten Aufnahmen von Stickstoff zu erklären.

### 5.3.3 Messung von Wasserstoff bei kapazitiver Entladung

Aus der Aufnahme der Anregung von Wasserstoff bei kapazitiver Entladung kann die Elektronengeschwindigkeit des Elektronenstrahls und die Randschichtausdehnung bestimmt werden. Die Messungen erfolgen bei Drücken zwischen 1Pa und 10Pa, einer Leistung von 11W und einem Fluss von 6sccm. Es können drei verschiedene Messungen zur Auswertung herangezogen werden:

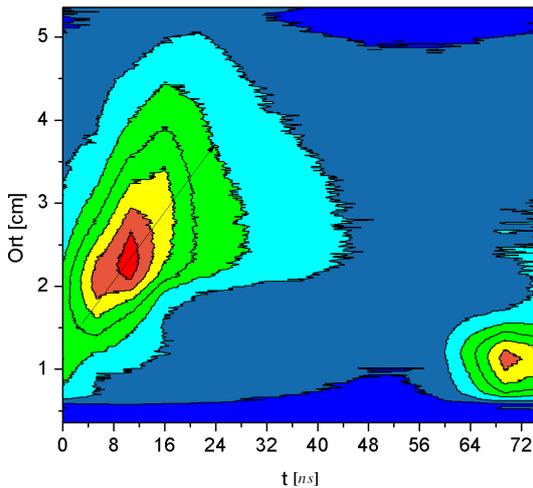


Abbildung 5.10: Anregung bei 10Pa

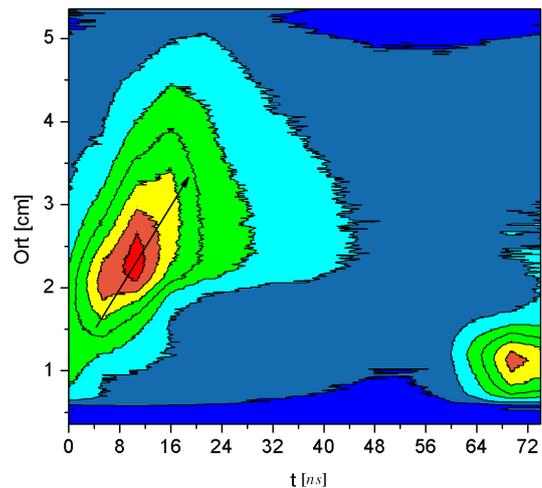


Abbildung 5.11: Anregung bei 5Pa

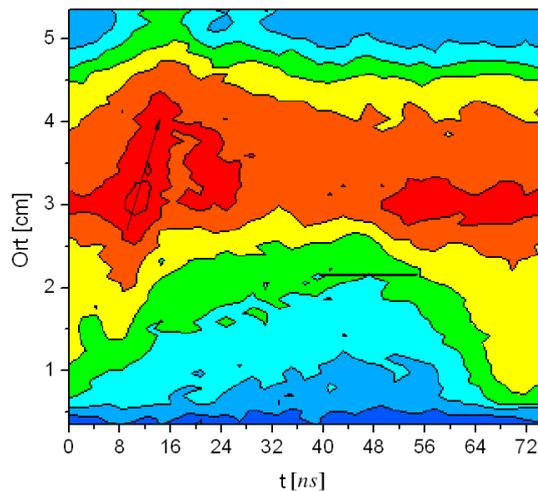


Abbildung 5.12: Anregung bei 1Pa

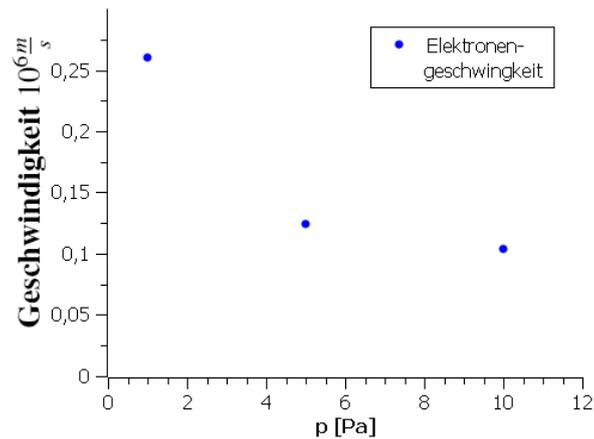


Abbildung 5.13: Verhalten der Elektronengeschwindigkeit gegen Druck

Die maximalen Randschichtdicken sind durch schwarze, horizontale Striche gekennzeichnet (siehe Abbildung 5.10, 5.11, 5.12). Es ist eine Abnahme der Randschichtdicke mit steigendem Druck zu erkennen. Die Elektronengeschwindigkeit abhängig vom Druck ist in Abbildung 5.13 aufgetragen. Geschwindigkeit und Druck verhalten sich antiproportional.

Aus einem höherem Druck folgt eine geringere Schichtdicke, wodurch eine geringe Schichtausdehnungsgeschwindigkeit resultiert. Deshalb findet eine Abnahme der Elektronengeschwindigkeit statt.

Nach Gleichung 5.2 verhält sich das angelegte Potential linear zur Teilchendichte und quadratisch zur Randschichtdicke. Da das angelegte Potential nicht konstant ist und durch Erhöhung des Druckes eine höhere Teilchendichte vorhanden ist, muss die Randschichtdicke quadratisch abnehmen. Die Abnahme der Randschichtdicke beträgt bei Druckänderung von 1Pa auf 10Pa 47% (Abbildung 5.14).

Für eine effektive Ammoniaksynthese benötigt man demnach hohe Teilchendichten und gleich-

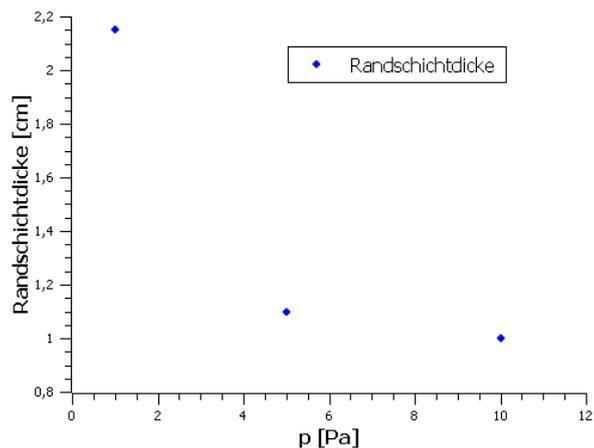


Abbildung 5.14: Verhalten der Randschichtdicke gegen Druck

zeitig hohe mittlere Elektronengeschwindigkeiten. Bei hohen Drücken sind hohe Teilchendichten und geringe Elektronengeschwindigkeiten vorhanden, während bei einer hohen Leistungseinkopplung die Situation entgegengesetzt ist.

## 5.4 Fazit

Analog zur Massenspektrometrie ergibt sich bei der optischen Emissionsspektroskopie eine höhere Effizienz bei induktiver Leistungseinkopplung. Im induktiven Plasma wird zweimal pro Phase geheizt, im kapazitiven einmal. Dieses Ergebnis liefern die Aufnahmen der Anregung von Wasserstoff. Mit dem Versuch der optischen Emissionsspektroskopie sind nur Eigenschaften von Wasserstoffplasmen untersucht worden, die Mechanismen sind allerdings in allen Plasmen ähnlich. Es wird erwartet, dass sich Stickstoff ähnlich zu Wasserstoff verhält.

Aus der Diskussion des vorangegangenen Abschnitt geht das Problem zwischen Leistungseinkopplung und Druck hervor. Eine möglichst hohe Leistung an der Spule hat zur Folge, dass maximal viele Bindungen von  $N_2$  und  $H_2$  aufgespalten werden und somit atomarer Wasserstoff und Stickstoff vorliegt. Daraus kann Ammoniak synthetisiert werden. Nachteil von hohen Leistungen ist die Tatsache, dass nicht nur die Bindungen von molekularem Wasserstoff und Stickstoff, sondern auch die Bindungen von eventuell gebildeten Ammoniak wieder aufgespalten werden. Die Effektivität der Ammoniaksynthese steigt mit erhöhter Leistung, wird ab einem bestimmten Wert wieder sinken. Daher ist es sinnvoll die Leistung auf einen Wert kurz nach dem Übergang vom CCP ins ICP zu wählen.

Über die Druckeinstellung kann keine konkrete Aussage getroffen werden.

## 6 Zusammenfassung

Die Fragen zur Ammoniaksynthese aus der Einleitung können durch die vier angewandten Diagnostikmethoden beantwortet werden.

Die Massenspektrometrie liefert das Ergebnis, dass eine Mischung von  $N_2$  zu  $H_2$  im Verhältnis von 1:3 die größte Ammoniakdichte liefert. Im thermodynamischen Gleichgewicht würde dieses Ergebnis erwartet werden. Da in einem Plasma kein thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, ist dieses Mischungsverhältnis nicht selbstverständlich. Anhand der gemessenen Teilchendichten ergibt sich die effektivste Ammoniaksynthese bei induktiver Leistungseinkopplung kurz nach dem Übergang von kapazitiven Mode zum induktiven Mode. Die Effizienz der Synthese bei einer Mischung von  $N_2$  (24%) und  $H_2$  (76%) beträgt 4%.

Mit der Absorptionsspektroskopie kann keine Aussage über die Leistungsabhängigkeit der Teilchendichte gemacht werden. Es wird erwartet, dass in einem  $H_2/N_2$ -Plasma mit steigender Leistung beide Teilchendichte abnehmen, da die molekularen Bindungen aufgespalten werden. Dieser Prozess lässt sich nicht bis zu beliebig hohen Leistungen fortsetzen, denn dann setzen Rückreaktionen ein. Die Teilchendichte von  $NH_3$  würde wieder sinken.

Durch die Langmuir-Sondenmessung ergibt sich, dass die Elektronendichte proportional zu Leistung und Druck ist. Der absolute Wert von Elektronendichte und -temperatur ist unabhängig von der Gasmischung.

Die Untersuchung der Emission von Wasserstoff zeigt, dass die Effektivität der Ammoniaksynthese in einem induktiv eingekoppelten Plasma höher als die in einem kapazitiv eingekoppelten Plasma ist. Der Grund liegt in dem zweimaligen Heizen pro Phase der angelegten Spannung an der Elektrode. Dieses Ergebnis untermauert die Erkenntnisse aus der Massenspektrometrie.

Nach Abwägen aller durch die Diagnostiken gefundenen Ergebnisse kann kein bestimmter Wert für die Leistung oder den Druck angegeben werden. Es sind zu viele gegenläufige Prozesse in einem Plasma vorhanden, welche sich gegenseitig behindern. Letztendlich muss abgewogen werden, welche Verluste tragbar sind.

# 7 Anhang

## Tabellen

**Verwendete Programme:** Für die Auswertung zur Hilfe genommene Programme sind

- Inkscape
- Microsoft Excel 2003
- qtiplot
- Origin8
- Microsoft Paint

**Messwerte:** Die Originalmesswerte sind befinden sich auf der beiliegenden CD in der unkorrigierten Version.

Ionisations- energie [ev]	Chopper auf	Chopper zu	$\Delta$ Chopper
12	241,60	241,60	0,00
13	2850,40	2696,96	153,44
14	11673,06	10445,56	1227,50
14,7	20764,24	18270,88	2493,36
16	41516,67	36069,64	5447,03
18	75848,33	65414,58	10433,75
20	107456,48	91882,56	15573,92

Tabelle 7.1: *Massenspektrometrie* Kalibriermessung an  $CH_4$

	17amu			16amu			15amu		
$H_2$ in $N_2$ [%]	Chopper auf	Chopper zu	$\Delta$ Chopper	Chopper auf	Chopper zu	$\Delta$ Chopper	Chopper auf	Chopper zu	$\Delta$ Chopper
0	638,97	638,97	0	643,45	569,66	73,79	292,8	292,8	0
0	674,08	674,08	0	554,9	495,87	59,03	296,34	296,34	0
100	2457,58	2113,52	344,06	0	0	0	571,72	370	201,72
100	2422,47	2106,50	315,97	0	0	0	616,00	510,63	105,37
50	10132,24	8657,69	1474,55	8332,35	6886,07	1446,28	1067,59	817	250,59
50	10321,83	9121,12	1200,71	8251,18	6908,21	1342,97	1059,62	845,34	214,28
10	3904,04	3496,78	407,26	3078,51	2775,97	302,54	631,94	581,46	50,48
10	3763,60	3454,65	308,95	3078,51	2805,49	273,02	654,96	602,72	52,24
90	11234,64	9746,05	1488,59	8937,43	7926,51	1010,92	1126,92	973,73	153,19
90	11185,49	9837,33	1348,16	8944,81	7926,51	1018,3	1090,61	924,14	166,47
76	12645,99	10913,98	1732,01	10339,43	8922,67	1416,76	1289,85	1030,40	259,45
76	13039,2	11213,58	1825,62	10354,19	8841,5	1512,69	1342,09	1018,89	323,2
30	8397,89	7309,54	1088,35	6982,00	6037,49	944,51	979,04	882,53	96,51
30	8552,37	7639,56	912,81	6974,62	6037,49	937,13	1015,35	907,32	108,03
70	13263,90	11803,39	1460,51	10730,52	9306,38	1424,14	1263,28	1024,20	239,08
70	13481,57	11845,52	1636,05	10678,87	9269,48	1409,39	1248,23	1026,86	221,37
100	2654,18	2282,04	372,14	2333,23	2163,52	169,71	802,83	729,34	73,49
100	2590,99	2366,30	224,69	2340,61	2074,97	265,64	801,95	724,03	77,92
0	2232,88	1959,04	273,84	1824,09	1646,99	177,10	544,27	492,03	52,24
0	2232,88	1895,85	337,03	1846,22	1646,99	199,23	554,01	484,95	69,06
24	7850,2	7119,95	730,25	6317,89	5506,20	811,69	982,59	849,76	132,83
24	7850,20	7021,65	828,55	6376,92	5469,30	907,62	913,52	808,15	105,37

Tabelle 7.2: *Massenspektrometrie* Differenz aus Signalen mit und ohne Chopper im Plasma bei 70eV Ionisationsenergie von 17amu, 16amu, 15amu, bei 3Pa Druck, 200W Leistung, insgesamt 10sccm (bzw. 9,5sccm) Fluss von  $H_2$  und  $N_2$

$H_2$ in $N_2$ [%]	Teilchendichte 17amu [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	Teilchendichte 16amu [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	Teilchendichte 15amu [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]
0,00	$1,71 \pm 0,25$	$0,77 \pm 0,43$	$2,87 \pm 0,56$
0,10	$2,00 \pm 0,39$	$1,74 \pm 0,13$	$2,43 \pm 0,06$
0,24	$4,36 \pm 0,39$	$5,20 \pm 0,41$	$5,64 \pm 0,92$
0,30	$5,60 \pm 0,69$	$5,69 \pm 0,03$	$4,85 \pm 0,39$
0,50	$7,48 \pm 1,08$	$8,43 \pm 0,44$	$11,01 \pm 1,22$
0,70	$8,66 \pm 0,69$	$8,57 \pm 0,06$	$10,91 \pm 0,59$
0,76	$10,57 \pm 0,39$	$8,71 \pm 0,40$	$13,57 \pm 2,10$
0,90	$7,93 \pm 0,56$	$6,14 \pm 0,03$	$7,57 \pm 0,44$
1,00	$1,76 \pm 0,36$	$1,32 \pm 0,41$	$3,59 \pm 0,15$

Tabelle 7.3: *Massenspektrometrie* Teilchendichten bei 70eV Ionisationsenergie von 15amu, 16amu, 17amu, bei 3Pa Druck, 200W Leistung

Druck [Pa]	Teilchendichte 15amu [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	Teilchendichte 16amu [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	Teilchendichte 17amu [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]
3	$13,565 \pm 2,100$	$8,705 \pm 0,403$	$10,572 \pm 0,393$
6	$12,740 \pm 0,058$	$11,040 \pm 1,109$	$13,422 \pm 0,371$
9	$14,039 \pm 0,670$	$12,938 \pm 1,944$	$13,780 \pm 0$

Tabelle 7.4: *Massenspektrometrie* Teilchendichten unter Druckvariation von 15amu, 16amu, 17amu bei 70eV Ionisationsenergie und 200W Leistung

Leistung [W]	Teilchendichte 15amu [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	Teilchendichte 16amu [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	Teilchendichte 17amu [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]
50	$2,247 \pm 0,663$	$1,962 \pm 1,102$	$1,939 \pm 0,667$
200	$9,215 \pm 0,612$	$8,881 \pm 0,093$	$8,394 \pm 0,082$
400	$21,399 \pm 0,642$	$10,153 \pm 0,217$	$11,295 \pm 0,109$
300	$16,905 \pm 0,700$	$10,416 \pm 0,093$	$10,980 \pm 0,191$
100	$7,840 \pm 0,575$	$8,486 \pm 0,031$	$8,665 \pm 0,136$
20	$2,783 \pm 0,729$	$1,557 \pm 0,279$	$2,103 \pm 0,027$

Tabelle 7.5: *Massenspektrometrie* Teilchendichten unter Leistungsvariation von 15amu, 16amu, 17amu bei 70eV Ionisationsenergie und 3Pa Druck

Teilchendichte bei 14amu [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	Teilchendichte bei 15amu [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	Teilchendichte bei 16amu [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]
10,368 ± 0,373	0,424 ± 0,000	0,073 ± 0,001
0,000 ± 0,000	0,271 ± 0,003	0,085 ± 0,015
8,267 ± 0,225	0,544 ± 0,057	0,207 ± 0,126
11,872 ± 0,722	0,727 ± 0,015	0,164 ± 0,025
2,488 ± 0,695	0,434 ± 0,114	0,291 ± 0,038
4,379 ± 0,010	0,804 ± 0,038	0,482 ± 0,006
9,559 ± 0,099	0,925 ± 0,020	0,380 ± 0,014
5,539 ± 0,166	1,033 ± 0,002	0,495 ± 0,011

Tabelle 7.6: *Massenspektrometrie* Radikalmessung im Plasma von 14amu bei 20eV, 15amu, 16amu bei 14,7eV, bei 3Pa Druck, 200W Leistung

Zeit [s]	Temperatur [K]	Zeit [s]	Temperatur [K]	Zeit [s]	Temperatur [K]
0	293,41	1.800	289,64	4.800	232,97
60	293,39	1.860	288,95	5.100	226,23
120	293,33	1.920	288,17	5.400	219,41
180	293,21	1.980	287,33	5.700	212,53
240	293,08	2.040	286,39	6.000	205,65
300	292,93	2.100	285,42	6.300	198,81
360	292,84	2.160	284,39	6.600	191,52
420	292,74	2.220	283,00	6.900	184,23
480	292,69	2.280	283,29	7.200	177,30
540	292,62	2.340	282,14	7.500	170,48
600	292,58	2.400	280,99	7.800	163,73
660	292,53	2.460	279,82	8.100	157,02
720	292,49	2.520	278,60	8.400	150,36
780	292,44	2.580	277,34	8.700	143,41
840	292,41	2.640	276,07	9.000	136,51
900	292,36	2.700	274,80	9.300	129,67
960	292,32	2.760	273,55	9.600	122,94
1.020	292,28	2.820	272,33	9.900	116,31
1.080	292,23	2.880	271,16	10.200	109,90
1.140	292,18	2.940	270,02	10.800	97,74
1.200	292,12	3.000	268,89	11.100	91,99
1.260	292,06	3.060	267,79	11.400	86,87
1.320	291,97	3.120	266,68	11.700	82,63
1.380	291,87	3.180	265,55	12.000	78,95
1.440	291,77	3.240	264,40	12.300	75,63
1.500	291,63	3.300	263,29	12.600	72,70
1.560	291,48	3.600	257,64	12.900	70,16
1.620	291,30	3.900	251,89	13.200	67,90
1.680	291,05	4.200	245,92		
1.740	290,24	4.500	239,62		

Tabelle 7.7: Absorptionsspektroskopie Kühlkurve

Druck [Pa]	rel. Absorption	Fehler rel. Absorption	Druck [Pa]	rel. Absorption	Fehler rel. Absorption
3,9	0,034	0,003	243,3	0,468	0,007
13,6	0,113	0,008	253,4	0,470	0,006
23,8	0,179	0,001	263,7	0,471	0,006
33,8	0,233	0,001	273,4	0,471	0,006
43,2	0,274	0,001	283,1	0,471	0,006
53,7	0,311	0,001	293,3	0,471	0,006
63,3	0,337	0,002	303,3	0,470	0,007
73,2	0,358	0,001	313,3	0,470	0,006
83,9	0,379	0,000	323,8	0,470	0,006
93,3	0,393	0,001	333,3	0,468	0,007
103,7	0,410	0,004	343,3	0,468	0,007
113,1	0,417	0,001	353,5	0,469	0,006
123,4	0,427	0,001	363,6	0,470	0,005
133,5	0,439	0,007	373,5	0,470	0,006
143,4	0,444	0,007	383,5	0,468	0,006
153,2	0,448	0,007	393,4	0,471	0,005
163,6	0,452	0,007	403,2	0,469	0,007
173,5	0,457	0,007	414,0	0,470	0,005
183,1	0,459	0,007	423,3	0,467	0,006
193,4	0,460	0,007	433,7	0,466	0,007
203,0	0,464	0,006	442,3	0,466	0,007
213,6	0,465	0,006	453,1	0,467	0,007
223,1	0,465	0,007	463,7	0,463	0,007
233,3	0,467	0,007			

Tabelle 7.8: *Absorptionsspektroskopie* Relative Absorption in Abhängigkeit vom Druck

Druck [Pa]	Halbwertsbreite [1/s]	Fehler HWB [1/s]	Druck [Pa]	Halbwertsbreite [1/s]	Fehler HWB [1/s]
3,9	0,699	0,028	243,3	1,149	0,021
13,6	0,721	0,017	253,4	1,171	0,049
23,8	0,761	0,028	263,7	1,164	0,026
33,8	0,743	0,025	273,4	1,171	0,020
43,2	0,787	0,017	283,1	1,200	0,014
53,7	0,823	0,011	293,3	1,222	0,024
63,3	0,816	0,017	303,3	1,204	0,040
73,2	0,845	0,011	313,3	1,215	0,014
83,9	0,864	0,023	323,8	1,193	0,020
93,3	0,900	0,011	333,3	1,244	0,035
103,7	0,944	0,011	343,3	1,237	0,041
113,1	0,974	0,017	353,5	1,230	0,007
123,4	0,955	0,029	363,6	1,274	0,017
133,5	1,028	0,028	373,5	1,285	0,018
143,4	1,043	0,011	383,5	1,281	0,024
153,2	1,017	0,006	393,4	1,334	0,030
163,6	1,061	0,025	403,2	1,285	0,041
173,5	0,988	0,086	414,0	1,296	0,069
183,1	1,072	0,025	423,3	1,307	0,037
193,4	1,109	0,033	433,7	1,303	0,033
203,0	1,109	0,027	442,3	1,329	0,046
213,6	1,127	0,039	453,1	1,332	0,036
223,1	1,120	0,008	463,7	1,340	0,027
233,3	1,164	0,027			

Tabelle 7.9: *Absorptionsspektroskopie* Verhalten der Halbwertsbreite gegen Druck

Leistung [W]	Teilchendichte [ $10^{22} \cdot m^{-3}$ ]	Fehler Teilchendichte [ $10^{22} \cdot m^{-3}$ ]
0	2,385	0
10	2,101	0,025
15	1,922	0,063
20	1,761	0,091
25	1,649	0,075
30	1,396	0,042
35	1,224	0,101
40	1,122	0,100
45	0,885	0,073

Tabelle 7.10: *Absorptionsspektroskopie* Verhalten der Teilchendichte von Methan bei Leistungsveränderung

Abstand [cm]	40Pa		60Pa		80Pa	
	$e^-$ -Temp. [eV]	$e^-$ -Dichte [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	$e^-$ -Temp. [eV]	$e^-$ -Dichte [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	$e^-$ -Temp. [eV]	$e^-$ -Dichte [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]
0	2,348	0,191	2,071	0,287	1,923	0,366
1	2,310	0,163	2,012	0,242	1,861	0,302
2	2,217	0,137	1,989	0,199	1,818	0,249
3	2,160	0,114	1,917	0,167	1,786	0,205
4	2,113	0,094	1,896	0,138	1,792	0,167
5	2,081	0,079	1,866	0,114	1,728	0,138
6	2,047	0,065	1,800	0,093	1,676	0,113
7	1,971	0,056	1,777	0,078	1,649	0,093
8	1,926	0,046	1,697	0,064	1,616	0,076
9	1,863	0,039	1,678	0,053	1,586	0,063
10	1,819	0,000	1,622	0,045	1,517	0,053

Tabelle 7.11: *Langmuir-Sondenmessung* Elektronentemperatur und -dichte von Argon bei Druckvariation und 300W Leistung in Abhängigkeit vom Ort im Plasma

Abstand [cm]	Leistung [W]	$e^-$ -Temp. [eV]	$e^-$ -Dichte [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	Leistung [W]	$e^-$ -Temp. [eV]	$e^-$ -Dichte [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]
0	150	1,834	0,233	250	1,818	0,399
1		1,823	0,180		1,819	0,317
2		1,740	0,138		1,721	0,256
3		1,662	0,105		1,712	0,203
4		1,641	0,080		1,670	0,164
5		1,547	0,061		1,634	0,132
6		1,492	0,047		1,579	0,105
7		1,414	0,036		1,576	0,083
8		1,377	0,028		1,490	0,065
9		1,229	0,023		1,432	0,053
10		1,234	0,018		1,392	0,043
0	200	1,827	0,310	300	1,852	0,471
1		1,777	0,246		1,777	0,396
2		1,751	0,196		1,747	0,313
3		1,722	0,153		1,691	0,254
4		1,691	0,116		1,688	0,205
5		1,611	0,093		1,666	0,166
6		1,592	0,071		1,587	0,137
7		1,508	0,057		1,523	0,111
8		1,423	0,045		1,512	0,090
9		1,373	0,036		1,493	0,069
10		1,272	0,029		1,460	0,058

Tabelle 7.12: *Langmuir-Sondenmessung* Elektronentemperatur und -dichte von Argon bei Leistungsvariation und 10Pa Druck in Abhängigkeit vom Ort im Plasma

Abstand [cm]	100% $H_2$ in $N_2$		0% $H_2$ in $N_2$		75% $H_2$ in $N_2$	
	$e^-$ -Temperatur [eV]	$e^-$ -Dichte [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	$e^-$ -Temperatur [eV]	$e^-$ -Dichte [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	$e^-$ -Temperatur [eV]	$e^-$ -Dichte [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]
0		1,317	0,025	1,433	0,023	
0,5	1,275	0,027	1,235	0,023	1,344	0,023
1	1,212	0,026	1,163	0,021	1,288	0,021
1,5	1,120	0,025	1,057	0,020	1,096	0,020
2	1,019	0,023	1,013	0,018	1,035	0,019
2,5	0,971	0,021	0,963	0,017	0,983	0,018
3	0,895	0,020	0,848	0,015	0,828	0,018
3,5	0,818	0,020	0,825	0,014	0,753	0,017
4	0,663	0,020	0,750	0,013	0,640	0,016
4,5	0,586	0,019	0,691	0,012	0,566	0,016
5	0,416	0,021	0,555	0,012	0,423	0,016
5,5	0,422	0,019	0,525	0,011	0,322	0,018
6	0,340	0,020	0,435	0,011	0,124	0,026
6,5	0,129	0,030	0,434	0,010	0,083	0,029
7	0,144	0,026	0,338	0,010	0,149	0,020
7,5	0,069	0,034	0,326	0,009	0,060	0,029
8	0,000	0,000	0,138	0,013	0,000	0,000
8,5	0,000	0,000	0,171	0,011	0,000	0,000
9	0,000	0,000	0,214	0,009	0,000	0,000
9,5	0,000	0,000	0,150	0,010	0,000	0,000
10	0,000	0,000	0,000	0,000		

Tabelle 7.13: *Langmuir-Sondenmessung* Elektronentemperatur und -dichte verschiedener Mischungsverhältnisse von  $H_2$  und  $N_2$  in Abhängigkeit vom Ort im Plasma bei 10Pa Druck, 300W Leistung

Abstand [cm]	70% $H_2$ in $N_2$		50% $H_2$ in $N_2$		30% $H_2$ in $N_2$	
	$e^-$ -Temperatur [eV]	$e^-$ -Dichte [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	$e^-$ -Temperatur [eV]	$e^-$ -Dichte [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	$e^-$ -Temperatur [eV]	$e^-$ -Dichte [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]
0	1,307	0,023	1,777	0,042	1,383	0,020
0,5	1,246	0,022	1,754	0,039	1,276	0,019
1	1,094	0,021	1,669	0,037	1,170	0,018
1,5	1,014	0,020	1,516	0,035	1,140	0,016
2	0,988	0,018	1,465	0,032	1,049	0,016
2,5	0,865	0,018	1,428	0,029	0,932	0,015
3	0,779	0,017	1,334	0,028	0,894	0,013
3,5	0,721	0,016	1,209	0,027	0,816	0,013
4	0,592	0,016	1,139	0,025	0,717	0,013
4,5	0,470	0,017	1,045	0,023	0,626	0,013
5	0,427	0,016	0,967	0,021	0,642	0,011
5,5	0,284	0,018	0,929	0,020	0,416	0,013
6	0,217	0,019	0,814	0,019	0,399	0,012
6,5	0,162	0,020	0,749	0,018	0,351	0,011
7	0,000	0,000	0,692	0,017	0,314	0,011
7,5	0,028	0,041	0,637	0,016	0,122	0,016
8	0,000	0,000	0,573	0,015	0,085	0,018
8,5	0,000	0,000	0,539	0,014	0,139	0,013
9	0,000	0,000	0,366	0,016	0,000	0,000
9,5	0,000	0,000	0,388	0,014	0,000	0,000
10		0,327	0,014			

Tabelle 7.14: *Langmuir-Sondenmessung* Elektronentemperatur und -dichte verschiedener Mischungsverhältnisse von  $H_2$  und  $N_2$  in Abhängigkeit vom Ort im Plasma bei 10Pa Druck, 300W Leistung

	100% $H_2$ in $N_2$		0% $H_2$ in $N_2$		75% $H_2$ in $N_2$	
Abstand [cm]	$e^-$ -Temperatur [eV]	$e^-$ -Dichte [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	$e^-$ -Temperatur [eV]	$e^-$ -Dichte [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	$e^-$ -Temperatur [eV]	$e^-$ -Dichte [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]
0,5	1,545	0,044	1,548	0,047	1,655	0,041
1	1,552	0,040	1,478	0,044	1,586	0,039
1,5	1,408	0,040	1,388	0,040	1,575	0,036
2	1,377	0,036	1,376	0,036	1,449	0,035
2,5	1,290	0,033	1,245	0,034	1,369	0,032
3	1,196	0,031	1,262	0,030	1,291	0,029
3,5	1,138	0,029	1,207	0,028	1,229	0,028
4	1,046	0,029	1,098	0,027	1,141	0,027
4,5	0,939	0,028	1,023	0,024	1,027	0,026
5	0,864	0,025	1,014	0,021	0,961	0,023
5,5	0,848	0,022	0,905	0,021	0,866	0,021
6	0,750	0,022	0,830	0,019	0,817	0,020
6,5	0,664	0,021	0,807	0,018	0,748	0,019
7	0,614	0,019	0,760	0,016	0,621	0,019
7,5	0,559	0,018	0,739	0,014	0,549	0,018
8	0,360	0,021	0,672	0,014	0,555	0,016
8,5	0,425	0,017	0,615	0,013	0,371	0,018
9	0,301	0,019	0,559	0,012	0,384	0,016
9,5	0,209	0,021	0,573	0,011	0,290	0,017
10	0,206	0,019	0,508	0,010	0,000	0,014

Tabelle 7.15: *Langmuir-Sondenmessung* Elektronentemperatur und -dichte verschiedener Mischungsverhältnisse von  $H_2$  und  $N_2$  in Abhängigkeit vom Ort im Plasma bei 10Pa Druck, 500W Leistung

Abstand [cm]	70% $H_2$ in $N_2$		50% $H_2$ in $N_2$		30% $H_2$ in $N_2$	
	$e^-$ -Temperatur [eV]	$e^-$ -Dichte [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	$e^-$ -Temperatur [eV]	$e^-$ -Dichte [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]	$e^-$ -Temperatur [eV]	$e^-$ -Dichte [ $10^{18} \cdot m^{-3}$ ]
0		1,777	0,042			
0,5	1,619	0,040	1,754	0,039	1,662	0,036
1	1,591	0,038	1,669	0,037	1,618	0,034
1,5	1,545	0,035	1,516	0,035	1,535	0,031
2	1,462	0,033	1,465	0,032	1,454	0,029
2,5	1,333	0,031	1,428	0,029	1,383	0,028
3	1,282	0,029	1,334	0,028	1,305	0,027
3,5	1,225	0,027	1,209	0,027	1,236	0,025
4	1,047	0,027	1,139	0,025	1,149	0,023
4,5	1,016	0,025	1,045	0,023	1,111	0,021
5	0,943	0,022	0,967	0,021	1,019	0,020
5,5	0,849	0,021	0,929	0,020	0,967	0,019
6	0,778	0,020	0,814	0,019	0,861	0,018
6,5	0,697	0,019	0,749	0,018	0,780	0,017
7	0,641	0,018	0,692	0,017	0,758	0,016
7,5	0,579	0,017	0,637	0,016	0,721	0,014
8	0,516	0,017	0,573	0,015	0,609	0,014
8,5	0,396	0,017	0,539	0,014	0,554	0,013
9	0,381	0,016	0,366	0,016	0,517	0,012
9,5	0,330	0,016	0,388	0,014	0,529	0,011
10	0,253	0,016	0,327	0,014	0,443	0,011

Tabelle 7.16: Langmuir-Sondenmessung Elektronentemperatur und -dichte verschiedener Mischungsverhältnisse von  $H_2$  und  $N_2$  in Abhängigkeit vom Ort im Plasma bei 10Pa Druck, 500W Leistung

# Tabellenverzeichnis

7.1	<i>Massenspektrometrie</i> Kalibriermessung an $CH_4$ . . . . .	47
7.2	<i>Massenspektrometrie</i> Differenz aus Signalen mit und ohne Chopper im Plasma bei 70eV Ionisationsenergie von 17amu, 16amu, 15amu, bei 3Pa Druck, 200W Leistung, insgesamt 10sccm (bzw. 9, 5sccm) Fluss von $H_2$ und $N_2$ . . . . .	48
7.3	<i>Massenspektrometrie</i> Teilchendichten bei 70eV Ionisationsenergie von 15amu, 16amu, 17amu, bei 3Pa Druck, 200W Leistung . . . . .	49
7.4	<i>Massenspektrometrie</i> Teilchendichten unter Druckvariation von 15amu, 16amu, 17amu bei 70eV Ionisationsenergie und 200W Leistung . . . . .	49
7.5	<i>Massenspektrometrie</i> Teilchendichten unter Leistungsvariation von 15amu, 16amu, 17amu bei 70eV Ionisationsenergie und 3Pa Druck . . . . .	49
7.6	<i>Massenspektrometrie</i> Radikalmessung im Plasma von 14amu bei 20eV, 15amu, 16amu bei 14, 7eV, bei 3Pa Druck, 200W Leistung . . . . .	50
7.7	<i>Absorptionsspektroskopie</i> Kühlkurve . . . . .	51
7.8	<i>Absorptionsspektroskopie</i> Relative Absorption in Abhängigkeit vom Druck . . . . .	52
7.9	<i>Absorptionsspektroskopie</i> Verhalten der Halbwertsbreite gegen Druck . . . . .	53
7.10	<i>Absorptionsspektroskopie</i> Verhalten der Teilchendichte von Methan bei Leistungsvariation . . . . .	53
7.11	<i>Langmuir-Sondenmessung</i> Elektronentemperatur und -dichte von Argon bei Druckvariation und 300W Leistung in Abhängigkeit vom Ort im Plasma . . . . .	54
7.12	<i>Langmuir-Sondenmessung</i> Elektronentemperatur und -dichte von Argon bei Leistungsvariation und 10Pa Druck in Abhängigkeit vom Ort im Plasma . . . . .	55
7.13	<i>Langmuir-Sondenmessung</i> Elektronentemperatur und -dichte verschiedener Mischungsverhältnisse von $H_2$ und $N_2$ in Abhängigkeit vom Ort im Plasma bei 10Pa Druck, 300W Leistung . . . . .	56
7.14	<i>Langmuir-Sondenmessung</i> Elektronentemperatur und -dichte verschiedener Mischungsverhältnisse von $H_2$ und $N_2$ in Abhängigkeit vom Ort im Plasma bei 10Pa Druck, 300W Leistung . . . . .	57
7.15	<i>Langmuir-Sondenmessung</i> Elektronentemperatur und -dichte verschiedener Mischungsverhältnisse von $H_2$ und $N_2$ in Abhängigkeit vom Ort im Plasma bei 10Pa Druck, 500W Leistung . . . . .	58
7.16	<i>Langmuir-Sondenmessung</i> Elektronentemperatur und -dichte verschiedener Mischungsverhältnisse von $H_2$ und $N_2$ in Abhängigkeit vom Ort im Plasma bei 10Pa Druck, 500W Leistung . . . . .	59

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Strukturformel Ammoniak . . . . .	3
1.2	Induktive Einkopplung . . . . .	5
1.3	Kapazitive Entladung . . . . .	5
2.1	Aufbau des Massenspektrometers (aus der Versuchsbeschreibung entnommen)	7
2.2	Fragmentierungsmuster von Ammoniak mit $E_{el} = 70\text{eV}$ . . . . .	7
2.3	Fragmentierungsmuster von Wasser . . . . .	9
2.4	Teilchendichte gegen Mischungsverhältnis . . . . .	12
2.5	Teilchendichte unter Druck- variation . . . . .	13
2.6	Teilchendichte unter Leistungs- variation . . . . .	13
2.7	Radikaldichte von N für unterschiedliche Mischungsverhältnisse . . . . .	14
2.8	Ausschnitt aus dem Massenspektrum bei $16\text{amu}$ . . . . .	14
2.9	Radikaldichte für NH und $NH_2$ . . . . .	15
3.1	Vergleich der Linienprofile . . . . .	18
3.2	Verhalten der Absorption gegen Druck . . . . .	19
3.3	Verhalten der Halbwertsbreite gegen Druck . . . . .	19
3.4	Versuchsaufbau (aus Versuchsanleitung kopiert, mit Paint bearbeitet) . . . . .	20
3.5	Sphärische Spiegel in der Plasmakammer (aus der Diplomarbeit von Ivonne Möller kopiert) . . . . .	21
3.6	Absorptionsspektrum von $NH_3$ zwischen $400$ und $1400\text{cm}^{-1}$ (www.hitran.com)	22
3.7	$NH_3$ -Spektrum von $790$ bis $860\text{cm}^{-1}$ . . . . .	22
3.8	Kühlkurve des FCC-780-Lasers . . . . .	22
3.9	Bestimmung von $I(\nu)$ , $I_0$ und der Halbwertsbreite . . . . .	24
3.10	Absorptionslinien von Methan bei $6067\text{cm}^{-1}$ . . . . .	24
3.11	Relative Absorption in Abhängigkeit vom Druck . . . . .	25
3.12	Halbwertsbreite in Abhängigkeit vom Druck . . . . .	25
3.13	Teilchendichte von Methan gegen den Druck . . . . .	26
3.14	Erwartetes Verhalten der Teilchendichte von $H_2$ , $N_2$ und $NH_3$ gegenüber Leistungsvariation . . . . .	27
4.1	Strom-Spannungskennlinie (aus Versuchsanleitung kopiert und mit Paint bearbeitet) . . . . .	29
4.2	Sondenkennlinie (aus Versuchsanleitung kopiert) . . . . .	30
4.3	Versuchsaufbau (aus Versuchsanleitung kopiert) . . . . .	32
4.4	Elektronendichte unter Druckvariation bei $300\text{W}$ . . . . .	33
4.5	Elektronendichte unter Leistungsvariation bei $1\text{Pa}$ . . . . .	33

4.6	Elektronentemperatur gegen Druck bei 300W . . . . .	33
4.7	Elektronentemperatur gegen Leistung mit 1Pa . . . . .	33
4.8	Zuordnung der Diagrammsymbole zu den Mischungsverhältnissen . . . . .	34
4.9	Elektronentemperatur bei 300W . . . . .	35
4.10	Elektronentemperatur bei 500W . . . . .	35
4.11	Elektronendichte bei 300W . . . . .	35
4.12	Elektronendichte bei 500W . . . . .	35
5.1	Heizung im CCP (aus Versuchsbeschreibung kopiert) . . . . .	37
5.2	Heizung im ICP (aus Versuchsanleitung kopiert) . . . . .	37
5.3	Versuchsaufbau (aus Versuchsanleitung kopiert) . . . . .	40
5.4	Anregung bei 75W . . . . .	41
5.5	Anregung bei 140W . . . . .	41
5.6	Anregung bei 120W . . . . .	41
5.7	Anregung bei 250W . . . . .	41
5.8	Emission von Stickstoff . . . . .	42
5.9	Intensität bei Pixel 200 . . . . .	42
5.10	Anregung bei 10Pa . . . . .	43
5.11	Anregung bei 5Pa . . . . .	43
5.12	Anregung bei 1Pa . . . . .	43
5.13	Verhalten der Elektronengeschwindigkeit gegen Druck . . . . .	44
5.14	Verhalten der Randschichtdicke gegen Druck . . . . .	44