

## DISSERTATION

# Reaktionskinetik bei der plasmaunterstützten Diamantsynthese

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Doktors  
der technischen Wissenschaften unter der Leitung von

a.o. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Johann Laimer  
Institut für Allgemeine Physik, E 134

eingereicht an der Technischen Universität Wien,  
Technisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

von

Dipl.-Ing.

**Gerhard Misslinger**

Matrikel Nr.: 8726798

6361 Hopfgarten, Talhäuslweg 18

Wien, Februar 2002



## Kurzfassung

Neben der bereits seit längerem bekannten Erzeugung von synthetischem Diamant durch die Anwendung von hohen Temperaturen und Drücken, ist die Abscheidung an Substraten aus einer aktivierten Gasphase eine relativ neue, technisch und ökonomisch sehr interessante Form der Diamantherstellung. Ein tiefes Verständnis der Reaktionskinetik in der Gasphase und der komplexen Prozesse an der Substratoberfläche ist dazu erforderlich. Ziel dieser Arbeit ist es, die Reaktionskinetik der Gasphase besser zu verstehen. Auf der einen Seite wird die zeitliche Entwicklung von stabilen Spezies in einem beheizbaren Rohrreaktor mit einer Hochfrequenz-Anregung des Gases untersucht. Auf der anderen Seite werden die Ergebnisse mit theoretischen Modellrechnungen, die durch Simulationen mit dem Programmpaket CHEMKIN erhalten wurden, verglichen und daraus interessante Ergebnisse abgeleitet. Als Prozessgase kommen Mischungen aus Wasserstoff mit geringen Beimengungen von verschiedenen Kohlenwasserstoffen, Chlorkohlenwasserstoffen und Kohlendioxid zum Einsatz.

Mit Hilfe eines speziell entwickelten Gasextraktions- und Massenspektrometersystems werden die experimentellen Untersuchungen am Rohrreaktor durchgeführt. Eine mit Helium gespülte Sonde extrahiert Prozessgas aus der aktiven Plasmazone und führt es einem Quadrupol-Massenspektrometer zu. Durch konstruktive Trennung von Analyse- und Ionisationsraum des Massenspektrometers wird das Zeitverhalten des Messsystems entscheidend verbessert. Das zeitliche Auflösungsvermögen des gesamten Messsystems „Sonde mit Massenspektrometer“, welches durch theoretische Überlegungen gerechnet und durch Experimente bestätigt werden kann, beträgt 2,6ms. Für den Vergleich der Ergebnisse aus den Simulationen mit CHEMKIN und den experimentellen Untersuchungen am Rohrreaktor werden die Modellrechnungen mit einer das Messsystem beschreibenden Instrumentenfunktion gefaltet.

Für die Modellierungen der Reaktionskinetik in der Gasphase wird ein neu entwickelter Reaktionsmechanismus bestehend aus 158 Elementarreaktionen mit insgesamt 40 Spezies im C-H-Cl-System eingesetzt. Simulationen im C-H-System werden ebenfalls mit diesem Mechanismus durchgeführt. Der Einfluss des Plasmas wird durch eine unidirektionale Reaktion  $H_2 \rightarrow 2H$  beschrieben. Ergebnisse, die die zeitliche Entwicklung verschiedener stabiler Spezies bzw. Radikale und den Quasi-Gleichgewichtszustand des Plasmas wiedergeben, werden ausführlich beschrieben und diskutiert.

## Abstract

In addition to the well known production of synthetic diamond using high temperature and high pressure, the deposition on substrates with the assistance of an activated gas-phase is a relative new and attractive technique for manufacturing of diamond. A deep knowledge of the gas-phase kinetics and of the complex processes at the surfaces is absolutely essential. The aim of this work is a better understanding of the chemical gas-phase reactions. On the one hand time resolved measurements of stable species in a heated tube-reactor using radio frequency for activation of the gas are investigated. On the other hand the experiments are compared with results of theoretical modelling with the CHEMKIN software package. Gas mixtures of hydrogen with small admixtures of different kinds of hydrocarbons, chlorinated hydrocarbons and carbondioxide are used as feed stock gases.

The experiments on the tube-reactor are performed with a specially developed gas extraction and mass spectrometer system. Small amounts of gas are extracted from the active plasma zone and are transported to the quadrupole mass spectrometer by a helium flushed probe system. In order to achieve a better time resolution the chamber of the mass spectrometer is separated into an ionisation and a mass analysis chamber by a special construction. The characteristic time constant of about 2,6ms can be calculated theoretically and is also verified by experiments. The results of modelling are convoluted with a function describing the measurement system to compare them with the results of the investigations on the reactor.

The simulations with CHEMKIN are performed on the basis of a new mechanism consisting of 158 elementary reactions and totally 40 species in the C-H-Cl-system. Modelling in the C-H-system are performed with the same mechanism. The influence of the plasma is described by an unidirectional reaction  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ . Results, which are describing the temporal development of species and the quasi-steady-state of the plasma, are discussed in detail.

# Inhaltsverzeichnis

Einleitung .....	1
<b>1. Grundlagen .....</b>	<b>2</b>
1.1 Kohlenstoff und seine Modifikationen .....	2
1.2 Eigenschaften von Diamant .....	5
1.3 Diamantsynthese .....	6
HPHT-Verfahren .....	6
CVD-Verfahren .....	6
1.4 CVD-Diamantwachstum .....	8
Einfluss von Sauerstoff .....	10
Einfluss von Halogenen .....	10
<b>2. Gasphasenchemie .....</b>	<b>12</b>
2.1 Einführung .....	12
2.2 Thermodynamische Grundlagen .....	12
Hauptsätze der Thermodynamik .....	12
Extremalprinzipien von thermodynamischen Potentialen .....	13
Berechnung der thermodynamischen Potentiale .....	15
2.3 Reaktionskinetik .....	18
Chemische Reaktionen und deren Reaktionsgeschwindigkeiten .....	18
Dritte Stoßpartner und deren Stoßeﬃzienz .....	20
Druckabhängigkeit von Reaktionen .....	21
2.4 Modellierung .....	26
Programmpakete CHEMKIN und SENKIN .....	26
Einfluss des Plasmas .....	27
Wandrekombination von atomarem Wasserstoff .....	28
Reaktionsmechanismus im C-H-Cl-System .....	29
Einschränkungen des Mechanismus .....	30
Sondenchemie .....	31
<b>3. Experiment .....</b>	<b>33</b>
3.1 Gesamtaufbau .....	33
3.2 Gasversorgung .....	35
Aufbau der Gasversorgung .....	35

Prozessgase.....	36
Sicherheit.....	37
3.3 Rohrofen mit Rohrreaktor.....	38
3.4 Hochfrequenzversorgung.....	41
3.5 Sondensystem.....	42
3.6 Massenspektrometer.....	49
Aufbau des Massenspektrometers.....	49
Dynamisches Verhalten des Massenspektrometers.....	53
Zeitverhalten des Systems Sonde-Massenspektrometer.....	66
3.7 Auswertemechanismus.....	69
Bruchstückmuster.....	73
Relative Empfindlichkeitsfaktoren S.....	73
Absolute Empfindlichkeitsfaktoren A.....	75
Versuchsdurchführung und Auswertung der Spektren.....	77
Faltung der Modellierungen.....	82
<b>4. Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>85</b>
4.1 Modellierung des Quasi-Gleichgewichtszustandes.....	86
Variation der Prozessparameter, Einfluss von Chlor.....	86
Stabile Spezies.....	88
Radikale.....	91
Reaktionskinetik in der Gasphase.....	95
4.2 Temporäre Entwicklung der Gasphase, Vergleich Experiment mit Modellierung ..	99
Einführende Bemerkungen.....	99
Modellierung.....	99
Experiment.....	101
Vergleich Experiment mit Modell.....	102
C-H-System.....	102
Prozessgas $\text{CH}_4$ .....	103
Prozessgas $\text{C}_2\text{H}_2$ .....	106
Prozessgas $\text{C}_2\text{H}_4$ .....	109
Prozessgas $\text{C}_2\text{H}_6$ .....	110
C-H-Cl-System.....	112
Prozessgas $\text{CH}_3\text{Cl}$ .....	112
Prozessgas $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	115
Prozessgas $\text{CHCl}_3$ .....	118

Prozessgas $\text{CCl}_4$ .....	120
Prozessgas $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ .....	121
Prozessgas $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ .....	123
Prozessgas $\text{HCl} + \text{CH}_4$ .....	125
C-H-O-System .....	126
Prozessgas $\text{CO}_2$ .....	127
Prozessgas $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ .....	128
Ergebnisse der Modellierungen .....	129
Quasi-Gleichgewichtszustand .....	129
Temporäre Entwicklung .....	131
<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>135</b>
<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>138</b>
<b>Anhang A</b> <b>Prozessgase</b>	
<b>Anhang B</b> <b>Bruchstückmuster</b>	
<b>Anhang C</b> <b>Reaktionsmechanismus im C-H-Cl-System</b>	
<b>Anhang D</b> <b>Modellierung des Quasi-Gleichgewichtszustandes</b>	
<b>Anhang E</b> <b>Temporäre Entwicklung der Gasphase</b>	
<b>Mein Dank</b>	
<b>Lebenslauf</b>	

## Einleitung

Schon lange vor unserer Zeitrechnung war Diamant ein von den Menschen benutztes Material. Die ersten schriftlichen Hinweise auf die Verwendung von Diamant findet man in der Sanskrit-Schrift Artha-Sastra von Kautilya aus dem vierten Jahrhundert v. Chr., in welcher aktiver Handel mit Diamant in Indien beschrieben wird. Auch in biblischen Texten wird von „yahalom“, welches später in das Griechische „adamas“ übersetzt wurde, gesprochen. Ob das Originalwort aus dem Hebräischen tatsächlich mit „Diamant“ oder nur mit „ein hartes Material“ zu deuten ist, konnte noch nicht eindeutig geklärt werden.<sup>1</sup>

Schmucksteine aus Diamant wurden erst mit der Entwicklung von Schneid- und Poliertechniken bedeutsam. Wegen seiner herausragenden physikalischen Eigenschaften gewann jedoch auch die Technik zunehmend ein starkes Interesse an Diamant.

Die Synthese von künstlichem Diamant gelang erstmals 1955 in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren. Die gewonnenen Diamanten finden vor allem im Bereich der abriebfesten Werkzeuge und in Schleifmitteln ihre Anwendung. Mitte der 70er Jahre konnten erstmals russische Wissenschaftler aus einer aktivierten Gasphase dünne Diamantschichten auf anderen Materialien in einem CVD-Verfahren (chemical vapour deposition) kontinuierlich abscheiden. In der Zwischenzeit wird CVD-Diamant, unterstützt durch intensive Forschungsarbeiten, in einer Vielzahl von verschiedenen Gebieten der Technik verwendet. Diamantbeschichtete, materialabhebende Werkzeuge nützen die enorme Härte von Diamant aus. Die hohe Wärmeleitfähigkeit wird durch Beschichtung von thermisch stark beanspruchten Halbleiterbauelementen ausgenutzt und verhindert ein lokales Überhitzen. Die hervorragenden optischen Eigenschaften werden in Infrarotdetektoren benötigt. Modernste Halbleiterdetektoren, wie sie an Experimenten der Hochenergiephysik verwendet werden, sind auf Basis von CVD-Diamant hergestellt und nutzen auf der einen Seite die guten elektronischen Eigenschaften und auf der anderen Seite die extreme Strahlenfestigkeit des Diamantgitters aus.

Ein tiefes Verständnis der komplexen chemischen und physikalischen Prozesse an der Beschichtungsfläche und in der Gasphase ist Voraussetzung, um die Abscheidung von Diamant in einem CVD-Verfahren optimieren zu können und ihr Anwendung noch vielen anderen Technologien zugänglich zu machen.

# 1. Grundlagen

## 1.1 Kohlenstoff und seine Modifikationen

In der Natur kommt Kohlenstoff in elementarer Form nur als Graphit und Diamant vor. Beide besitzen aufgrund ihrer unterschiedlichen Kristallstruktur extrem unterschiedliche Eigenschaften. Wie aus dem Zustandsdiagramm in Abbildung 1.1 zu erkennen ist, ist unter Normalbedingungen Graphit die stabile Phase, Diamant ist metastabil. Unter Luftabschluss tritt eine messbare Umwandlung von Diamant zu Graphit erst bei Temperaturen von über 1500°C unter geringer Wärmeentwicklung ein.<sup>2</sup>

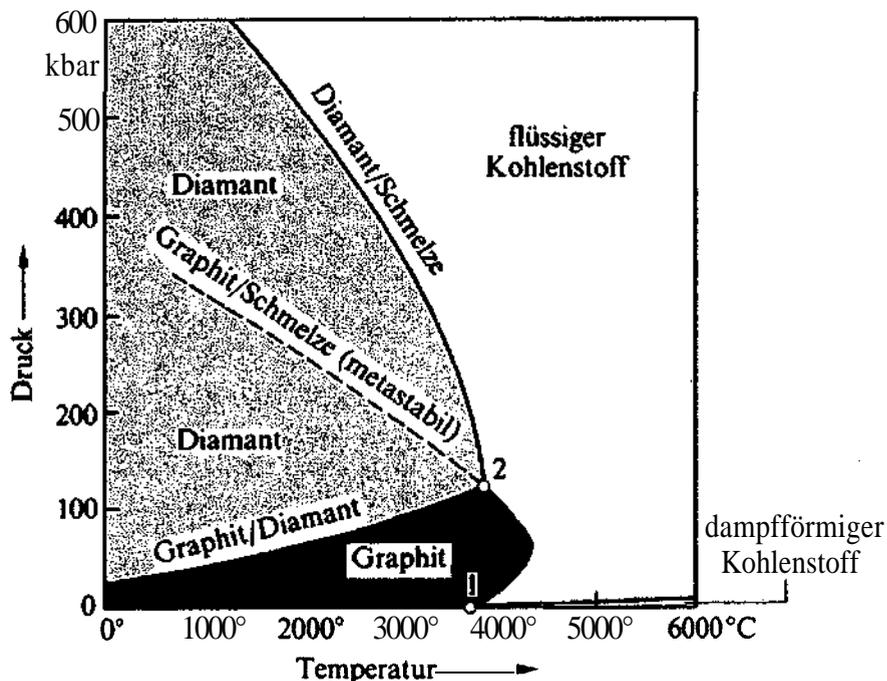


Abb. 1.1: Zustandsdiagramm von Kohlenstoff<sup>3</sup>

Als weitere, aber wirtschaftlich unbedeutende Form wurde Kohlenstoff in Meteoriten in einer Diamant ähnlichen Struktur (Lonsdaleit) gefunden.

In Graphit ist jedes Kohlenstoffatom  $sp^2$ -hybridisiert und bildet mit drei seiner vier Außenelektronen drei lokalisierte, in einer Ebene liegenden  $\sigma$ -Bindungen. Das vierte

Valenzelektron ist in einem delokalisierten  $\pi$ -Orbital untergebracht. Die drei gleichwertigen CC-Bindungen (Bindungsordnung  $1\frac{1}{3}$ ) besitzen einen Abstand von  $1,421\text{\AA}$ . Es entsteht eine in Schichten aufgebaute, Waben ähnliche, hexagonale Struktur. Die Schichten sind durch van der Waals'sche Kräfte nur schwach gebunden (Schichtabstand  $3,35\text{\AA}$ ). Graphit ist dadurch sehr weich. In der Abbildung 1.2 ist der gewöhnlich vorkommende hexagonaler bzw.  $\alpha$ -Graphit dargestellt, bei der jede dritte Schicht in ihrer Lage der ersten entspricht (Schichtenfolge A-B-A). Daneben existiert noch eine andere Form (rhomboedrischer bzw.  $\beta$ -Graphit), bei der erst jede vierte Schicht in ihrer Lage der ersten entspricht (Schichtenfolge A-B-C-A).

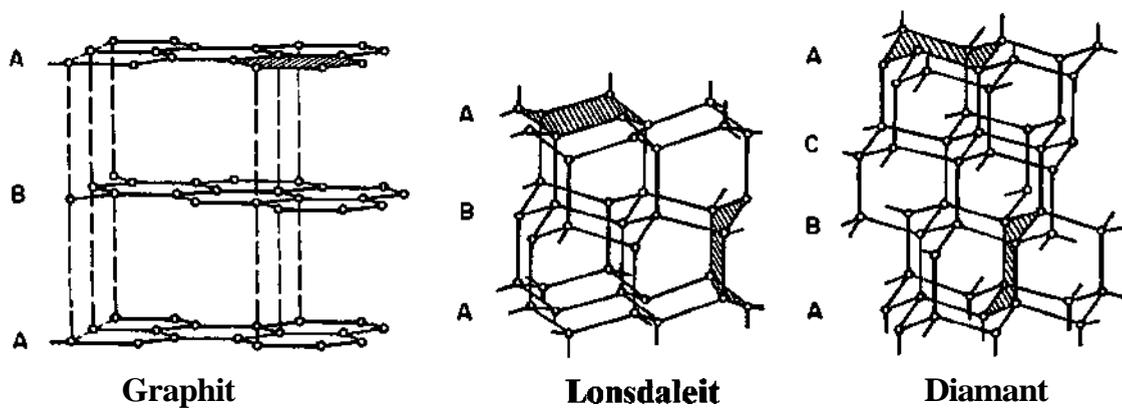


Abb. 1.2: Kristallstrukturen von Kohlenstoff<sup>4</sup>

In Diamant und Lonsdaleit sind die Kohlenstoffatome  $sp^3$ -hybridisiert und bilden mit allen vier Außenelektronen vier gleichwertige, tetraedrisch angeordnete  $\sigma$ -Bindungen. Der Abstand zwischen zwei Atomen beträgt entsprechend einer CC-Einfachbindung  $1,545\text{\AA}$ . Beide Formen unterscheiden sich in ihrer Schichtreihenfolge. In Diamant sind die Atome in eine kubischen Zinkblende-Struktur (Schichtenfolge A-B-C-A), bei Lonsdaleit in einer hexagonalen Wurtzit-Struktur (Schichtenfolge A-B-A) angeordnet. Beide Formen haben sehr ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften.

Kohlenstoff bildet allerdings noch eine Vielzahl weiterer Strukturen, die zum Teil Gegenstand von intensiven Forschungen sind. So z.B. wurde 1985 von R. Curl, H. Kroto und R. Smalley die Fullerene entdeckt. Fullerene sind aus Kohlenstoffatomen aufgebaute, Kugel ähnliche Moleküle, die aus zusammenhängende  $C_6$ - und  $C_5$ -Ringern bestehen. In Abbildung 1.3 ist ein solches aus 60 Atomen bestehendes Molekül dargestellt.

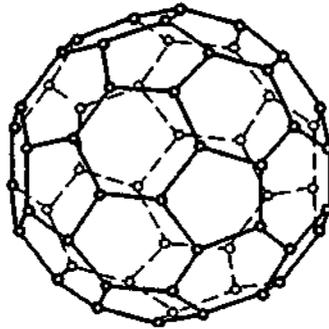


Abb. 1.3: Darstellung eines  $C_{60}$ -Clusters (Buckminster-Fulleren), bestehend aus zwanzig  $C_6$ - und zwölf  $C_5$ -Ringen <sup>5</sup>

In der Zwischenzeit konnte noch eine weitere Anzahl verschiedener Fullere, wie z.B.  $C_{70}$ -,  $C_{76}$ -,  $C_{78}$ -,  $C_{84}$ -,  $C_{120}$ -Clusters hergestellt werden.

Im Jahre 1991 entdeckte S. Iijima die Nanoröhrchen (Nanotubes). Sie bestehen aus zusammenhängenden  $C_6$ -Ringen, die zu schmalen Zylindern gebogen sind (siehe Abbildung 1.4).

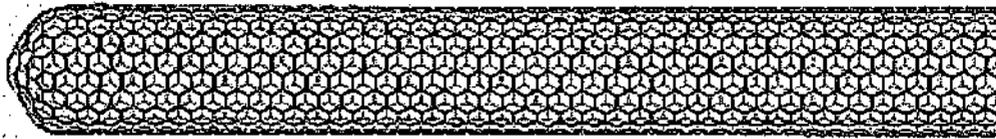


Abb. 1.4: Darstellung eines Nanotubes<sup>6</sup>

Nanotubes besitzt ebenfalls extreme Eigenschaften, sie sind hervorragende Elektronen-Emitter, ihre Zugfestigkeit ist zehnmal höher als bei Stahl, und sie besitzen die Fähigkeit Wasserstoff in großen Mengen aufzunehmen.<sup>7</sup>

Daneben existieren noch ein Vielzahl von weiteren Modifikationen von Kohlenstoff (Ruß, Koks, Pyrokohlenstoff, Kunstgraphit, Aktivkohlenstoff, Kohlenstoff-Fasern, etc.), die durch ihre innere Struktur z.T. sehr unterschiedliche Eigenschaften aufweisen und in der Technik sehr verbreitet sind.

## 1.2 Eigenschaften von Diamant

Die Eigenschaften von Diamant sind in jeder Hinsicht extrem. Allgemein bekannt ist, dass Diamant das härteste Material mit einer Mohs-Härte von 10 ist und dass er einen sehr hohen Brechungsindex, was ihn als Schmuckstein sehr interessant macht, aufweist.

Eigenschaften	Wert	Einheit
Härte	$1,0 \cdot 10^4$	$\text{kg/mm}^2$
tensile Härte	$>1,2$	GPa
kompressive Härte	$>110$	GPa
dynamischer Reibungskoeffizient	0,03	dimensionslos
Schallgeschwindigkeit	$1,8 \cdot 10^4$	m/s
Dichte	3,52	$\text{g/cm}^3$
Young's Modul	1,22	GPa
Poisson's Verhältnis	0,2	dimensionslos
thermischer Expansionskoeffizient	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$\text{K}^{-1}$
thermische Leitfähigkeit	20,0	$\text{W/cm} \cdot \text{K}$
thermischer Schockparameter	$3,0 \cdot 10^8$	W/m
Debye-Temperatur	2200	K
optischer Brechungsindex (bei 591nm)	2,41	dimensionslos
optische Transmission	225 bis fernes IR	nm
dielektrische Konstante	5,7	dimensionslos
dielektrische Stärke	$1,0 \cdot 10^7$	V/cm
Elektronenbeweglichkeit	2200	$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
Lochbeweglichkeit	1600	$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
Elektronen-Sättigungsgeschwindigkeit	$2,7 \cdot 10^7$	cm/s
Loch-Sättigungsgeschwindigkeit	$1,0 \cdot 10^7$	cm/s
Austrittsarbeit	negativ	Oberfläche [111]
Bandlücke	5,45	eV
Elektrischer Widerstand	$10^{13} - 10^{16}$	$\Omega \cdot \text{cm}$

Tab. 1.1: ausgesuchte Eigenschaften von Diamant<sup>8</sup>

Diamant besitzt zudem noch eine Reihe anderer, extremer Eigenschaften. Seine thermische Leitfähigkeit von  $20\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$  ist fünfmal so hoch, als die von Kupfer und ist die höchste von allen bekannten Materialien bei Raumtemperatur. Seine große Bandlücke von  $5,45\text{eV}$  mit einer hohen Beweglichkeit der Elektronen und Löchern lassen ihn als Halbleiter in der Elektronik interessant erscheinen. Weiters ist Diamant bis ins ferne Infrarot durchsichtig, er ist zudem sehr gut gegen Säuren, Strahlung und Hitze beständig. In Tab. 1.1 sind einige Materialeigenschaften von Diamant aufgelistet.

## 1.3 Diamantsynthese

### HPHT-Verfahren

Diamant ist erst bei hohen Drücken die stabile Modifikation von Kohlenstoff. Im Jahre 1955 ist es Wissenschaftlern von General Electric erstmals gelungen, Diamant künstlich herzustellen. Die Umwandlung von Graphit in Diamant erfolgte in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren (HPHT) bei Temperaturen von  $1500$  bis  $1800^\circ\text{C}$ , bei Drücken von  $50$  bis  $100\text{kbar}$  und bei Anwesenheit eines metallischen Katalysators.

Mit diesem Verfahren werden in der Zwischenzeit große Mengen an Diamantpulver für die Industrie erzeugt. Die Erzeugung von größeren Diamanten mit einigen Karat in Schmuckqualität ist prinzipiell möglich, sie ist aber unrentabel. Die Gewinnung aus natürlichen Lagerstätten ist wesentlich kostengünstiger.

### CVD-Verfahren

Ebenfalls in den 50er Jahren gelang es erstmals Diamant in einem Niederdruck-Verfahren zu synthetisieren. In diesen sogenannten CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition) wird Diamant bei einem Druck von typischerweise von  $10$  bis  $100\text{mbar}$  aus der Gasphase abgeschieden. Das Interesse an dieser Methode blieb aber lange Zeit aufgrund der niedrigen Abscheideraten sehr gering, erst seit den 80er Jahren wird an diesem Forschungsgebiet weltweit intensiv gearbeitet.

Als Voraussetzung für die Abscheidung von metastabilen Diamant muss an der Substratoberfläche ein thermodynamischer Nicht-Gleichgewichtszustand vorherrschen. Im konkreten Fall besteht dieser Nicht-Gleichgewichtszustand in der Anwesenheit hoher Konzentrationen von reaktiven Spezies am Substrat. Die Gasphase muss zur Erzeugung solcher Spezies aktiviert werden. In Abb. 1.5 ist der prinzipielle Aufbau des CVD-Prozesses dargestellt.

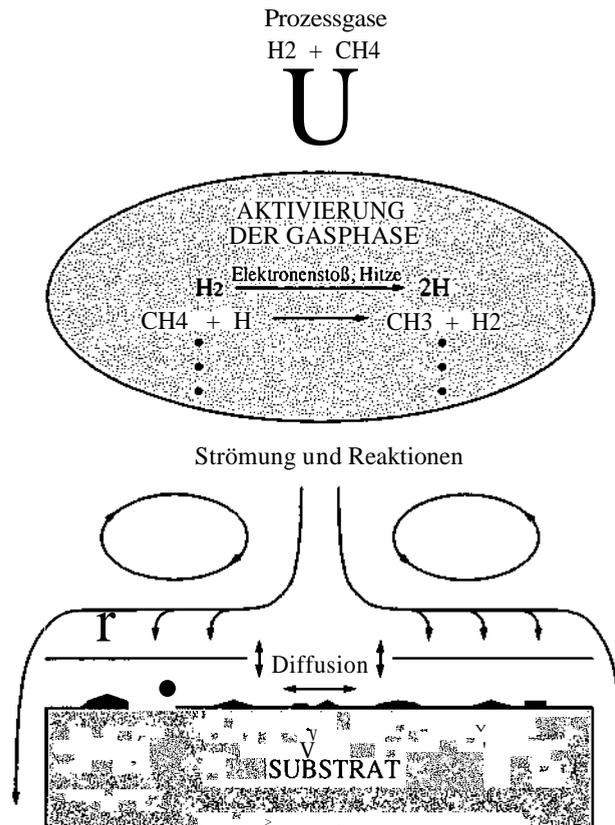


Abb. 1.5: Schematische Darstellung der CVD-Diamantabscheidung

Die Aktivierung der Gasphase kann auf verschiedene Arten erfolgen, die einzelnen CVD-Verfahren werden nach ihnen unterschieden:

- Heißdraht-CVD (Hot-Filament-CVD, HF-CVD)

Die Aktivierung der Gasphase erfolgt durch Dissoziation der Moleküle an einem auf über 2300 K geheizten Drahtes aus Wolfram, Molybdän, Rhenium oder Tantal. Diese Methode wurde erstmals 1982 von Matsumoto et al.<sup>9,10</sup> angewandt. Die erreichbaren Wachstumsraten betragen ca. 1 µm/h, die Qualität der abgeschiedenen Schicht ist durch abdampfendes Metall vom Heißdraht mäßig.

- Hochfrequenz-CVD (RF-CVD)

Die Anregung der Gasphase und Erzeugung eines Plasmas erfolgt bei dieser Methode durch die Einkopplung einer Hochfrequenz im Bereich von einigen hundert kHz bis einigen zehn MHz, typischer Weise erfolgt sie bei der Industriefrequenz von 13,56 MHz. Erstmals wurde diese Methode zur Diamantabscheidung ebenfalls von der japanischen Gruppe um Matsumoto<sup>11</sup> verwendet. Das Plasma kann nach der Art der Einkopplung (induktiv oder kapazitiv) unterschieden werden. Die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden an einer kapazitiv-gekoppelten Glimmentladung durchgeführt.

- Mikrowellen-CVD (MW-CVD)

Mikrowellen zur Erzeugung eines Plasmas zur Diamantsynthese wurde erstmals von Kamo<sup>12</sup> publiziert. Typischer Weise erfolgt die Einstrahlung der Mikrowellen bei 2,45 GHz. Die erreichbaren Abscheideraten sind vergleichbar mit den der HF-CVD, die Qualität der Schichten ist aufgrund des Fehlens von Fremdatomen sehr hoch.

- Plasmajet-CVD

Sehr hohe Abscheideraten von bis zu 1 mm/h können mit diesem Verfahren, welches erstmals von 1988 von Kurihara<sup>13</sup> publiziert wurde, erreicht werden. In einer Bogenentladung wird das Prozessgas dissoziiert und ionisiert. Der Energieeintrag und damit auch der Dissoziationsgrad, die Dichte der reaktiven Spezies und die Abscheideraten sind sehr hoch.

- Azetylen-Sauerstoff-Flammen-CVD

Eine einfache Methode mit der ebenfalls hohe Abscheideraten erzielt werden ist die Verwendung einer Azetylen-Sauerstoff-Flamme, welche mit Azetylen-Überschuss betrieben werden. Die Flamme berührt direkt die Substratoberfläche, diese muss daher gut gekühlt werden.

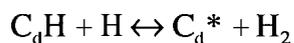
## 1.4 CVD-Diamantwachstum

Die Theorie des Schichtwachstums ist eine zentrale Frage bei der CVD-Diamantsynthese. Als Prozessgase kommen in der Regel Mischungen, die die Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff enthalten, vor. Durch gezielte Zugabe von Halogenen oder Sauerstoff kann das Diamantwachstum positiv im Hinblick auf Wachstumsrate, Abscheidetemperatur und

Qualität der Schichten beeinflusst werden. Eine gute Zusammenfassung über die Theorie des CVD-Diamantwachstums wird von Goodwin et al<sup>14</sup> dargestellt.

Allen Methoden gemeinsam ist der hohe Anteil an atomarem Wasserstoff in der Gasphase. Er ist die treibende Kraft bei der chemischen Erzeugung von verschiedenen Radikalen in der Gasphase und bei der Modifikation der Diamant-Oberfläche. Dem atomarem Wasserstoff werden im Wesentlichen drei Aufgaben in der Diamantsynthese zugeschrieben:

1. An der Oberfläche eines reinen Diamantgitters existieren keine freien Radikalstellen, an der sich ein Kohlenstoffatom anlagern könnte. Diamantwachstum ist nicht möglich. Um die Oberflächenenergie zu minimieren, sind die sogenannten „dangling bonds“ untereinander verbunden. Atomarer Wasserstoff sättigt diese „dangling bonds“ ab und erzeugt eine Wasserstoff-Terminierung der Diamantoberfläche. Erst dadurch wird Diamantabscheidung aus der Gasphase energetisch möglich. Freie Radikalstellen  $C_d^*$  an der Diamantoberfläche entstehen durch Abstraktion des Wasserstoffs an der Oberfläche:



Diese Reaktion ist stark temperaturabhängig. Bei zu niedrigen Temperaturen entstehen zu wenige freie Radikalstellen, die für ein effektives Diamantwachstum notwendig sind. Bei zu hohen Temperaturen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Radikalstellen in unmittelbarer Nachbarschaft entstehen. Diese verbinden sich und stehen somit für das Diamantwachstum nicht mehr zu Verfügung.

An den freien Radikalstelle können sich reaktive Kohlenwasserstoffe aus der Gasphase anlagern



und schließlich kann das adsorbierte Kohlenwasserstoffmolekül in das Diamantgitter eingebaut werden. Eine ausführliche Diskussion über das Diamantwachstum ist in Frenklach et al<sup>15</sup> und Goodwin et al<sup>16</sup> diskutiert. Als Wachstumsspezies wurden einige Spezies, wie C, CH,  $C_2H$ ,  $C_2$ ,  $C_2H$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_2$  vorgeschlagen, wobei aber nur  $CH_3$  und

$C_2H_2$  in einer ausreichenden Konzentration nahe der Substratoberfläche unter typischen CVD-Bedingungen vorhanden ist, um quantitativ das Schichtwachstum erklären zu können. In einigen Experimenten wurde  $^{12}C$  und  $^{13}C$  für eine Isotopenmarkierung der Kohlenstoffatome im verwendeten Prozessgas verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass das Methylradikal  $CH_3$  den größten Beitrag zum Diamantwachstum liefert.

2. Atomarer Wasserstoff besitzt eine sehr hohe Ätzwirkung auf die am Substrat abgeschiedenen Schichten. Die Ätzwirkung an graphitischen Anteilen ist wesentlich stärker ausgeprägt als die am stabilen Diamantgitter. Eine starke Unterdrückung von graphitischen Phasen in der Schicht ist die Folge.
3. Atomarer Wasserstoff ist das mit Abstand bedeutendste Radikal in der Gasphase. Die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Methoden zur Diamantabscheidung unterscheiden sich in der Art und Weise der Produktion des atomaren Wasserstoffs. Aufgrund der sehr hohen Reaktivität ist atomarer Wasserstoff verantwortlich für die meisten chemischen Reaktionen in der Gasphase und auch für die Erzeugung von  $CH_3$ . Einer der zentralen Punkte dieser Dissertation ist die Beschreibung der chemischen Elementarreaktionen in der Gasphase. Diese wird in den folgenden Kapiteln noch ausführlich behandelt.

## **Einfluss von Sauerstoff**

Durch Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas lässt sich die Diamantabscheidung positiv beeinflussen. Die Abscheidung ist nur in einem sehr engen Bereich mit einem atomaren Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff von 1:1 möglich<sup>17</sup>. Der Großteil von Kohlenstoff bzw. Sauerstoff ist dabei als sehr stabiles Kohlenmonoxid CO gebunden und steht nicht für ein Diamantwachstum zur Verfügung. Die positive Wirkung wird auf das Entstehen vom Hydroxylradikal OH in der Gasphase zurückgeführt. OH weist eine sehr hohe Ätzwirkung auf graphitische Anteile am Substrat auf.

## **Einfluss von Halogenen**

Eine ausführliche Diskussion über Diamantabscheidung mit Halogenen ist durch Asmann et al<sup>18</sup> zusammengestellt worden. Die meisten Experimente wurden mit Chlor und Fluor

durchgeführt, einige wenige auch mit Iod und Brom. Der positive Einfluss auf das Diamantwachstum wird auf die sehr hohe Erzeugungsrate von freien Radikalstellen an der Diamantoberfläche durch atomares Chlor bzw. Fluor zurückgeführt. Komplin et al<sup>19</sup> berechnete ein 60mal höhere Erzeugungsrate von freien Radikalstellen durch Chlor als durch Wasserstoff. Bai et al<sup>20</sup> schlug zudem noch  $\text{CH}_2\text{Cl}$  als verantwortliches Wachstumsspezies vor. Letzteres könnte weder durch andere noch durch diese Arbeit bestätigt werden.

Einer der Schwerpunkte dieser Arbeit ist es, den Einfluss von Chlor in der Gasphase detailliert zu beschreiben.

## 2. Gasphasenchemie

### 2.1 Einführung

Eines der Hauptziele der vorliegenden Arbeit ist die Modellierung der Reaktionen in einem plasmaaktiviertem Gasgemisch. Um die chemischen Zusammensetzung und deren Reaktionen berechnen und verstehen zu können, sind Grundkenntnisse der Thermodynamik notwendig, die hier kurz dargestellt werden. Die Darstellungsweise orientiert sich dabei an den Standardwerken von P.W. Atkins<sup>21</sup> und G. Adam<sup>22</sup>.

### 2.2 Thermodynamische Grundlagen

#### Hauptsätze der Thermodynamik

Die Grundlagen der Thermodynamik basieren auf den drei Hauptsätzen der Thermodynamik.

Der Erste Hauptsatz entspricht dem Energieerhaltungssatz. Die Energie eines abgeschlossenen System ist konstant. Es ist unmöglich, Energie aus dem Nichts zu erzeugen (Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile erster Art). Mathematisch ausgedrückt bedeutet das, dass die Änderung der innere Energie  $U$  eines Systems aus der Summe der zugeführten Wärme  $Q$  und Arbeit  $A$  abhängt .

$$U_2 - U_1 = Q + A \quad (2.1)$$

Differentiell ausgedrückt bedeutet der 1. Hauptsatz, dass das Differential  $dU$  der inneren Energie wegunabhängig ist.

$$dU = d'Q + d'A \quad (2.2)$$

Im Gegensatz dazu sind die Differentiale  $d'Q$  und  $d'A$  wegabhängig.

Im Zweiten Hauptsatz werden thermodynamische Zustandsänderungen ausgeschlossen, deren einzige Wirkung darin besteht, dass eine Wärmemenge einem Wärmespeicher entzogen und vollständig in Arbeit umgesetzt wird (Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art). In weiterer Folge führt dies zur Definition einer neuen Zustandsfunktion, der sogenannten Entropie  $S$ . Die Entropiedifferenz zweier Zustände in einem abgeschlossen System ist durch

$$S_2 - S_1 = \int_{Z_1}^{Z_2} \frac{d'Q_{rev}}{T} \quad (2.3)$$

gegeben, wobei der Integrationsweg irgendein reversibler Weg zwischen den Zuständen  $Z_1$  und  $Z_2$  ist. Für beliebige Zustandsänderungen ergibt sich die Clausius'sche Ungleichung

$$dS \geq \frac{d'Q}{T} \quad (2.4)$$

wobei das Gleichheitszeichen nur für reversible Zustandsänderungen gilt.

Im Dritten Hauptsatz (Nernst'sches Wärmetheorem) wird die Entropie  $S$  am absoluten Nullpunkt mit  $S_{T=0K}=0$  festgelegt. In weiterer Folge werden dadurch Integrationskonstanten in thermodynamischen Potentialen definiert.

## Extremalprinzipien von thermodynamischen Potentialen

Aus der Clausius'sche Ungleichung 2.4 ergibt sich unmittelbar, dass die Entropie  $S$  für spontane Vorgänge (auch chemische Reaktionen) immer zunehmen muss. Im thermodynamischen Gleichgewicht erreicht die Entropie ihr Maximum

$$S_{Gleichgewicht} = Max \quad (2.5)$$

Dieses Gesetz ist universal und gilt für alle abgeschlossenen Systeme.

In der Realität sind die betrachteten Systeme nicht abgeschlossen, sie sind nicht vollständig unabhängig von ihrer Umgebung. Zustandsänderungen müssen daher bestimmte Randbedingungen erfüllen, sie laufen zum Beispiel bei konstanter Temperatur  $T$  (isotherm), bei konstantem Druck  $p$  (isobar), bei konstantem Volumen  $V$  (isochor) oder ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung (adiabatisch) ab. Durch Einführung thermodynamischer Potentiale kann der Gleichgewichtszustand auch unter bestimmten Randbedingungen mit Hilfe von Extremalprinzipien berechnet werden.

Die freie Energie  $F$  (Helmholtz Energie) und die freie Enthalpie  $G$  (Gibbs Potential) sind durch

$$\begin{aligned} F &:= U - T \cdot S \\ G &:= H - T \cdot S = U + p \cdot V - T \cdot S \end{aligned} \quad (2.6a, b)$$

definiert, wobei  $H$  für die Enthalpie steht. Aus den obigen Definitionen erhält man

$$\begin{aligned} dF &= dU - S \cdot dT - T \cdot dS \\ dG &= dU + V \cdot dp + p \cdot dV - S \cdot dT - T \cdot dS \end{aligned} \quad (2.7a, b)$$

Betrachtet man nun eine isotherm, isochore Zustandsänderung ( $dT=0$ ,  $dV=0$ ), so ergibt sich aus 2.2

$$dU = d'Q + d'A = d'Q - p \cdot dV = d'Q \quad (2.8)$$

Unter Berücksichtigung der Clausius'schen Ungleichung 2.4 erhält man

$$dU - T \cdot dS < 0 \quad (2.9)$$

Vergleicht man 2.9 mit 2.7a so erhält man mit der Bedingung  $dT=0$

$$dF = dU - T \cdot dS < 0 \quad (2.10)$$

Im Gleichgewicht wird daher die freie Energie  $F$  bei isotherm, isochoren Zustandsänderungen ein Minimum.

Analog erhält man bei isotherm, isobaren Prozessen ( $dT=0$ ,  $dp=0$ )

$$dU = dQ + d'A = d'Q - p \cdot dV \quad (2.11)$$

bzw. mit der Clausius'schen Ungleichung 2.4

$$dU + p \cdot dV - T \cdot dS < 0 \quad (2.12)$$

Setzt man  $dT=0$  und  $dp=0$  in 2.7b ein, so ergibt sich

$$dG = dU + p \cdot dV - T \cdot dS < 0 \quad (2.13)$$

Bei isotherm, isobaren Prozessen wird daher im Gleichgewicht die freie Enthalpie  $G$  ein Minimum.

Es sei noch kurz angemerkt, dass als Arbeit in den Gleichungen 2.10 und 2.13 nur die Volumsarbeit ( $d'A=-pdV$ ) berücksichtigt wurde.

## Berechnung der thermodynamischen Potentiale

Die Enthalpie  $H_k^0$  und die Entropie  $S_k^0$  bei Standarddruck (Index 0) lassen sich bei einem idealen Gas einfach aus der spezifischen Wärme  $C_{p,k}^0$  berechnen. Der untere Index bezieht sich auf die Spezies  $k$ .

$$H_k^0 = \int_0^T C_{p,k}^0 \cdot dT \quad (2.14)$$

$$S_k^0 = \int_0^T \frac{C_{p,k}^0}{T} \cdot dT \quad (2.15)$$

Im Programmpaket CHEMKIN werden die verschiedenen thermodynamische Potentiale mit Hilfe von Polynomen mit den Koeffizienten  $a_{n,k}$  berechnet. Die spezifische Wärme  $C_{p,k}^0$  wird mit Hilfe eines Polynoms fünften Grades angenähert. Sie ergibt sich zu

$$\frac{C_{p,k}^{\circ}}{R} = a_{1k} + a_{2k}T + a_{3k}T^2 + a_{4k}T^3 + a_{5k}T^4 \quad (2.16)$$

Die Koeffizienten  $a_{n,k}$  werden von CHEMKIN aus einer thermodynamischen Datenbank<sup>23,24</sup> entnommen. Sie sind jeweils auch nur für einen bestimmten Temperaturbereich gültig. Durch Integration von 2.16 erhält man aus 2.14 und 2.15 für die Enthalpie  $H$  und Entropie  $S$

$$\frac{H_k^0}{RT} = a_{1k} + \frac{1}{2}a_{2k}T + \frac{1}{3}a_{3k}T^2 + \frac{1}{4}a_{4k}T^3 + \frac{1}{5}a_{5k}T^4 + \frac{a_{6k}}{T} \quad (2.17)$$

$$\frac{S_k^0}{R} = a_{1k} \ln T + a_{2k}T + \frac{1}{2}a_{3k}T^2 + \frac{1}{3}a_{4k}T^3 + \frac{1}{4}a_{5k}T^4 + a_{7k} \quad (2.18)$$

Die innere Energie  $U$ , die freie Energie  $F$  und die freie Enthalpie  $G$  können mit

$$U_k^0 = \int \frac{H_k^0}{T^2} dT \quad (2.19)$$

$$F_k^0 = U_k^0 - T \cdot S_k^0 \quad (2.20)$$

$$G_k^0 = H_k^0 - T \cdot S_k^0 \quad (2.21)$$

einfach bestimmt werden.

Bei Gasmischungen berechnet sich die spezifische Wärme, die Enthalpie und die innere Energie durch gewichtete Mittelwertbildung über alle Spezies

$$\bar{C}_p = \sum_{k=1}^K X_k \cdot C_{p,k} \quad (2.22)$$

$$\bar{H} = \sum_{k=1}^K X_k \cdot H_k \quad (2.23)$$

$$\bar{U} = \sum_{k=1}^K X_k U_k \quad (2.24)$$

Die Gewichtungsfaktoren  $X_k$  repräsentieren die Molenbrüche der entsprechenden Gasspezies  $k$  im Gasgemisch.

Die Berechnung aller anderen Potentiale ist mehr komplex, es kommt es zum Auftreten sogenannter Mischungsterme. Die Entropie der Spezies  $k$  in einer Gasmischung berechnet sich zu

$$S_k = S_k^0 - R \ln X_k - R \ln \frac{P}{P_0} \quad (2.25)$$

Die mittlere Gesamtentropie erhält man wiederum durch gewichtete Mittelung

$$\bar{S} = \sum_{k=1}^K X_k \left[ S_k^0 - R \ln X_k - R \ln \frac{P}{P_0} \right] \quad (2.26)$$

Ebenso berechnet sich die mittlere freie Energie

$$\bar{F} = \sum_{k=1}^K X_k \left[ U_k - T \cdot \left( S_k^0 - R \ln X_k - R \ln \frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (2.27)$$

bzw. die mittlere freie Enthalpie

$$\bar{G} = \sum_{k=1}^K X_k \left[ H_k - T \cdot \left( S_k^0 - R \ln X_k - R \ln \frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (2.28)$$

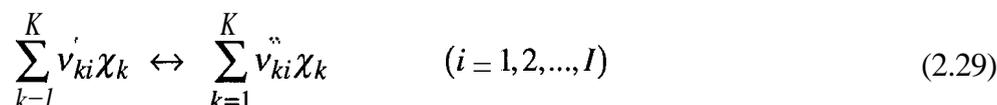
Durch Bestimmung des Minimums von der mittlere freie Energie  $\bar{F}$  (bei  $T, V = \text{konstant}$ ) bzw. von der mittleren freien Enthalpie  $\bar{G}$  (bei  $T, p = \text{konstant}$ ) erhält man für ein Gasgemisch die Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht.

## 2.3 Reaktionskinetik

Mit Hilfe der thermodynamischen Potentiale kann der Gleichgewichtszustand eines Gasgemisches berechnet werden. Aus den Potentialen kann jedoch keine Aussage getroffen werden, wie lange bzw. auf welchem Weg der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Zusätzliche Parameter sind notwendig, um im Rahmen der Reaktionskinetik Aussagen über den zeitlichen Verlauf zu erhalten.

### Chemische Reaktionen und deren Reaktionsgeschwindigkeiten

Allgemein lässt sich ein Reaktionsmechanismus bestehend aus  $I$  Elementarreaktionen mit insgesamt  $K$  Spezies in der Form



darstellen, wobei  $v_{ki}$  die stöchiometrischen Koeffizienten und  $\chi_k$  das chemische Symbol der  $k$ -ten Spezies bezeichnen. Normalerweise sind bei Elementarreaktionen nur wenige Spezies beteiligt, die  $v_{ki}$  Matrix ist daher für große Reaktionsmechanismen nur sehr schwach besetzt.

Die Produktionsrate  $\dot{\omega}_k$  von der  $k$ -ten Spezies kann als Summe über alle Reaktionen angeschrieben werden

$$\dot{\omega}_k = \frac{d[\chi_k]}{dt} = \sum_{i=1}^I v_{ki} \cdot q_i \quad (k = 1, 2, \dots, K) \quad (2.30)$$

$$v_{ki} = v_{ki}'' - v_{ki}' \quad (2.31)$$

Die Nettoumsätze  $q_i$  der  $i$ -ten Reaktion lassen sich aus der Differenz aus Vor- und Rückwärtsreaktion berechnen.

$$q_i = \prod_{k=1}^K [\chi_k]^{v_{ki}'} - \prod_{k=1}^K [\chi_k]^{v_{ki}''} \quad (2.32)$$

In der letzten Gleichung sind  $k_i^{\rightarrow}$  und  $k_i^{\leftarrow}$  die Geschwindigkeitskonstanten der Vor- bzw. der Rückwärtsreaktion,  $[\chi_k]$  ist die molare Konzentration der k-ten Spezies.

Für die Berechnung der Nettoumsätze bzw. der zeitlichen Änderung der Konzentrationen ist die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für die einzelnen Reaktionen notwendig. Generell werden die Geschwindigkeitskonstanten in einer erweiterten Arrhenius-Form angegeben

$$k = A \cdot T^{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (2.33)$$

Die Kinetik einer chemischen Reaktion wird durch einen präexponentiellen Faktor  $A$ , einen Temperaturexponenten  $\beta$  und der Aktivierungsenergie  $E_A$  beschrieben.

Bei einer reversiblen Reaktion sind die Geschwindigkeitskonstanten der Vor- und der Rückwärtsreaktion voneinander abhängig. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist der gesamte Nettoumsatz einer bestimmten Reaktion gleich null. Vor- und Rückwärtsreaktion stehen also über eine Gleichgewichtskonstante  $K_{c,i}$  (in Konzentrationseinheiten) in eindeutiger Beziehung

$$K_{c,i} = \frac{k_i^{\rightarrow}}{k_i^{\leftarrow}} \quad (2.34)$$

Im verwendeten Programmpaket CHEMKIN wird als Eingabeparameter für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_i^{\rightarrow}$  und  $k_i^{\leftarrow}$  nur die drei Faktoren  $A$ ,  $\beta$  und  $E_A$  der Hinreaktionen benötigt. Die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion wird mit Hilfe der thermodynamischen Datenbank berechnet. In dieser Arbeit soll nur kurz die Vorgangsweise von CHEMKIN beschrieben werden. Für eine ausführlichere Diskussion sei an weiterführende Literatur<sup>25</sup> verwiesen.

Die Gleichgewichtskonstante  $K_{c,i}$  kann auch in Verhältnissen der Partialdrücke zum Standarddruck  $p_0$  dargestellt werden. Es ergibt sich

$$K_{c,i} = \prod_{p,i} \left( \frac{p_i}{p_0} \right)^{\sum_{k=1}^K \nu_{ki}} \quad (2.35)$$

Die neue Gleichgewichtskonstante  $K_{p,i}$  berechnet sich aus der Änderung der freien Standardenthalpie  $\Delta G^\circ$

$$K_{p,i} = \exp\left(\frac{\Delta G_i^\circ}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_i^\circ}{R} - \frac{\Delta H_i^\circ}{R \cdot T}\right) \quad (2.36)$$

In der letzten Formel wurde der einfache Zusammenhang

$$\Delta G_i^\circ = \Delta H_i^\circ - T \cdot \Delta S_i^\circ \quad (2.37)$$

verwendet. Für die Änderung der Standardenthalpie  $\Delta H^\circ$  bzw. für die Änderung der freien Standardentropie  $\Delta S^\circ$  gelten die Beziehungen

$$\Delta S_i^\circ = \sum_{k=1}^K \nu_{ki} \cdot S_k^\circ \quad (2.38)$$

$$\Delta H_i^\circ = \sum_{k=1}^K \nu_{ki} \cdot H_k^\circ \quad (2.39)$$

### Dritte Stoßpartner und deren Stoßeﬃzienz

In einigen Reaktionen ist das Vorhandensein eines dritten Stoßpartners in einer chemischen Reaktion notwendig, damit der Energie- und der Impulserhaltungssatz nicht verletzt werden. Ein Beispiel dafür ist die Reaktion von zwei Methylradikalen zu Ethan



Der dritte Stoßpartner  $M$  bleibt während der chemischen Reaktion unverändert, er kann aber die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Im Allgemeinen kann dieses Phänomen durch Angabe einer Stoßeﬃzienz  $\alpha_{ki}$  berücksichtigt werden.

Im Programmpaket CHEMKIN wird die Formel 2.32 für die Nettoumsätze bei Vorhandensein eines dritten Stoßpartners durch

$$q_i = \left( \sum_{k=1}^K \alpha_{ki} [\chi_k] \right) \cdot \left( k_i^{\rightarrow} \prod_{k=1}^K [\chi_k]^{v_{ki}'} - k_i^{\leftarrow} \prod_{k=1}^K [\chi_k]^{v_{ki}''} \right) \quad (2.41)$$

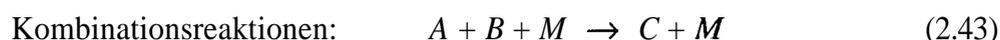
erweitert. Der erste Faktor berücksichtigt hier die Stoßeffizienz vom dritten Stoßpartnern. Im Falle, dass alle Spezies dieselbe Stoßeffizienz  $\alpha_{ki}=1$  aufweisen, gilt die einfache Beziehung

$$[M] = \sum_{k=1}^K [\chi_k] \quad (2.42)$$

Es kann auch eine bestimmte Spezies als dritter Stoßpartner ausgeschlossen werden. Die Stoßeffizienz wird in so einem Fall auf  $\alpha_{ki}=0$  gesetzt.

## Druckabhängigkeit von Reaktionen

In einer ganzen Reihe von Reaktionen tritt zusätzlich eine Druckabhängigkeit in der Geschwindigkeitskonstante auf. Diese Reaktionen laufen über einen geschwindigkeitsbestimmenden, unimolekularen Schritt ab. Solche unimolekulare Reaktionen werden, wie sie bereits im letzten Kapitel kurz beschrieben wurden, durch einen dritten Stoßpartner M bestimmt. Allgemein können solche Reaktionen mit



beschrieben werden. Die eigentliche Reaktion läuft aber nicht direkt, sondern über einen aktivierten Zustand eines Zwischenmoleküls ab. Anhand der Isomerisationsreaktion 2.45 soll dies nun näher erläutert werden:

Das Molekül A stößt mit einem Fremdmolekül M zusammen und wird auf Kosten der Translationsenergie von M angeregt:



$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a^{\rightarrow} [A][M] \quad (2.47)$$

Durch Stoß mit einem anderen Molekül M kann das angeregte Molekül  $A^*$  seine Energie wieder verlieren:



$$\frac{d[A^*]}{dt} = -k_a^{\leftarrow} [A^*][M] \quad (2.49)$$

Das angeregte Molekül  $A^*$  kann aber auch einen unimolekularen Zerfall erleiden:



$$\frac{d[A^*]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -k_b [A^*] \quad (2.51)$$

Ist der letzte Schritt sehr langsam, so ist er geschwindigkeitsbestimmend, der Gesamtprozess wird von dem unimolekularen Schritt dominiert. In der Näherung des stationären Zustandes gilt für die Bildungsgeschwindigkeit von  $A^*$  der Zusammenhang

$$0 = \frac{d[A^*]}{dt} = k_a^{\rightarrow} [A][M] - k_a^{\leftarrow} [A^*][M] - k_b [A^*] \quad (2.52)$$

Daraus folgt

$$[A^*] = \frac{k_a^{\rightarrow} [A][M]}{k_b + k_a^{\leftarrow} [M]} \quad (2.53)$$

und das Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von B lautet somit

$$\frac{d[B]}{dt} = k_b[A^*] = \frac{k_b k_a^{\rightarrow} [A][M]}{K_v + k_a^{\leftarrow} [M]} \quad (2.54)$$

In der letzten Formel kristallisieren sich bereits zwei Grenzfälle in Abhängigkeit vom Nenner heraus.

Im ersten Grenzfall oder im Hochdruck-Limit gilt

$$\text{Hochdruck-Limit: } k_b \ll k_a^{\leftarrow} [M] \quad (2.55)$$

Das Bildungsgesetz für B aus Gleichung 2.54 vereinfacht sich somit zu

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_b k_a^{\rightarrow}}{k_a^{\leftarrow}} [A] =: k_{\infty} [A] \quad (2.56)$$

und hängt nicht mehr von [M] ab. Der Deaktivierungsprozess überwiegt zum unimolekularen Zerfall aufgrund des hohen Druckes.

Im zweiten Grenzfall oder im Niederdruck-Limit gilt

$$\text{Niederdruck-Limit: } k_b \gg k_a^{\leftarrow} [M] \quad (2.57)$$

Das Bildungsgesetz für B bleibt von [M] abhängig und wird zu

$$\frac{d[B]}{dt} = k_a^{\rightarrow} [A][M] =: k_0 [A][M] \quad (2.58)$$

Bei kleinen Drücken ist die bimolekulare Bildung von  $A^*$  der geschwindigkeitsbestimmende Faktor.

Im Programmpaket CHEMKIN ist bei solchen Reaktionen die Angabe der Parameter  $A$ ,  $\beta$  und  $E_A$  im Hoch- bzw. im Niederdruck-Limit erforderlich, daraus ergeben sich die Geschwindigkeitskonstanten in der Form

$$k_{\infty} = A_{\infty} \cdot T^{\beta_{\infty}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,\infty}}{R \cdot T}\right) \quad (2.59)$$

$$k_0 = A \cdot T^{\beta_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,0}}{R \cdot T}\right) \quad (2.60)$$

Im Übergangsbereich („fall-off“ Bereich) ergibt sich für die Bildung von B

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{eff}[A] \quad (2.61)$$

mit einer effektiven Geschwindigkeitskonstanten  $k_{eff}$

$$k_{eff} = k_{\infty} \cdot \left(\frac{p_r}{1 + p_r}\right) \cdot F \quad (2.62)$$

wobei der reduzierte Druck  $p_r$  durch

$$p_r = \frac{k_{\eta}}{k_{\infty}}[M] \quad (2.63)$$

gegeben ist. Wie leicht durch Einsetzen der Definitionen für  $k_0$  und  $k_{\infty}$  (aus 2.56 und 2.58) überprüft werden kann, ist die Formel 2.62 (mit Ausnahme der Funktion F) identisch mit 2.54. Sie wird nur in den Parametern aus dem Hoch- bzw. Niederdruck-Limit dargestellt. Auf die Funktion F soll im Weiteren noch kurz näher eingegangen werden.

In der obigen Ableitung ist die Funktion F einfach durch

$$F = 1 \quad (2.64)$$

gegeben. Dies entspricht auch der Näherung von Lindemann<sup>26</sup> und Hinshelwood<sup>27</sup>. Die Ergebnisse, die man mit dieser Methode erhält sind jedoch meistens zu hoch. Der Grund dafür ist, dass für die meisten Reaktionen ganz bestimmte Anregungen notwendig sind, damit die Reaktion ablaufen kann. Sie sprechen auch nicht von einem aktivierten Zwischenmolekül  $A^{\ddagger}$  sondern nur von einem angeregten Molekül  $A^*$ . In einem angeregten Molekül  $A^*$  ist die Anregungsenergie über viele Freiheitsgrade verteilt, in

einem aktivierten Molekül  $A^\ddagger$  ist die Energie so verteilt, dass die Reaktion möglich ist. Der unimolekulare Teil der Reaktion sollte daher besser in der Form



geschrieben werden, wobei für jeden Schritt eigene Geschwindigkeits-Koeffizienten notwendig sind. In der RRK-Theorie (Rice-Ramsperger-Kassel) hängen die Zahlenwerte dieser Geschwindigkeits-Koeffizienten mit der Anzahl und den Frequenzen der zugänglichen Schwingungs-Freiheitsgrade zusammen. Die weiterentwickelte RRKM-Theorie (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) berücksichtigt auch die Rotation der Moleküle. In dieser Arbeit kann jedoch nicht auf Details dieser Theorien eingegangen werden, der Leser sei auf weiterführende Literatur<sup>28</sup> verwiesen.

Eine bessere Annäherung als die Lindemann-Form im „fall-off Bereich“ liefert die Troe-Form<sup>29</sup> der Funktion  $F$ . Die Funktion  $F$  wird durch

$$\log F = \frac{\log F_{cent}}{1 + \left[ \frac{c + \log p_r}{n - d(c + \log p_r)} \right]^2} \quad (2.66)$$

dargestellt, wobei die Konstanten durch

$$c = -0,4 - 0,67 \log F_{cent} \quad (2.67)$$

$$n = 0,75 - 1,27 \log F_{cent} \quad (2.68)$$

$$d = 0,14 \quad (2.69)$$

gegeben sind.  $F_{cent}$  wird durch

$$F_{cent} = (1-a) \exp\left(-\frac{T}{***}\right) + a \exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(-\frac{T^{**}}{c}\right) \quad (2.70)$$

bestimmt. Im Programmpaket CHEMKIN müssen bei Verwendung der Troe-Form weitere vier Parameter  $a$ ,  $T^{***}$ ,  $T^*$  und  $T^{**}$  angegeben werden. Bei Angabe von nur drei Parametern, wird  $T^{**} = \infty$  gesetzt.

## 2.4 Modellierung

### Programmpakete CHEMKIN und SENKIN

Die Modellierung der Gasphasenprozesse wurde mit den Programmpaketen CHEMKIN<sup>30</sup> und SENKIN<sup>31</sup> durchgeführt. Es handelt sich hierbei um Fortran-Programmpakete, die vom Sandia National Laboratories entwickelt wurden. Die Programme sind in Modulbauweise aufgebaut.

Im Wesentlichen wird mit CHEMKIN die Reaktionskinetik wie sie im letzten Kapitel beschrieben wurde, behandelt. Als Eingabefile ist eine Liste mit allen verwendeten Spezies und einem dazugehörigen Mechanismus notwendig. Der Mechanismus beinhaltet alle Elementarreaktion mit den jeweiligen Parameter  $A$ ,  $\beta$ ,  $E_A$  aus der Arrhenius-Form zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  und eventuell auch Stoßeffizienzen für dritte Stoßpartner  $M$ . Bei druckabhängigen Reaktionen sind die Parameter für das Hoch- und das Niederdruck-Limit anzugeben, für den „Fall-Off Bereich sind zusätzlich bei Verwendung der Troe-Form auch die entsprechenden Troe-Koeffizienten notwendig.

SENKIN löst unter Zuhilfenahme von CHEMKIN das zeitliche Problem. Als Eingangsparameter benötigt das Programm die anfängliche Gaszusammensetzung mit Druck und Temperatur und selbstverständlich auch Angaben über die Art des Problems. In der vorliegenden Arbeit wurden die Modellierungen ausschließlich mit den Randbedingungen  $T = \text{konstant}$  und  $p = \text{konstant}$  durchgeführt.

## Einfluss des Plasmas

Der Plasmazustand beeinflusst in vielfältiger Weise die Reaktionen in der Gasphase. Verschiedenste Prozesse der Anregung, Ionisation und Dissoziation durch Elektronenstoß, Ionenstoß, Stoß mit Neutralteilchen oder elektromagnetischer Strahlung sind möglich. Für eine exakte Beschreibung der Gasphasenchemie im Plasmazustand wäre eine sehr große Anzahl von Reaktionen notwendig, deren Reaktionsdaten zum Großteil nicht bekannt sind.

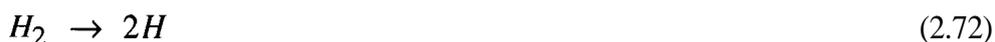
In einem Hochfrequenzplasma, welches in dieser Arbeit verwendet wird, sind nur sehr geringe Elektronendichten zu erwarten. Der Kathodenfall beschränkt sich auf eine sehr kleine Distanz, der gesamte Entladungsraum ist von der positiven Säule erfüllt. Die Ionendichte ist im Vergleich zur Neutralteilchendichte als vernachlässigbar zu betrachten. Eine ausführlichere Diskussion ist in der Dissertation von T. Lang<sup>32</sup> gegeben. Die Gasphasenprozesse können daher in guter Näherung durch Reaktionen mit Neutralteilchen beschrieben werden.

Der wichtigste Einfluss des Plasmas besteht in der Erzeugung von atomarem Wasserstoff durch Elektronenstoß-Dissoziation von  $H_2$



Die Schwellenergie zur Erzeugung von zwei H-Atomen im Grundzustand beträgt  $8,8\text{eV}$ <sup>33</sup>. Die Schwellenergie zur Ionisation von  $H_2$  durch Elektronenstoß ( $H_2 + e \rightarrow H_2^+ + 2e$ ) liegt bei  $15,4\text{eV}$  und ist somit deutlich höher. Da die Schwellenenergien der Prozesse, welche zu angeregten Produkten führen, höher liegen und diese Prozesse geringere Wirkungsquerschnitte aufweisen, liegt auch der Schluss nahe, dass die erzeugten H-Atome im Grundzustand vorliegen. Zudem liegt bei den untersuchten Plasmen zur Diamantsynthese Wasserstoff im großen Überfluss vor, Elektronenstoß-Dissoziation von anderen Spezies kann vernachlässigt werden. Die Gasphasenreaktionen werden durch das Überangebot von Wasserstoff geprägt.

Im verwendeten Modell wird der Einfluss des Plasmas durch die fiktive, irreversible Reaktion



berücksichtigt (siehe Reaktionsmechanismus Reaktion R 1). Die dazugehörige Reaktionsrate ist in den Simulationen ein weitgehend freier Faktor und spiegelt im weiteren Sinne die zugeführte Hochfrequenzleistung wieder.

## Wandrekombination von atomarem Wasserstoff

Die Vernichtung von atomarem Wasserstoff erfolgt nicht nur durch Volumenrekombination oder durch Reaktion mit anderen Spezies sondern vor allem auch durch Oberflächenrekombination an der Reaktorwand.

Im Reaktionsmechanismus wird die Oberflächenrekombination durch die irreversible Reaktion



berücksichtigt (siehe Reaktionsmechanismus Reaktion R 2). In der Dissertation von C.G. Schwärzler<sup>34</sup> ist die Reaktionsrate der Oberflächenrekombination von atomarem Wasserstoff in einem zylinderförmigen Reaktor aus Quarzglas, wie er in dieser Arbeit auch verwendet wurde, diskutiert und berechnet worden. Im Wesentlichen wird die Oberflächenrekombination durch die temperatur- und druckabhängige Diffusion von H in H<sub>2</sub> und durch die Rekombinations-Wahrscheinlichkeit  $\gamma$  von H an Quarzglas bestimmt. Im zylinderförmigen Rohrreaktor stellt sich radial eine H-Dichte proportional zur Bessel-Funktion erster Art ein. Als Ergebnis errechnet sich für die Rekombinationsrate ein Wert von ungefähr

$$k \approx 1000 \text{ s}^{-1} \quad (2.74)$$

Eine exakte Berechnung ist nicht möglich, da die Rekombinations-Wahrscheinlichkeit von H an Quarzglas nur für eine reine Quarzglas-Oberflächen gut bekannt ist. Tatsächlich wird die Oberfläche durch die Verwendung von chlor- und kohlenstoffhaltigen Prozessgasen stark modifiziert, die Rekombinations-Wahrscheinlichkeit  $\gamma$  kann erheblich vom Wert an reinen Oberflächen abweichen.

Die Simulationen zeigten jedoch, dass Abweichungen von der oben angegebenen Rekombinationsrate keinen signifikanten Einfluss auf das Simulationsergebnis hat.

Vielmehr muss bei Änderung der Rekombinationsrate (Reaktion R 2) auch die freiwählbare Reaktionsrate (R 1) zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff geändert werden, um im Quasigleichgewicht denselben Dissoziationsgrad von Wasserstoff zu erhalten.

### Reaktionsmechanismus im C-H-Cl-System

Für die Simulation der Gasphase im C-H- bzw. im C-H-O-System existieren in der Literatur bereits einige Mechanismen<sup>35,36,37</sup>, welche die Gasphasenprozesse beschreiben.

Für die Simulationen der Gasphase im C-H-Cl-System musste ein eigener Reaktionsmechanismus entwickelt werden, um theoretischen Berechnungen durchführen zu können. Der Reaktionsmechanismus im C-H-Cl-System besteht aus 158 Elementarreaktion mit insgesamt 40 Spezies. In Tab. 2.1 sind alle im Mechanismus integrierten Spezies dargestellt.

Wasserstoff:	H	H <sub>2</sub>				
C <sub>1</sub> -Kohlenwasserstoffe:	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> (S)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	
C <sub>2</sub> -Kohlenwasserstoffe:	C <sub>2</sub> H	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Chlor:	Cl	Cl <sub>2</sub>				
Chlorwasserstoff:	HCl					
Chlorierte Methane:	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>		
Chlorierte Methyle:	CH <sub>2</sub> Cl	CHCl <sub>2</sub>	CCl <sub>3</sub>			
Chlorierte Methylene:	CHCl	CCl <sub>2</sub>				
Chlorierte Ethane:	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl					
Chlorierte Ethyle:	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CHCl				
Chlorierte Ethylene:	CH <sub>2</sub> CHCl	CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	CHClCHCl	Cl <sub>2</sub> CCHCl		
	Cl <sub>2</sub> CCCl <sub>2</sub>					
Chlorierte Vinyle:	CHClCH	CH <sub>2</sub> CCl	CCl <sub>2</sub> CH	CHClCCl		
	C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>					
Chlorierte Azetylene:	HCCC1	C1CCC1				

Tab. 2.1: Verwendete Spezies im C-H-Cl-Mechanismus. Die Notation der Spezies ist so gewählt, wie sie vom Programmpaket CHEMKIN akzeptiert werden.

Im Anhang C ist der vollständige Reaktionsmechanismus mit allen 158 Reaktionen dargestellt. Die große Anzahl an Reaktionen ist notwendig, da der Mechanismus mit unterschiedlichen Prozessgasen arbeiten soll. Als Prozessgase sind alle stabilen  $C_1$ -Spezies und alle maximal einfach chlorierten  $C_2$ -Spezies erlaubt. Desweiteren wurde der Mechanismus zum Arbeiten an Systemen mit einem Überschuss an Wasserstoff mit geringen Chlor- und Kohlenstoffanteilen konzipiert.

Ein großer Teil der Reaktionen ist nur während des ersten Zersetzungsprozesses der verwendeten Prozessgase von Bedeutung. Im Quasi-Gleichgewicht haben generell alle Reaktionen mit Beteiligung von mehrfach chlorierten Spezies keine Bedeutung mehr.

## **Einschränkungen des Mechanismus**

Eines der Hauptprobleme bei der Erstellung des Reaktionsmechanismus bestand im Mangel entsprechender Literatur für chemischen Elementarreaktionen im C-H-Cl-System.

Reaktionen im C-H-System sind relativ gut aus der Verbrennungschemie bekannt. Die angegebenen Reaktionsraten sind relativ zuverlässig, da sie meistens von verschiedenen Autoren bestimmt und veröffentlicht wurden. Abweichungen der angegebenen Reaktionsraten von einer Größenordnung sind dennoch keine Seltenheit.

Im Gegensatz dazu sind die Reaktionen im C-H-Cl-System noch sehr wenig erforscht, die Daten sind dementsprechend rar und unzuverlässig. Viele in der Literatur angegebenen Daten sind theoretisch mit CHEMACT<sup>38</sup> berechnet oder sind überhaupt nur geschätzt worden. CHEMACT ist ein Computerprogramm, das auf der Basis der QRRK-Methode Reaktionsdaten theoretisch berechnet. Eine experimentelle Überprüfung der einzelnen Reaktionsdaten liegt meistens nicht vor.

Auch in der vorliegenden Arbeit war es notwendig für drei Reaktionen (R 57, R 92, R 133) geeignete Reaktionsdaten selbst zu bestimmen. Sie wurden durch Vergleich der Reaktionsdaten mit ähnlichen Reaktionen ermittelt.

Im Reaktionsmechanismus sind auch keine mehrfach chlorierte Ethane und Ethyle enthalten. Insbesondere bei Verwendung von  $CCl_4$  oder  $CHCl_3$  als Prozessgas ist der

Zersetzungspfad über mehrfach chlorierte  $C_2$ -Chlorkohlenwasserstoffe im Mechanismus nicht enthalten, die erhaltenen Ergebnisse sind daher nur bedingt gültig.

## Sondenchemie

Die Modellierungen der Gasphase berücksichtigen den Transport des extrahierten Gases vom Rohrreaktor zum Massenspektrometer in der Sonde nicht. Tatsächlich gehen aber alle instabilen Spezies, die sich im Rohrreaktor gebildet haben, in der Sonde durch Reaktion in stabile Spezies verloren und beeinflussen das Messergebnis. Bereits beim Eintritt der Gases durch die Sondenöffnung geht der atomare Wasserstoff durch Rekombination fast vollständig verloren. Die Gasphasenchemie in der Sonde ist daher grundsätzlich verschieden zu der im Rohrreaktor und wird auch aufgrund des geringen Sonden­durchmessers von der Oberfläche stark geprägt. Berechnungen mit CHEMKIN berücksichtigen jedoch keine Oberflächenreaktionen.

Generell gilt, dass nur Radikale, die in vergleichbarer Menge zu stabilen Spezies im Plasma vorhanden sind, quantitativ zum Messergebnis einen Beitrag leisten können.

Im Quasi-Gleichgewicht sind im Plasma nur die Radikale H, Cl und  $CH_3$  in größeren Mengen vorhanden. H und Cl rekombinieren sehr schnell zu  $H_2$  bzw. zu HCl und haben keinen Einfluss auf das Messsignal. Das Methylradikal  $CH_3$  reagiert zum Großteil zu  $CH_4$  zu einem geringeren Teil auch zu  $C_2H_6$ . Das Aufteilungsverhältnis hängt von der Temperatur ab. Insbesondere bei tieferen Temperaturen wird  $C_2H_6$  gegenüber von  $CH_4$  bevorzugt. Wird die Temperatur im ersten Teil der Sonde mit  $600^\circ C$ , wie es bei den meisten Experimenten der Fall ist, angenommen, so entsteht ungefähr 5%  $C_2H_6$  und 95%  $CH_4$ , bei  $900^\circ C$  entsteht fast ausschließlich  $CH_4$ . In ungünstigen Fällen kann jedoch die  $C_2H_6$ -Bildung aus  $CH_3$  in der Sonde einen signifikanten Beitrag zum gesamten Messsignal bei  $C_2H_6$  leisten. Eine quantitative Auswertung des gemessenen Wertes von  $C_2H_6$  ist daher nur bedingt möglich.

Die ebenfalls im Plasma in geringen Mengen auftretenden Radikale  $C_2H_3$  und  $C_2H_5$  werden in der Sonde zu  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$  bzw. zu  $C_2H_4$  und  $C_2H_6$  umgewandelt. Auch hier sind die Aufteilungsverhältnisse von der Temperatur abhängig. Quantitativ betrachtet haben sie jedoch keinen Einfluss auf das Messergebnis.

Im Zersetzungsprozess von chlorierten Prozessgasen treten auch chlorierte Radikale für eine Zeitdauer von ca. 1ms auf. CHEMKIN-Simulationen der Sonde zeigten jedoch, dass die Umwandlung von chlorierte Radikalen sehr kritisch von der H-Dichte abhängen. Wird die H-Dichte ab Eintritt in der Sonde mit null angenommen, so entstehen aus den chlorierten Radikalen eine ganze Palette von verschiedenen stabilen Chlorkohlenwasserstoffen. Dies entspricht jedoch nicht der Realität, da in der Sondenöffnung die atomare Wasserstoffdichte sicherlich nicht ganz null ist.

Eine geringe H-Konzentration reicht jedoch aus, um in einem Zeitraum von ca. 0,1ms alle chlorierten Methyle ( $\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_3$ ) in  $\text{CH}_3$  umzuwandeln. Nach Eintritt in die Sonde existieren keine chlorierten Methyle mehr. Das entstandene  $\text{CH}_3$  reagiert dann wesentlich langsamer weiter zu  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Ein messbarer Beitrag zum Messsignal ist jedoch nicht zu erwarten, da diese Radiale nur in einem sehr kurzen Zeitfenster ( $\sim 1\text{ms}$ ) in der Gasphase im Rohrreaktor auftreten. Durch Diffusion in der Sonde wird das resultierende Signal weiter vermindert.

## 3. Experiment

Alle Experimente wurden am Institut für Allgemeine Physik der Technischen Universität Wien in der Arbeitsgruppe Oberflächen- und Plasmatechnik durchgeführt. Schwerpunkt der experimentellen Arbeiten war die massenspektroskopische Untersuchung der Gasphase in einem gepulsten, mit Hochfrequenz angeregtem Plasma. Sie dienten der Überprüfung von Modellrechnungen über die zeitliche Entwicklung verschiedener Spezies in der Gasphase. Die Versuche wurden an einer bestehenden Anlage, welche durch einige Umbauten und Verbesserungen halogenresistent gemacht wurde, durchgeführt. Durch eine Neukonstruktion des Massenspektrometers konnte das zeitliche Auflösungsvermögen erheblich verbessert werden.

### 3.1 Gesamtaufbau

Der Gesamtaufbau des Experiments kann in mehrere Teile gegliedert werden. In Abb. 3.1 ist der Aufbau schematisch dargestellt. Im Wesentlichen besteht die Anlage aus sechs Teilen, eine genauere Beschreibung erfolgt in eigenen Kapiteln:

- **Gasversorgung:** Sie stellt die Prozessgase im geforderten Mischungsverhältnissen zur Verfügung; flüssige Medien werden in einem geschlossenen Verdampfungsgefäß durch Erhitzen in die Gasphase übergeführt. Die Gase werden zum Rohrofen weitergeleitet.
- **Rohrofen mit Rohrreaktor:** Im Rohrreaktor, bestehend aus einem Quarzglasrohr, wird durch Einkopplung einer Hochfrequenz mit Hilfe einer Drei-Elektroden-Anordnung ein Plasma erzeugt. Der Rohrreaktor ist von einem temperaturgeregelten Rohrofen umgeben.
- **Hochfrequenzversorgung:** Sie besteht aus einem HF-Generator und einem Anpassungsnetzwerk. Sie stellt die HF zur Erzeugung des Plasmas zur Verfügung.

- **Sondensystem:** Aus der aktiven Plasmazone wird ein kleiner Gasanteil über eine mit Helium gespülte Sonde entnommen und zum Massenspektrometer befördert.
- **Massenspektrometer:** Im Massenspektrometer wird das Gas, welches durch die Sonde aus dem Plasma entnommen wurde, zeitaufgelöst analysiert.
- **Messwertrechner:** Er dient zur Steuerung und zum Aufzeichnen der Messdaten des Massenspektrometers und zur Synchronisation der Plasmapulse mit der Messdatenaufzeichnung.

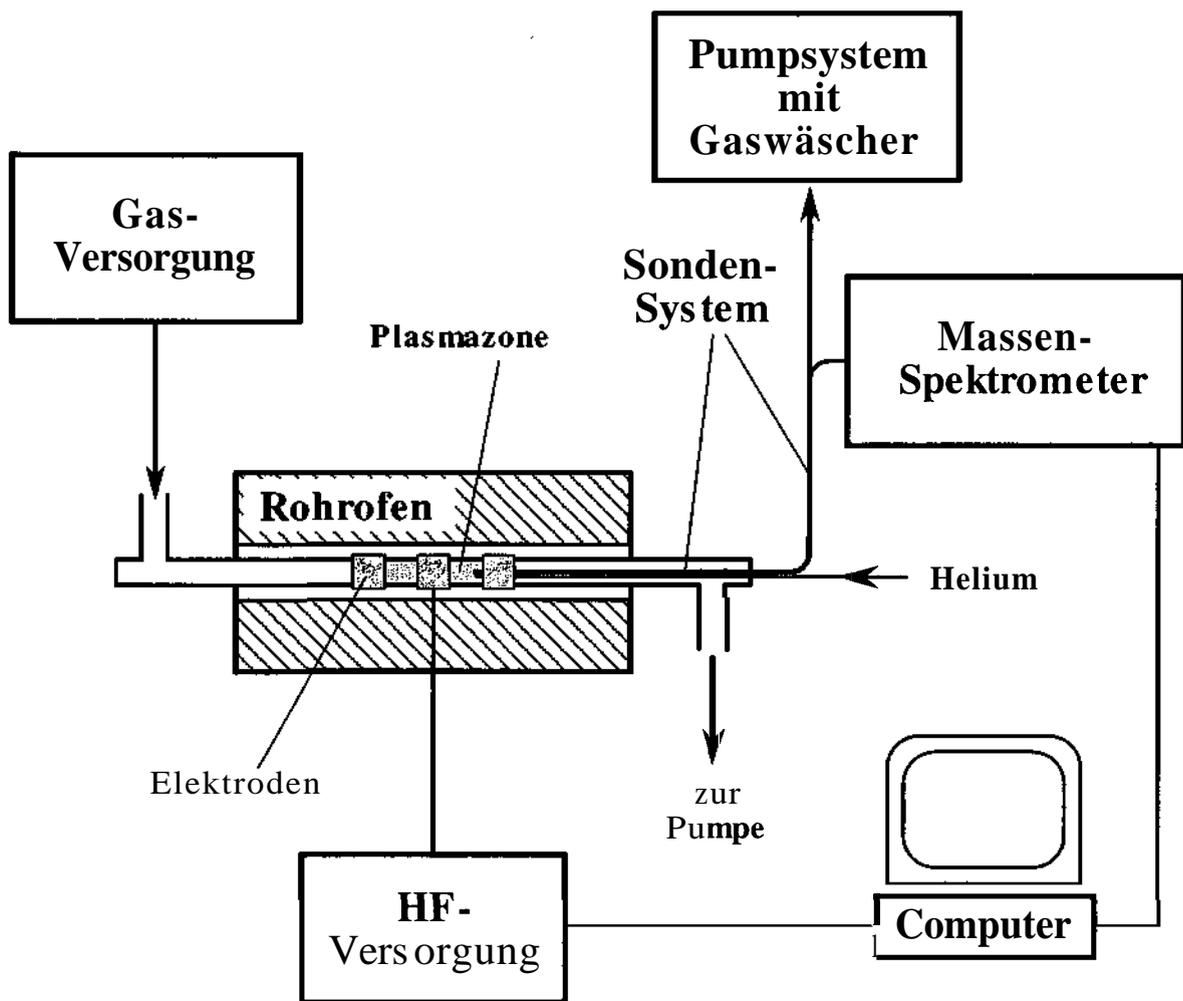


Abb. 3.1: Schematischer Gesamtaufbau des Experiments für massenspektroskopische Untersuchungen an HF-Plasmen

## 3.2 Gasversorgung

### Aufbau der Gasversorgung

Die Gasversorgung musste durch die Verwendung von chlorhaltigen Prozessgasen und durch die Verwendung von Medien, die unter Raumbedingungen flüssig sind, zum großen Teil neu aufgebaut werden.

Die Prozessgase, die unter Normalbedingungen gasförmig sind, wurden über Druckflaschen bezogen. Mit Flaschendruckminderer wird der Druck auf zunächst ca. 2 bar reduziert und zu Gasdurchflussregler weitergeleitet. Die Gasflüsse der nicht chlorhaltigen Gase wurden mit insgesamt vier Gasdurchflussregler (Mass-Flow-Controller vom Typ FC 280 der Firma Tylan) gesteuert, für die chlorhaltigen Gase stand ein Gasdurchflussregler (Vapor-Controller vom Typ VC 4900MR von Tylan) zur Verfügung. Letzterer besitzt eine externe Elektronik und kann bis zu einer Temperatur von 100°C betrieben werden. Alle verwendeten Gasdurchflussregler besitzen am Ausgang einen Absperrhahn, um ein Durchlecken von Gas bei geschlossenem Regler zu verhindern. Danach werden die Gase in einem Rohr zusammen geführt, gemischt und zum Rohrofen weitergeleitet. Um die Reinheit der verwendeten Gase sicherzustellen ist ein oftmaliges Spülen der Gasleitungen angezeigt.

Um auch die flüssigen Medien in den Versuchen verwenden zu können, müssen diese zuerst verdampft werden. Die Flüssigkeit wird dazu in ein Edelstahlgefäß, welches mit einer Verschraubung (VCR-Verschlussstopfen) dicht verschließbar ist, eingefüllt. Über ein Faltenbalgventil ist das Gefäß mit der Eingangsseite des Vapor-Controllers verbunden. Die Restluft im Gefäß wird durch kurzzeitiges und vorsichtiges Öffnen eines Bypass-Ventils am Vapor-Controller und durch Abpumpen über den Rohrofen entfernt. Es ist dabei zu beachten, dass durch den Evakuierungsprozess die Flüssigkeit im Gefäß sofort zu sieden beginnt, bei zu langem Öffnen des Bypass-Ventils ginge die gesamte Flüssigkeitsmenge über den Rohrofen verloren! Anschließend wird das Gefäß bis zum Siedepunkt der Flüssigkeit (bei 1 atm) mit einem Ölthermostat erhitzt. Der Druck in der Leitung bzw. im Gefäß ist durch den Dampfdruck der Flüssigkeit bei der jeweiligen Temperatur gegeben und stellt sich dadurch auf ca. 1 atm ein. Dieser Druck reicht für den Betrieb des Vapor-Controllers aus. Um ein Kondensieren in der Zuleitung bzw. im Vapor-Controller zu verhindern, werden diese um ca. 10°C höher als das Gefäß erhitzt. Kältebrücken sind

unbedingt zu vermeiden. Auf der Ausgangsseite des Vapor-Controllers brauchen die Rohrleitungen nicht mehr geheizt werden, da der Druck in ihnen niedriger als der Dampfdruck bei Raumtemperatur ist. Regelprobleme des Vapor-Controllers, die ab und zu auftreten, konnten immer durch Variation der Gefäßtemperatur und somit des Druckes behoben werden.

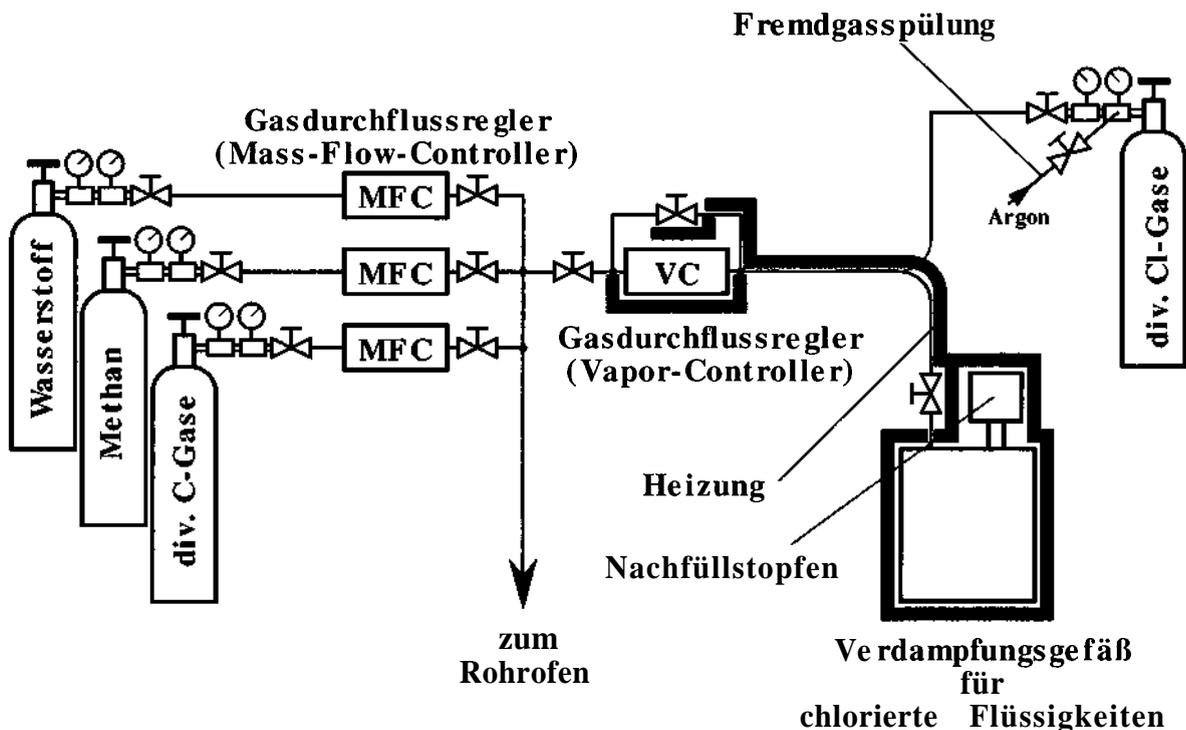


Abb. 3.2: Aufbau der Gasversorgung: Die Zuführung zum Vapor-Controller erfolgt wahlweise von einer Gasflasche (mit chlorhaltigen Gasen) oder vom Verdampfungsgefäß.

## Prozessgase

In den Experimenten wurden verschiedene Prozessgase verwendet, die teilweise durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften besonderer Sicherheitsmaßnahmen bedürfen. In der folgenden Liste sind verwendeten Gase und kurz aufgezählt. Die mit einem \* gekennzeichneten Gase sind unter Normalbedingungen flüssig

Im Anhang A sind zusätzlich noch die wichtigsten Eigenschaften der Gase und deren mögliche Gesundheitsrisiken beschrieben. Die physikalischen Daten wurden aus dem Römpp Chemie Lexikon<sup>39</sup> entnommen:

- |                               |                                   |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| 4. Wasserstoff $H_2$          | 12. Tetrachlormethan* $CCl_4$     |
| 5. Methan $CH_4$              | 13. Chlorethen $C_2H_3Cl$         |
| 6. Azetylen $C_2H_2$          | 14. Chlorethan $C_2H_5Cl$         |
| 7. Ethen $C_2H_4$             | 15. Chlorwasserstoff $HCl$        |
| 8. Ethan $C_2H_6$             | 16. Kohlendioxid $CO_2$           |
| 9. Chlormethan $CH_3Cl$       | 17. Helium $He$ (Sondengas)       |
| 10. Dichlormethan* $CH_2Cl_2$ |                                   |
| 11. Chloroform* $CHCl_3$      | * unter Normalbedingungen flüssig |

## Sicherheit

Die Verwendung von chlorhaltigen Prozessgasen erfordert einige Vorsichts- und Sicherheitsmaßnahmen, um ein sicheres Arbeiten im Labor zu ermöglichen. Sämtliche Anlagenteile, die mit chlorhaltigem Prozessgas in Berührung kommen, sind aus  $HCl$  beständigen Materialien. Vakuumseitig wurden daher alle Leitungen aus Edelstahl ausgeführt. Die Kleinflansche sind ausschließlich mit Viton gedichtet. Kurze Verbindungsstücke im SONDENSYSTEM (Übergang von der Glassonde zu Edelstahlrohren) bestehen aus Teflon. Weiters wurde streng darauf geachtet, dass vor Öffnen der Anlage bzw. bei einem Gaswechsel alle Teile der Apparatur ausreichend mit einem unbedenklichen Gas gespült wurde. Die Gasarmatur für die chlorhaltigen Gase kann zusätzlich über eine Fremdgasspülung mit Argon gespült werden. Auch bei Inbetriebnahme der Anlage wurde durch oftmaliges Spülen mit Argon oder Wasserstoff und durch Evakuieren erreicht, dass Restfeuchtigkeit vakuumseitig entfernt wird.

Die Gasarmatur für die chlorhaltigen Gase bzw. das Verdampfungsgefäß für die chlorhaltigen Flüssigkeiten befinden sich gemeinsam mit dem Vapor-Controller im Chemieabzug. Erst im Druckbereich des Rohrofens (ca. 20mbar) wird das Gas aus diesem sicheren Bereich zum Rohrofen herausgeführt.

Der Rohrofen wird mit einer halogenresistenten Drehschieberpumpe mit Fomblinöl gepumpt. Das Abgas muss, bevor es in die Umwelt über den Chemieabzug gelangt, noch gereinigt werden. Das Abgas wird dazu durch einen Behälter mit Steigrohr, der mit Natronlauge gefüllt ist, durchgeleitet (siehe Abb. 3.2). Chlorwasserstoff, in den alle chlorhaltigen Gase im Plasma konvertiert werden, wird dort in Kochsalz umgewandelt. Der pH-Wert der Natronlauge wird durch ein Sichtglas kontrolliert. Als Indikator wurde

Thymolblau verwendet, welches bei Unterschreiten des pH-Werts von 8,0 bis 9,6 von blau in gelb umschlägt. Mit der Zeit verringert sich durch Verdunstung der Flüssigkeitspegel in dem Gaswäscher, durch Wasserzugabe muss dieser Verlust wieder ausgeglichen werden.

Zwischen dem Behälter mit der Natronlauge und der Pumpe befindet sich ein leerer Behälter mit derselben Größe, um in einem Störfall ein Zurückströmen der Natronlauge in die Pumpe zu verhindern. Abgasseitig wurde als Material für Schläuche, Behälter und Dichtungen nur Polyethylen, Polypropylen, PVC und Viton, welche auch im feuchten Milieu gegen HCl gut resistent sind, verwendet. Metallische Teile (auch aus Edelstahl) sind aufgrund der hohen Korrosivität von feuchtem HCl unbedingt zu vermeiden.

Als größten anzunehmende Unfall in der gesamten Anlage kann ein unkontrollierter Lufteinbruch in das Vakuumsystem des Rohrreaktors (z.B. durch Bruch des Quarzglasrohres) angesehen werden. Durch Messen des Drucks im Rohrofen und durch Vergleich mit einem vorgegebenen Schwellwert wird in so einem Fall ein Alarm ausgelöst. Das Plasma und die Zufuhr aller verwendeten Prozessgase wird sofort, die Pumpe mit einer Verspätung von ca. 30 Sekunden durch ein Sicherheitssystem abgeschaltet. Ein Entweichen von gesundheitsgefährdeten Mengen giftigen Gases in das Labor wird dadurch verhindert.

### 3.3 Rohrofen mit Rohrreaktor

Die ersten Aufbauarbeiten am Rohrreaktor wurden von W. Putz durchgeführt.<sup>40</sup> Diamantschichten auf SiC- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten wurden mit Hilfe dieser ersten Version abgeschieden.<sup>41</sup> Erste massenspektroskopische Untersuchungen der Gasphase wurden an dieser Anlage von L. Störi durchgeführt.<sup>42</sup> D. Metzler konnte durch Bau eines temperaturgeregelten Rohrofens die Temperaturverteilung wesentlich verbessern.<sup>43</sup> F. Huber erreichte durch Umbau der HF-Einkopplung zu einer 3-Elektrodenanordnung eine wesentlich besser definierte Plasmazone.<sup>44</sup> Vom Autor der vorliegenden Arbeit wurden nur geringfügige Verbesserungen am Rohrofen vorgenommen. Die wesentlichen Teile des Rohrofens mit Rohrreaktor sind in Abb. 3.3 dargestellt.

Der zentrale Teil des Rohrreaktor besteht aus einem Quarzglasrohr mit einem Innendurchmesser von 25mm, einer Wandstärke von 1,5mm und einer Länge von 120cm. Das Rohr ist an beiden Enden an Edelstahlflanschen vitongedichtet gelagert. In Kleinflanschbauweise erfolgt über diese Flansche die Gaszu- und Gasabfuhr aus dem Rohrreaktor. Abgasseitig wird auch die mit Helium gespülte Sonde in den Reaktorraum eingeführt.

Der Druck im Reaktor wird mit einem Kapazitätsmanometer (MKS Baratron Typ 122, Messbereich 100mbar) ermittelt. Über eine mit Schrittmotor betätigte Drosselklappe (MKS Control-Valve 253 AC) wird der Druck mit einem Regelgerät (MKS Typ 252 A) eingestellt. Als Pumpe wurde eine zweistufige, korrosivgasfeste Pumpe der Firma Alcatel (Typ Pascal 2015 C2) mit einem Saugvermögen von 15 m<sup>3</sup>/h verwendet. Die Dichtung der Pumpe erfolge mit einem speziellen, synthetischen Öl (Perfluorpolyetheröl PFPE, Markenname: Fomblin) welches durch die Korrosivgase nicht zersetzt wird. Die weitere Behandlung der Abgase ist im vorhergehendem Kapitel beschrieben.

Auf das Quarzglasrohr sind drei Ringelektroden angebracht, über die die Hochfrequenz kapazitiv eingekoppelt wird. Die mittlere, „heiße“ Elektrode ist mit der HF-Versorgung verbunden, die beiden äußeren sind geerdet. Die drei Elektrodenanordnung hat den Vorteil einer scharfen Begrenzung des Plasmas zum Rand hin. Jede Elektrode besteht aus einem Platin/Rhodium 90/10 Blech mit einer Dicke von 0,1mm und ist 5cm breit. Der Abstand zu einer benachbarten Elektrode beträgt ebenfalls 5cm. Die Elektroden aus Platinblech haben gegenüber den früher verwendeten Kantalektroden den Vorteil, dass sie sich beim Abkühlen nicht mit dem Quarzglasrohr verspannen und somit keinen Rohrbruch verursachen können.

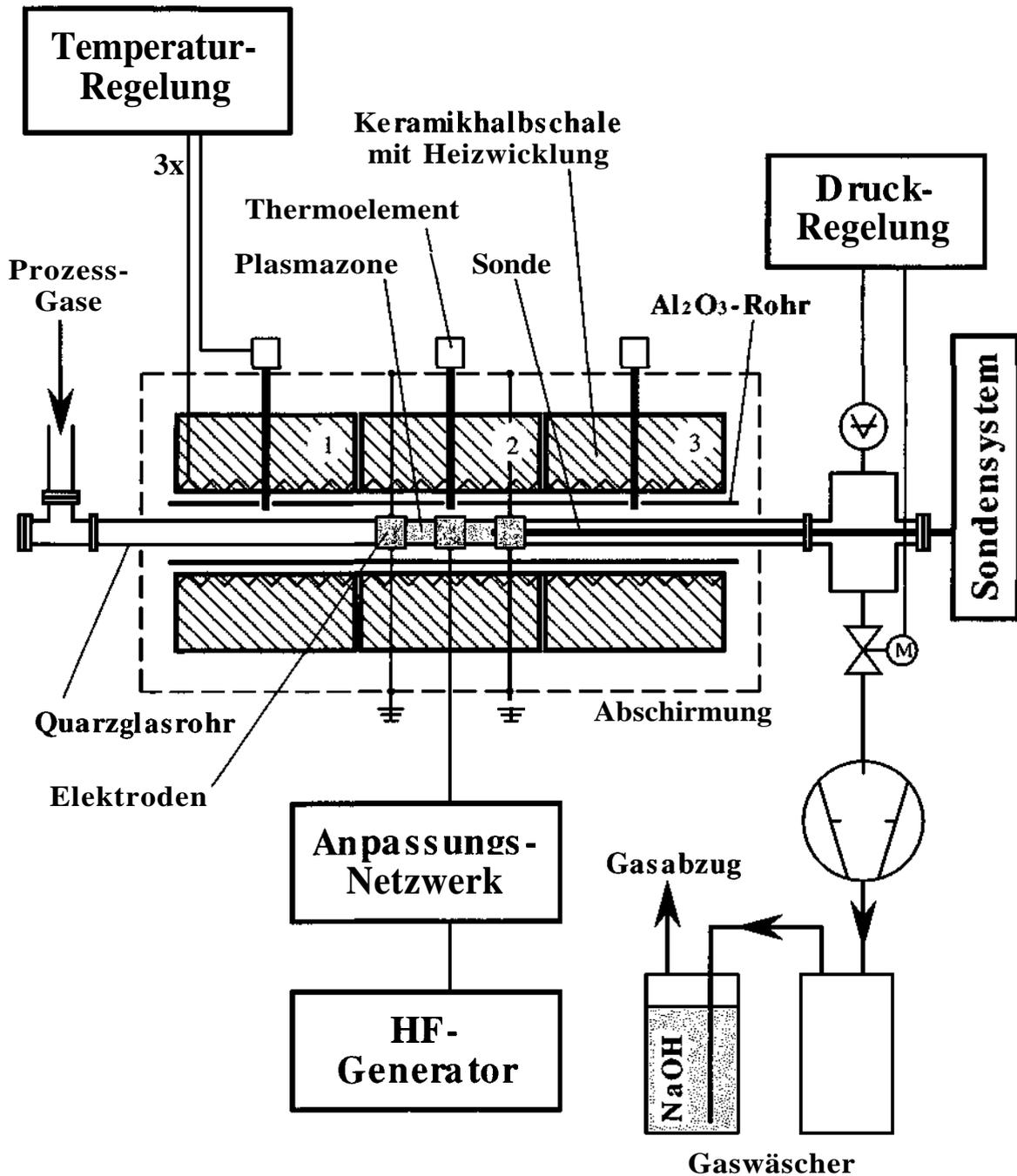


Abb. 3.3: Aufbau des 3-Zonen Rohrofens mit Rohrreaktor

Der Rohrreaktor ist von einem elektrisch beheizbaren 80cm langen Rohrofen umgeben mit dem der Reaktor bis zu einer maximalen Temperatur von 1150°C erhitzt werden kann. Die Obergrenze ist durch die thermische Belastbarkeit des evakuierten Quarzglasrohres gegeben. Der Ofen besteht in axialer Richtung aus drei Zone. Jede Zone besteht aus je

zwei Keramikhalbschalen mit eingebetteter Heizwicklung in Wendelform. Die Temperatur wird in jeder Zone über ein Typ-S-Thermoelement, welches durch Bohrungen an das Quarzglasrohr herangeführt wird, gemessen. Mit einem PID-Regler wird die eingestellte Temperatur in jeder Zone durch Zu- und Abschalten der Heizwicklungen eingestellt. Um eine Erwärmung des Reaktors durch direkte Strahlungswärme aus den Heizwicklungen zu vermeiden, ist zwischen Quarzglasrohr und Keramikhalbschalen ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr, welches in Längsrichtung in zwei Halbschalen geteilt wurde und mit Bohrungen für die Thermoelemente versehen ist, eingefügt. Mit dieser Anordnung konnte eine homogene Temperaturverteilung im zentralen Bereich des Reaktors auf einer Länge von 40cm erreicht werden. Eine Überprüfung der Temperatur erfolgte mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement und einem Quotientenpyrometer, mit denen in axialer Richtung des Quarzglasrohres die Temperatur direkt im Reaktor gemessen wurde. Beide Messungen zeigten gute Übereinstimmung, die Temperaturen lagen jedoch in allen drei Zonen um ca.  $5^\circ\text{C}$  höher als die eingestellte Ofentemperatur. Zum Rand hin, auf den äußeren 20cm fällt die Temperatur aufgrund der schlechter werdenden Isolierung stark ab.

Der gesamte Rohrofen ist von einem Faraday-Käfig, bestehend aus einem feinmaschigen, gut geerdeten Gitter aus Aluminium, umgeben. Er verhindert ein Abstrahlen von elektromagnetischer Strahlung vom Rohrreaktor in den Raum und somit auch ein Stören von elektronischen Geräten im Labor.

### 3.4 Hochfrequenzversorgung

Die mittlere, „heiße“ Elektrode wird mit einer Hochfrequenz von 13,56 MHz, welche in einem Generator vom Typ ACG-10 der Firma ENI Power Systems erzeugt wird, gespeist. Die maximale Ausgangsleistung beträgt 1100W.

Die Anpassung der Impedanz des Plasmas erfolgt durch ein  $\pi$ -Netzwerk (Typ TH-1000 Automatching Network von ENI) mit regelbaren Drehkondensatoren. Die reflektierte Hochfrequenzleistung kann durch optimale Einstellung am  $n$ -Netzwerk minimiert werden. Die Einstellung erfolgt manuell.

Die Hochfrequenz kann über ein TTL-Signal ein- und ausgeschaltet werden. Zum Pulsen des Plasmas wurde dieses Signal vom Messwertrechner geliefert.

### 3.5 Sondensystem

Für die zeitaufgelöste Massenspektrometrie ist ein schnelles Sondensystem für den Transport von Gasspezies vom Rohrreaktor zum Massenspektrometer notwendig. Die erste Konstruktion des Sondensystems geht auf die Diplomarbeit von O. Schnabl zurück.<sup>45</sup> Durch die Verwendung von chlorierten Kohlenwasserstoffen waren geringfügige Umbauten notwendig.

Der wesentliche Teil der Sonde besteht aus einem Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 4mm an das seitlich eine Quarzkapillare angeschmolzen ist. An der Sondenspitze sind Quarzrohr und Quarzkapillare verbunden, durch eine Öffnung mit 0,3mm Durchmesser wird Gas direkt aus der Plasmazone extrahiert. Abbildung 3.4 zeigt eine Fotografie der Sondenspitze mit der Öffnung zur Gasentnahme.

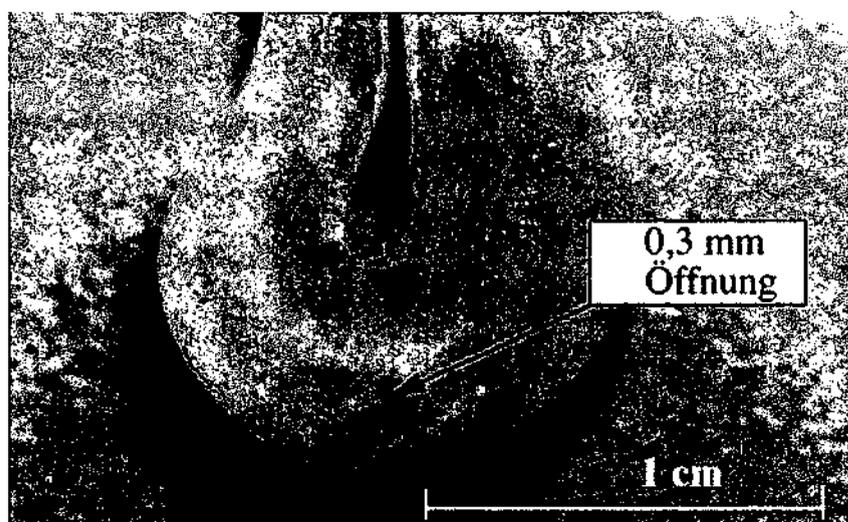


Abb. 3.4: Sondenspitze mit Öffnung zur Gasprobenentnahmestelle

Um einen schnellen Transport zum Massenspektrometer zu gewährleisten, wird die Sonde mit hochreinem Helium gespült. Helium wurde aufgrund seines inerten Charakters und aufgrund seiner leichten Unterscheidbarkeit im Massenspektrometer gewählt.

In Abb. 3.5 ist der prinzipielle Aufbau der Sonde dargestellt. Die Menge des Heliumstroms durch die Sonde wird mit einem Gasdurchflussregler (Mass-Flow-Controller FC 280 von Tylan) geregelt. Der Heliumstrom gelangt über eine Quarzkapillare zur Sondenspitze, wo eine geringe Menge von Gas aus dem Rohrreaktor extrahiert wird. Über ein Quarzrohr

bzw. Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 4mm wird das Gas zum Einlassstutzen des Massenspektrometers geleitet. Dort strömt das Gas an einer Platinblende mit einem Durchmesser von 50  $\mu\text{m}$  vorbei. Ein geringer Teil des Sondengasstroms gelangt dadurch in den Ionisationsraum des Massenspektrometers. Schließlich wird das Sondengas über einen Wellenschlauch zu einer Drehschieberpumpe von Alcatel (Typ 2010, Saugvermögen  $10\text{m}^3/\text{h}$ ) geführt und dort gepumpt.

J. Laimer beschäftigt sich in einer Publikation ausführlich mit der Charakterisierung des Sondensystems.<sup>46</sup> Die Funktionsweise des Sondensystems soll hier aber nur kurz skizziert werden. Wesentlich für eine Beschreibung des Sondensystems ist die genaue Kenntnis der Druck- und Strömungsverhältnisse. Der Druck in der Sondenspitze stellt sich über den Strömungsleitwert der Rohre in der Sonde, dem Saugvermögen der Pumpe und der Sondengasmenge, welche mit dem Mass-Flow-Controller eingestellt wurde, ein. Die vom Rohrreaktor abgesaugte Gasmenge ist proportional zur Differenz zwischen dem eingestellten Druck im Rohrreaktor und dem Druck in der Sondenspitze. Die Schwierigkeit besteht in der exakten Berechnung der Strömungsleitwerte, welche bei Laminarer Strömung von der Temperatur, vom Druck, von der Gasart und von der Geometrie der Rohrleitung abhängig ist.

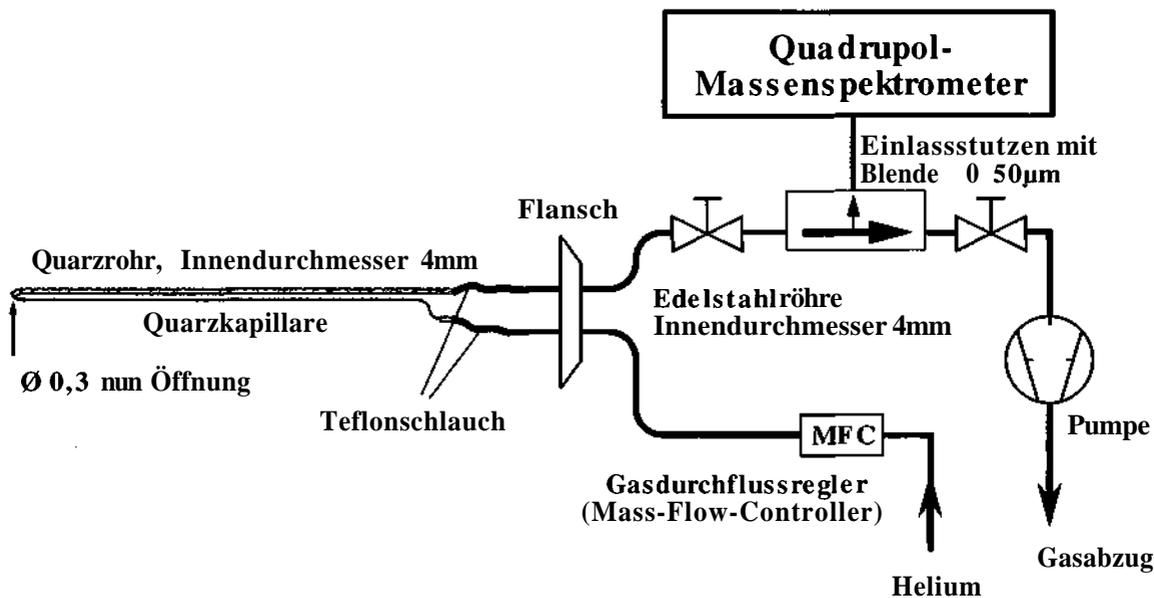


Abb. 3.5: Aufbau des Sondensystems für die zeitaufgelöste Massenspektrometrie

In der Praxis wurde daher die extrahierte Gasmenge durch Variation des Heliumstroms durch den Gasdurchflussregler geregelt. Wird der Heliumstrom erhöht, steigt der Druck in

der Sondenspitze. Die abgesaugt Gasmenge wird dadurch geringer. Wird der Druck in der Sondenspitze größer als der im Rohrreaktor, so strömt Helium in den Rohrreaktor ein, es wird kein Gas mehr extrahiert. Die tatsächlich eingestellten Werte sind in den einzelnen Messungen angegeben. Die beiden Ventile vor und nach dem Einlassstutzen zum Massenspektrometers waren während der Messungen immer vollständig geöffnet. Die Transportzeit zum Massenspektrometer ist vom Gasfluss abhängig, sie beträgt je nach Einstellungen ungefähr 50ms.

Einen Einfluss in das dynamische Verhalten des Massenspektrometers besteht durch axiale und radiale Diffusion im Sondenystem. Eine zunächst scharfe Änderung einer Spezieskonzentration wird dadurch verwaschen. Die radiale Diffusion spielt insofern auch eine Rolle, da sich im laminaren Strömungsbereich ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil über den Leiterquerschnitt ausbildet (siehe Abb. 3.6). Die Teilchen befinden sich daher in Regionen mit unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeit. Durch das Geschwindigkeitsprofil in der Sonde tritt zur eigentlichen Diffusion noch eine zusätzliche Verbreiterung des Signals ein.

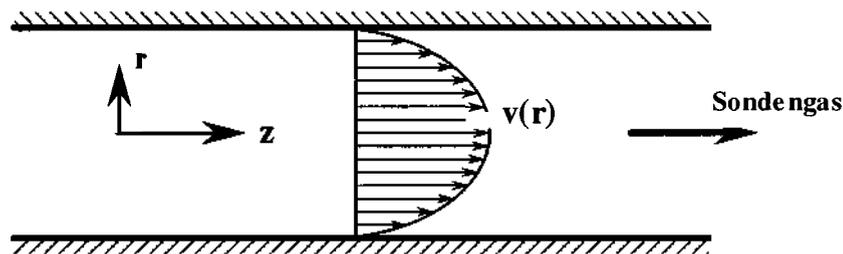


Abb. 3.6: Parabolisches Strömungsprofil in der Sonde: Am Sondenrohrwand ( $r=R$ ) verschwindet die Strömung.

Die Teilchenstromdichte  $\vec{g}$  im Sondenrohr gliedert sich in zwei Terme:

$$\vec{g}(r, z, t) = \underbrace{-D \cdot \vec{\nabla} n(r, z, t)}_{\text{Diffusionsterm}} + \underbrace{v(r) \cdot n(r, z, t) \cdot \vec{e}_z}_{\text{Strömungsterm}} \quad (3.1)$$

Der Diffusionsterm ist nach dem Fick'schen Gesetz proportional zum Gradienten der Teilchendichte  $n(r, z, t)$ , der Strömungsterm ergibt sich durch einfache Multiplikation der Teilchendichte mit der Strömungsgeschwindigkeit  $v(r)$ .

Das parabolische Strömungsprofil im Sondenrohr wird mit

$$v(r) = v_0 \cdot \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) = 2 \cdot \bar{v} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \quad (3.2)$$

beschrieben, wobei die durchschnittliche Geschwindigkeit  $\bar{v}$  genau die Hälfte der Geschwindigkeit  $v_0$  bei  $r=0$  beträgt.

Unter Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung (Teilchenerhaltung)

$$\frac{\partial n(r,z,t)}{\partial t} + \bar{V} \bar{g}(r,z,t) = 0 \quad (3.3)$$

erhält man mit 3.1 in Zylinderkoordinaten

$$\frac{\partial n(r,z,t)}{\partial t} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) - v \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \frac{\partial n}{\partial z} \quad (3.4)$$

Die partielle Differentialgleichung 3.4 beschreibt die zeitliche und örtliche Änderung der Teilchendichte im Sondenrohr und somit den Teilchentransport von der Sondenspitze zum Massenspektrometer. Aufgrund der Verwendung von Zylinderkoordinaten und der Rotationssymmetrie des Problems verschwindet der winkelabhängige Teil in der Gleichung.

Der Abstand von der Sondenspitze bis zur Gaseinlassblende am Massenspektrometer beträgt genau 1,1m. Aus den Experimenten konnte eine Zeit von 50ms nach dem Zünden des Plasmas im Rohrreaktor bis zur ersten Änderung des Signals im Massenspektrometer beobachtet werden. Unter Berücksichtigung der Signalverbreiterung in der Sonde (siehe Abb. 3.7) konnte die durchschnittliche Geschwindigkeit  $v=20\text{m/s}$  bestimmt werden. Eine mittlere Diffusionskonstante  $D$  der zumessenden Spezies im Sondengas (Helium) konnte bei einem Druck von 10mbar mit  $D \approx 0,006\text{m}^2/\text{s}$  abgeschätzt werden.<sup>47</sup> Ein Druckgradient in der Sonde und eine damit einhergehende Änderung der Geschwindigkeit und des Diffusionskoeffizienten wurden nicht berücksichtigt.

Um den Einfluss der Sonde auf die Signalform zu bestimmen, muss die Differentialgleichung 3.4 unter bestimmten Anfangs- und Randbedingungen gelöst werden. Eine einfache, analytische Lösung konnte jedoch nicht gefunden werden. Mit

Hilfe eines von H. Störi entwickelten Programms, welches die Differentialgleichung auf der Basis eines Differenzschemas numerisch löst, konnte die Sonde sehr gut charakterisiert werden.

Zur Veranschaulichung soll die Differentialgleichung für zwei unterschiedliche Anfangsbedingungen gelöst werden. Im ersten Fall wird als Anfangswert eine Dirac'sche Deltafunktion angenommen, im zweiten Fall eine Heaviside'sche Sprungfunktion. Als Randbedingung muss in beiden Fällen ein Verschwinden des radialen Anteils  $g_r$  der Teilchenstromdichte am Sondenrohr rand berücksichtigt werden

Randbedingung: 
$$g_r(r = R, z, t) = 0 \tag{3.5}$$

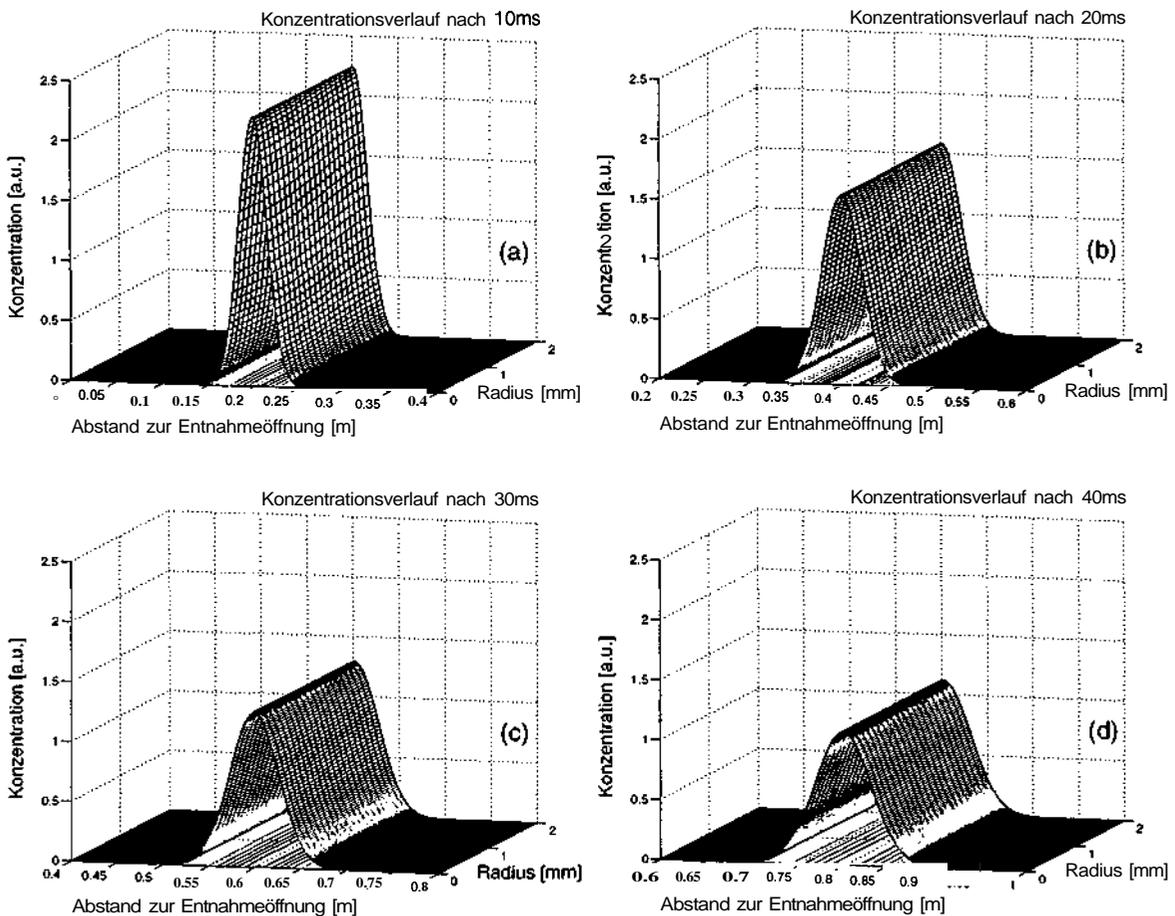


Abb. 3.7: Zeitliche Entwicklung der Konzentration bzw. Teilchendichte im Sondenrohr nach (a) 10ms, (b) 20ms, (c) 30ms, (d) 40ms. Als Anfangsbedingung bei  $t=0$  wurde eine Dirac'sche Deltafunktion angenommen.

Im ersteren Fall wird als Anfangsbedingung die Teilchendichte mit

$$n(r, z, t) = n_0 \cdot \delta(z) \quad t = 0 \quad (3.6)$$

angenommen. Anschaulich entspricht diese Funktion einer sehr dünnen Kreisscheibe bei  $z=0$ . In der zeitlichen Entwicklung, welche durch die Differentialgleichung beschrieben wird, verschmiert diese Funktion in der axialen Richtung.

In den Abb. 3.7a-d ist der Transport und die Verbreiterung eines Deltasignals in der Sonde dargestellt. An den Konturlinien erkennt man, dass in radialer Richtung kein signifikanter Konzentrationsgradient auftritt. Die Diffusion gleicht einen Konzentrationsgradienten in radialer Richtung, welcher durch das parabolische Geschwindigkeitsprofil erzeugt, wird sehr schnell aus. Die Wellenfront bewegt sich gleichmäßig mit der durchschnittlichen Geschwindigkeit  $v$  in axialer Richtung.

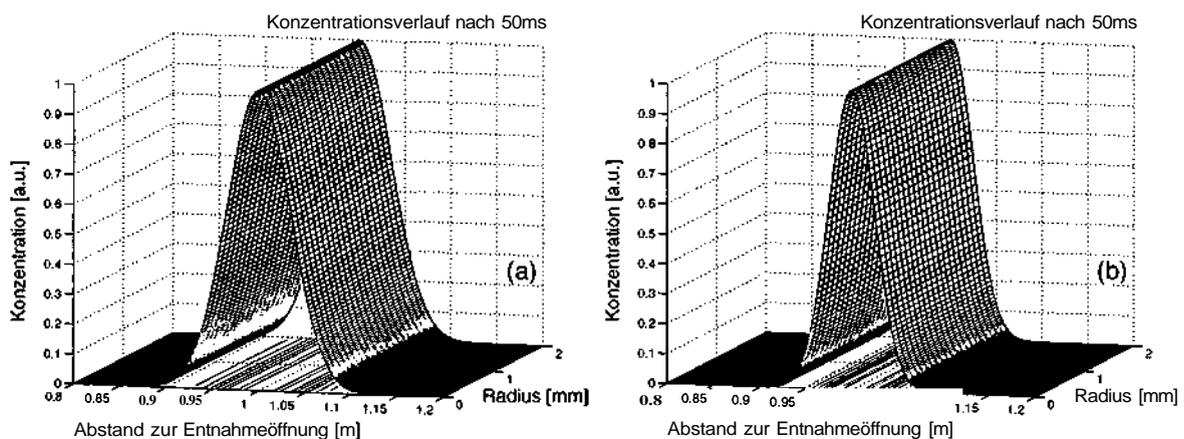


Abb. 3.8: Vergleich der Signalverbreiterung bei parabolischer Strömung (a) und Kolbenströmung (b) im Sondenrohr nach 50ms. Als Anfangsbedingung wurde eine Dirac'sche Deltafunktion angenommen. Beide Kurven wurden auf denselben Maximalwert normiert.

Die Verbreiterung des Signals wird durch zwei Effekte verursacht. Einerseits wird das Signal durch die Diffusion andererseits durch die unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten im Sondenquerschnitt verbreitert. In den Abb. 3.8a, b ist ein Vergleich der Konzentrationsverläufe nach 50ms mit unterschiedlichen Geschwindigkeitsprofilen in der Sonde abgebildet. In der Abb. 3.8a ist die Signalverbreiterung unter Berücksichtigung einer parabolischen Strömung dargestellt. Sowohl Diffusion als auch das Strömungsprofil tragen hier zur Verbreiterung bei. In

Abb. 3.8b ist die Signalverbreiterung unter Berücksichtigung einer reinen Kolbenströmung ( $v(r)$ -  $v = konst.$ ) dargestellt. Die Verbreiterung des Signals ist eine reine Diffusionsverbreiterung. In dem betrachteten Beispiel ist der Unterschied zwischen beiden Strömungsmoden bereits beträchtlich.

Die Signalverbreiterung bei parabolischer Strömung ist ein sehr komplexer Prozess. Bei einer großen Diffusionskonstante wird die Verbreiterung durch die Diffusion dominiert und ist unabhängig von der Strömung. Bei kleiner Diffusionskonstante wird die Verbreiterung durch das parabolische Strömungsprofil dominiert. Durch den geringen radialen Austausch von Teilchen erfolgt die Signalverbreiterung durch den schnellen axialen Transport in der Rohrmitte bei verschwindendem Transport am Rohrrand. Der radiale Austausch der Teilchen erfolgt nur langsam. Zudem kristallisiert sich ein Konzentrationsgradient in radialer Richtung heraus. Die Wellenfront in der Rohrmitte läuft der Wellenfront am Rohrrand voraus. Im oben betrachteten Fall ergibt eine genauere Analyse, dass die Wellenfront in der Rohrmitte ca. 0,085ms der Wellenfront am Rohrrand voraus läuft. In Abb. 3.8a ist dieser Effekt an den nicht geraden Linien in radialer Richtung zu erkennen.

In den Simulationen konnte auch gezeigt werden, dass im vorliegenden Fall Abweichungen der Diffusionskonstante vom verwendeten Wert keinen nennenswerten Einfluss auf die Signalverbreiterung haben.

Es sei noch kurz angemerkt, dass die Verbreiterung bei reiner Kolbenströmung sowohl numerisch als auch analytisch berechnet wurden. Beide Berechnungsmethoden lieferten dasselbe Ergebnis. Die analytische Lösung bei Kolbenströmung ergibt die einfache Form einer Gauß'schen Glockenkurve

$$n(r, z, t) = n(z, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(z - vt)^2}{4Dt}\right) \quad (3.7)$$

Im zweiten Fall soll als Anfangsbedingung für die Differentialgleichung bei  $t=0$  eine Heaviside'sche Sprungfunktion mit

$$n(r, z, t) = n_0 \cdot \theta(-z) \quad t = 0 \quad (3.8)$$

angenommen werden. Anschaulich entspricht diese Funktion einem bis  $z=0$  gefüllten Rohr. In Abb. 3.9 ist der zeitliche Verlauf der Teilchendichte bzw. der Teilchenkonzentration nach 10ms bzw. 50ms dargestellt. Auch hier erkennt man deutlich die Signalverbreiterung in der Sonde.

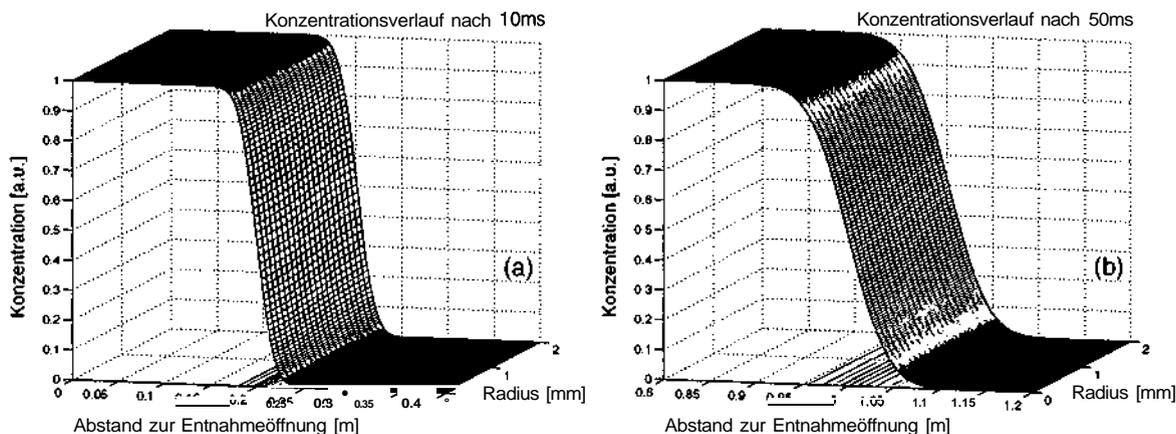


Abb. 3.9: Zeitliche Entwicklung der Konzentration bzw. Teilchendichte im Sondenrohr bei parabolischer Strömung nach (a) 10ms, (b) 50ms. Als Anfangsbedingung bei  $t=0$  wurde eine Heaviside'sche Sprungfunktion angenommen.

Ein weiterer Faktor, der eine Verbreiterung des Signals verursachen kann, sind Adsorptions- und Desorptionsprozesse in der Sonde. Diese sind von der Gasart und von der Art der adsorbierenden Oberfläche abhängig. Eine zuverlässige, theoretische Abschätzung der Signalverbreiterung ist nur schwer möglich. Sie muss durch Versuch festgestellt werden. So zeigte sich zum Beispiel, dass an HCl keine zeitaufgelösten Messungen durchführbar sind.

## 3.6 Massenspektrometer

### Aufbau des Massenspektrometers

Der bestimmende Faktor für die Signalverbreiterung der zeitaufgelösten Massenspektrometrie ist die Verweildauer der zu detektierenden Spezies im Massenspektrometer. Sie ist direkt proportional zum inneren Volumen  $V$  des

Massenspektrometers und umgekehrt proportional zum Saugvermögen  $S$  der angeschlossenen Pumpe. Als charakteristische Zeitkonstante für die Zeitauflösung kann

$$T = \frac{V}{S} \quad (3.9)$$

angegeben werden. Durch eine geeignete konstruktive Maßnahme kann nun das Volumen, welches für die Zeitkonstante  $T$  ausschlaggebend ist, verkleinert werden. In Abb. 3.10 ist der Aufbau des Massenspektrometers dargestellt. Die wesentliche konstruktive Maßnahme zur Verbesserung der Zeitkonstanten besteht in der Trennung des Volumens des Massenspektrometers in zwei getrennte Bereiche: den Ionisationsraum mit dem Volumen  $V_1$  und den Analyserraum mit dem Volumen  $V_2$ . Beide Volumina werden getrennt von zwei Turbomolekularpumpen mit den Saugvermögen  $S_1$  bzw.  $S_2$  gepumpt und sind nur über die Ioneneintrittsblende (Strömungsleitwert  $L_{12}$ ), durch welche die Ionen abgesaugt werden, verbunden. Unter den Bedingungen

$$S_1 \gg L_{12} \quad (3.10)$$

und

$$S_2 \gg L_{12} \quad (3.11)$$

wird die Zeitkonstante  $T$  unabhängig vom Analyserraum und man erhält

$$r = \frac{V_1}{S_1} \quad (3.12)$$

Das Messsignal ist direkt proportional zum Partialdruck einer bestimmten Gasart im Ionisationsraum des Massenspektrometers. Eine genauere mathematische Behandlung des dynamischen Verhaltens des Massenspektrometers erfolgt im nächsten Kapitel.

Die Experimente wurden an einem Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ QMA 125 der Firma Balzers durchgeführt. Die Einstellungen am Massenspektrometer wurden mit einem QMS 420 von Balzers getroffen, welches über eine serielle Schnittstelle vom Messwertrechner (PDP 11/73 von Digital) gesteuert wird.

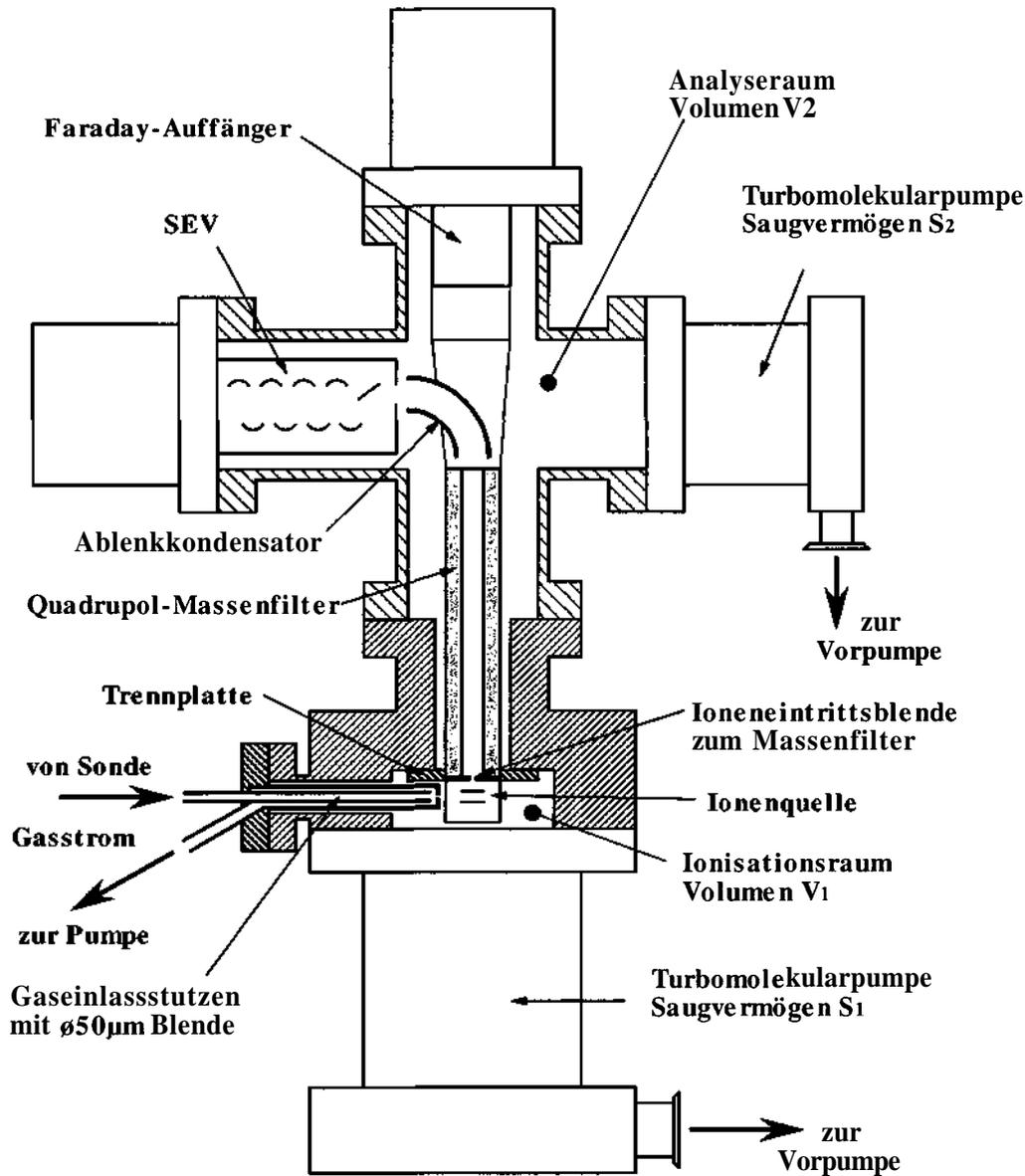


Abb. 3.10: Aufbau des Massenspektrometers

Ein kleiner Teil des Gasstroms von der Sonde wird im Gaseinlassstutzen in den Ionisationsraum des Massenspektrometers eingebracht. Der gesamte Gasstrom wird dabei im inneren Rohr des Stutzens direkt an eine Blende aus Platin herangeführt. Durch das Loch der Blende (Lochdurchmesser  $d_{\text{Blende}} = 50\mu\text{m}$ ) wird nun ein kleiner Teil des Gasstroms direkt in die Ionisationskammer der Ionenquelle eingeblasen und dort ionisiert. Der Rest des Gasstroms wird zwischen innerem und äußerem Rohr des Stutzens abgeleitet und über einen Wellenschlauch von der Sondenpumpe abgepumpt.

Zur Erzeugung der Ionen wurde eine Cross-Beam Ionenquelle mit Wolframkathoden verwendet. Der Emissionsstrom lag bei allen Messungen bei 1,024mA, die Bildung der Ionen erfolgte bei einer Elektronenenergie von 70eV. Die Ionenquelle selbst ist direkt an den Quadrupol-Massenfilter montiert und wird von oben gemeinsam mit dem Massenfilter, Ablenkkondensator und Faraday-Auffänger in die Vakuumapparatur eingeführt. Die Ionenquelle ist vom Massenfilter durch die Ioneneintrittsblende, durch welche die erzeugten Ionen abgesaugt werden, verbunden. Am unteren Ende des Massenfilters auf der Höhe der Eintrittsblende wird der Ionisationsraum und der Analyserraum durch eine von unten befestigte Trennplatte getrennt. Diese Trennplatte besteht eigentlich aus zwei Halbschalen die außen an dem Massenfilter anliegen. In den Halbschalen sind diverse elektrische Durchführungen zur Ionenquelle eingefräst. Die Halbschalen sind passgenau gefertigt, sodass der Strömungsleitwert zwischen Massenfilter und Trennplatte im Vergleich zum Leitwert der Eintrittsblende vernachlässigt werden kann. Der Strömungsleitwert  $L_{12}$  zwischen Ionisationsraum und Analyserraum wird daher überwiegend vom Lochdurchmesser  $d_{12}=2\text{mm}$  der Ioneneintrittsblende bestimmt.

Im Analyserraum erfolgt das Filtern und die Detektion der im Ionisationsraum erzeugten Ionen. Die Filterung wird durch einen Quadrupol-Massenfilter bewerkstelligt. Dieser besteht im Wesentlichen aus vier im Quadrat angeordneten Stabelektroden, durch die ein elektrisches Quadrupolfeld erzeugt wird. Den Massenfilter können nur Ionen mit einem bestimmten Masse zu Ladungsverhältnis passieren, die anderen werden ausgeschieden.

Der Ablenkkondensator lenkt die Richtung der gefilterten Ionen um  $90^\circ$  ab und richtet sie auf den Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV). Dadurch können die Neutralteilchen, welche den Massenfilter ungehindert passieren, kein Signal am SEV auslösen.

Die Signalauswertung erfolgte im sogenannten Single Ion Counting Mode, d.h. jedes einzelne Auftreffen eines Ions am SEV erzeugt einen Signalpuls, der gezählt wird. Die vom SEV gelieferten Signale werden von einem F-100E Preamplifier-Discriminator verstärkt und in ECL-Pulse umgewandelt, welche von einer Zählerkarte im Messwertrechner aufgezeichnet werden. Die an der Zählerkarte einlangenden Pulse werden zeitlich aufgelöst in Zeitkanäle mit 1ms Dauer aufsummiert. Es ist zu beachten, dass die einzelnen Zeitkanäle nicht unmittelbar benachbart sind. Nach Beendigung der Aufzeichnung in einem Zeitkanal benötigt die Software des Rechners genau  $68,374\mu\text{s}$  bis zum Öffnen des nächsten Zeitkanals. Die Impulse während dieser Zeitdauer gehen

verloren. Die Synchronisation zum gepulsten Plasma wird ebenfalls vom Messwertrechner übernommen.

Der Ionisationsraum des Massenspektrometers wird von einer Turbomolekularpumpe von Balzers Typ TPU 240 bzw. der Analyserraum von einer vom Typ TPU 062 gepumpt. Abgasseitig führen diese beiden Pumpen zu einem gemeinsamen Vorvakuumssystem (siehe auch Abb. 3.11) bestehend aus einer Spiromolekularpumpe von Alcatel Typ 5010 und einer zweistufigen Drehschieberpumpe von Alcatel Typ 2015 ( $S_D=15\text{m}^3/\text{h}$ ). Die zusätzliche Pumpstufe im Vorvakuumssystem ist notwendig, um ein Anreichern von Wasserstoff bzw. Helium im Vakuumssystem des MS zu verhindern, da die Turbomolekularpumpen ein sehr schlechtes Kompressionsverhältnis für leichte Gase besitzen (siehe Tab. 3.1).

## Dynamisches Verhalten des Massenspektrometers

Um das zeitliche Auflösungsvermögen genauer betrachten zu können, ist es notwendig, das dynamische Verhalten des Massenspektrometers genau zu kennen. Für die Beschreibung dient ein schematisches Model des MS welches in Abb. 3.11 dargestellt ist. Es ist dabei zu beachten, dass man sich im MS im Bereich der Molekularströmung befindet. Die einzelnen Gasarten bewegen sich unabhängig voneinander und werden daher getrennt betrachtet. Alle angegebenen Werte beziehen sich somit nur auf eine bestimmte Spezies, die angegebenen Drücke sind Partialdrücke, die angegebenen Gasströme sind Partialgasströme. Durch lineare Superposition kann das Gesamtsystem beschrieben werden.

Das dynamische Verhalten des MS lässt sich wie folgt kurz skizzieren:

Aus dem Gasstrom von der Sonde wird ein kleiner Teil  $Q(t)$  in den Ionisationsraum mit dem Volumen  $V_1$  und dem Partialdruck  $p_1(t)$  durch eine Platinblende ( $d_{\text{Blende}}=50\mu\text{m}$ ) eingeleitet. Das Messsignal des MS ist direkt proportional zum Partialdruck  $p_1(t)$  im Ionisationsraum, da dort die zu detektierenden Ionen erzeugt werden. Der Großteil des Gases im Ionisationsraum wird über eine Turbomolekularpumpe mit dem Saugvermögen  $S_1$  abgepumpt, ein kleiner Teil  $q_{12}(t)$  gelangt durch die Ioneneintrittsblende (Leitwert  $L_{12}$ ,  $d_{12}=2\text{mm}$ ) in den Analyserraum (Volumen  $V_2$ , Druck  $p_2(t)$ ) und wird dort von der Turbomolekularpumpe mit dem Saugvermögen  $S_2$  abgepumpt.

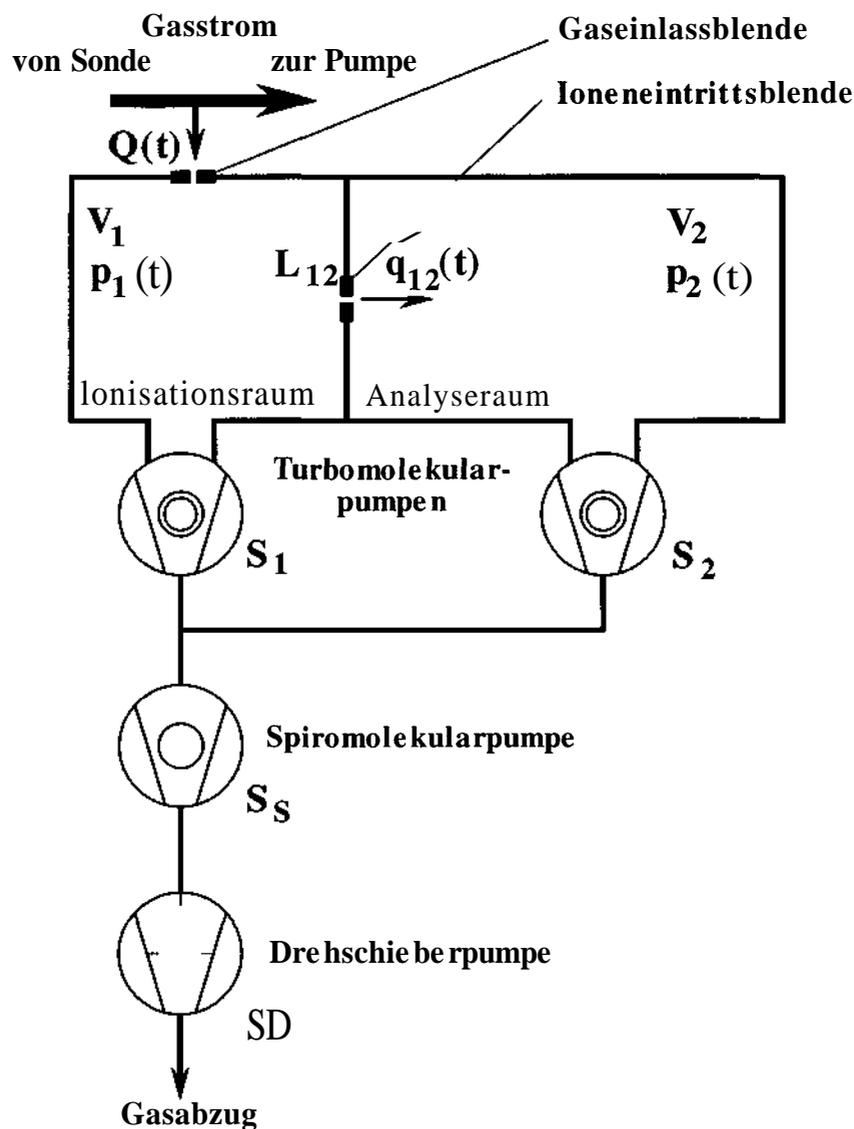


Abb. 3.11: Schematischer Aufbau des Massenspektrometers. In der Grafik sind die wichtigsten vakuumphysikalischen Größen eingetragen.

Abhängig von den Druckverhältnissen kann es auch zu einem Rückströmen einer bestimmten Gasart vom Analyseraum zum Ionisationsraum kommen. Für den Gasstrom durch die Ioneneintrittsblende gilt der einfache Zusammenhang

$$q_{12}(t) = (p_1(t) - p_2(t))L_{12} \quad (3.13)$$

Die Druckverhältnisse im Massenspektrometer werden durch folgendes Differentialgleichungssystem beschrieben:

$$V_1 \frac{dp_1(t)}{dt} = Q(t) - p_1(t)S_1 - q_{12}(t) \quad (3.14 \text{ a})$$

$$V_2 \frac{dp_2(t)}{dt} = -p_2(t)S_2 + q_{12}(t) \quad (3.14 \text{ b})$$

Mit den Abkürzungen

$$A_1 = \frac{S_1 + L_{12}}{V_1} \quad B_1 = \frac{L_{12}}{V_1} \quad (3.15 \text{ a, b})$$

$$A_2 = \frac{S_2 + L_{12}}{V_2} \quad B_2 = \frac{L_{12}}{V_2} \quad (3.15 \text{ c, d})$$

erhält man aus (3.14) unter Berücksichtigung von (3.13) zwei gekoppelte Differentialgleichungen 1. Ordnung

$$\frac{dp_1(t)}{dt} + A_1 p_1(t) - B_1 p_2(t) = \frac{Q(t)}{V_1} \quad (3.16 \text{ a})$$

$$\frac{dp_2(t)}{dt} + A_2 p_2(t) - B_2 p_1(t) = 0 \quad (3.16 \text{ b})$$

Im Weiteren sollen zwei verschiedene Extremfälle (Fall (A) und Fall (B)) näher betrachtet werden. Dabei kann die Inhomogenität der Differentialgleichung (3.16 a) auf ein Anfangswertproblem vereinfacht werden.

Im Fall (A) ist  $Q(t)$  durch eine Dirac'sche Deltafunktion gegeben:

$$\text{Fall (A): } Q(t) = Q_0^{(A)} \delta(t=0) \quad (3.17)$$

In diesem idealisierten Fall wird angenommen, dass zum Zeitpunkt  $t=0$  eine bestimmte Gasmenge durch die Gaseinlassblende in den Ionisationsraum einströmt und sich dort gleichmäßig verteilt. Für  $t < 0$  kann die Lösung sofort angegeben werden:

$$p_1^{(A)}(t < 0) = p_2^{(A)}(t < 0) = 0 \quad (3.18)$$

Bei  $t=0$  springt der Wert von  $p_1$  auf einen Wert  $p_{1,0}^{(A)}$ , der von der eingelassenen Gasmenge abhängt. Der Druck  $p_2$  bleibt unverändert auf null. Für den Fall (A) können somit die Anfangswerte mit

$$p_1^{(A)}(t=0) = p_{1,0}^{(A)} \quad (3.19 \text{ a})$$

$$p_2^{(A)}(t=0) = 0 \quad (3.19 \text{ b})$$

angegeben werden. Der Ionisationsraum wird dabei bei  $t=0$  mit Gas gefüllt, über die Ioneneintrittsblende kann nun Gas zum Analyserraum strömen. Für  $t>0$  muss das homogene Differentialgleichungssystem von (3.16) mit den Anfangswerten (3.19) gelöst werden.

Aus den Anfangswerten vom Fall (A) erkennt man, dass dies ein sehr günstiger Fall ist. Aufgrund der Bedingung (3.19 b) kann erwartet werden, dass die Gesamtmenge an zurückströmenden Gas vom Analyserraum zum Ionisationsraum für  $t>0$  im Vergleich zu allen anderen Fällen minimal bleibt.

Im Gegensatz dazu erwartet man im

$$\text{Fall (B):} \quad \begin{array}{ll} \text{fl} & t < 0 \\ Q(t) = 0 & t \geq 0 \end{array} \quad (3.20)$$

ein maximales Zurückströmen von Gas vom Analyserraum zum Ionisationsraum.  $Q(t)$  wird hierbei durch eine Heaviside'sche Sprungfunktion beschrieben. Durch diese Bedingung erhält man den maximalen erreichbaren Wert von  $p_2$  bei einem vorgegebenen Wert von  $Q$ . Für  $t<0$  befindet sich das System in einem Gleichgewicht, der Zusammenhang von  $p_1$  und  $p_2$  ist somit leicht über eine „Druckteilerregel“ analog zur Spannungsteilerregel elektrischer Kreise zu berechnen:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{S_2 + L_{12}}{L_{12}} \quad (3.21)$$

Im Fall (B) ergibt sich somit für  $t<0$  die Lösung von (3.16) zu

$$p_1^{(B)}(t < 0) = p_{1,0}^{(B)} \quad (3.22 \text{ a})$$

$$p_2^{(B)}(t < 0) = p_{1,0}^{(B)} \frac{L_{12}}{S_2 + L_{12}} \quad (3.22 \text{ b})$$

Für  $t > 0$  muss auch hier das Differentialgleichungssystem (3.16) mit den Anfangsbedingungen

$$p_1^{(B)}(t = 0) = p_{1,0}^{(B)} \quad (3.23 \text{ a})$$

$$p_2^{(B)}(t = 0) = p_{1,0}^{(B)} \frac{L_{12}}{S_2 + L_{12}} - p_{1,0}^{(R)} \frac{B_2}{A_2} \quad (3.23 \text{ b})$$

gelöst werden.

Im Weiteren soll nun der homogene Teil des Differentialgleichungssystem (3.16) für  $t > 0$  mit den Randwertbedingungen aus Fall (A) bzw. (B) gelöst werden. Durch Umformen von (3.16 a) und weiters durch Differenzieren nach der Zeit erhält man

$$p_2(t) = \frac{1}{B_1} \frac{dp_1(t)}{dt} + \frac{A_1}{B_1} p_1(t) \quad (3.24)$$

$$\frac{dp_2(t)}{dt} = \frac{1}{B_1} \frac{d^2 p_1(t)}{dt^2} + \frac{A_1}{B_1} \frac{dp_1(t)}{dt} \quad (3.25)$$

Einsetzen von (3.24) und (3.25) in (3.26 b) ergibt schließlich eine lineare Differentialgleichung 2. Ordnung welche von  $p_2(t)$  entkoppelt ist

$$\frac{d^2 p_1(t)}{dt^2} + (A_1 + A_2) \frac{dp_1(t)}{dt} + (A_1 A_2 - B_1 B_2) p_1(t) = 0 \quad (3.26)$$

Diese Differentialgleichung lässt sich einfach mit einem Exponentialansatz lösen. Als Lösung ergibt sich für den Druck  $p_1(t)$

$$p_1(t) = c_1 e^{\lambda_1 t} + d_1 e^{\lambda_2 t} \quad (3.27)$$

$\lambda_1$  und  $\lambda_2$  erhält man aus der charakteristischen Gleichung und ergeben sich zu

$$\lambda_1 = -\frac{A_1 + A_2}{2} - \sqrt{\frac{(A_1 + A_2)^2}{4} - (A_1 A_2 - B_1 B_2)} \quad (3.28 \text{ a})$$

$$\lambda_2 = -\frac{A_1 + A_2}{2} + \sqrt{\frac{(A_1 + A_2)^2}{4} - (A_1 A_2 - B_1 B_2)} \quad (3.28 \text{ b})$$

Die Lösung für  $p_2(t)$  berechnet sich aus (3.24) durch Einsetzen der Lösung für  $p_1(t)$  und man erhält

$$p_2(t) = c_2 e^{\lambda_1 t} + d_2 e^{\lambda_2 t} \quad (3.29)$$

mit den Abkürzungen

$$c_2 = c_1 \frac{(\lambda_1 + A_1)}{B_1} \quad (3.30 \text{ a})$$

$$d_2 = d_1 \frac{(\lambda_2 + A_1)}{B_1} \quad (3.30 \text{ b})$$

Die noch unbestimmten Faktoren  $c_1$  und  $d_1$  ergeben sich aus den Anfangsbedingungen. Bei  $t=0$  müssen die Lösungen für  $p_1(t)$  und  $p_2(t)$  die Anfangswerte  $p_{1,0}$  bzw.  $p_{2,0}$  erfüllen:

$$p_1(t=0) = c_1 + d_1 = p_{1,0} \quad (3.31 \text{ a})$$

$$p_2(t=0) = c_2 + d_2 = c_1 \frac{(\lambda_1 + A_1)}{B_1} + d_1 \frac{(\lambda_2 + A_1)}{B_1} = p_{2,0} \quad (3.31 \text{ b})$$

Es handelt sich hierbei um zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten, eine Lösung kann durch Variablensubstitution leicht gefunden werden. Man erhält nach kurzer Rechnung

$$c_1 = \frac{B_1 p_{2,0} - (\lambda_2 + A_1) p_{1,0}}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (3.32 \text{ a})$$

$$d_1 = \frac{B_1 p_{2,0} - (\lambda_1 + A_1) p_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (3.32 \text{ b})$$

Weiters erhält man mit (3.30)

$$c_2 = \frac{(\lambda_1 + A_1) p_{1,0} - B_1 p_{2,0}}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (3.33 \text{ a})$$

$$d_2 = \left( \frac{B_1 p_{2,0} - (\lambda_1 + A_1) p_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} \right) \frac{(\lambda_2 + A_1)}{B_1} \quad (3.33 \text{ b})$$

Die beiden letzten Gleichungen können noch ein wenig vereinfacht werden

$$c_2 = \frac{B_2 p_{1,0} - (\lambda_2 + A_2) p_{2,0}}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (3.34 \text{ a})$$

$$d_2 = \frac{B_2 p_{1,0} - (\lambda_1 + A_1) p_{2,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (3.34 \text{ b})$$

Zusammenfassend ergibt sich die Lösung für  $t > 0$  zu

$$p_1(t) = c_1 e^{-t/\tau_1} + d_1 e^{-t/\tau_2} \quad (3.35 \text{ a})$$

$$p_2(t) = c_2 e^{-t/\tau_1} + d_2 e^{-t/\tau_2} \quad (3.35 \text{ b})$$

Die Zeitkonstanten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  erhält man aus (3.28)

$$\tau_1 = -1/\lambda_1 = \left( \frac{A_1 + A_2}{2} + \sqrt{\frac{(A_1 + A_2)^2}{4} - A_1 A_2 + B_1 B_2} \right)^{-1} \quad (3.36 \text{ a})$$

$$\tau_2 = -1/\lambda_2 = \left( \frac{A_1 + A_2}{2} - \sqrt{\frac{(A_1 + A_2)^2}{4} - A_1 A_2 + B_1 B_2} \right)^{-1} \quad (3.36 \text{ b})$$

Für die Faktoren  $c_1$ ,  $d_1$ ,  $c_2$  und  $d_2$  erhält man in Abhängigkeit der Anfangsbedingungen unterschiedliche Werte.

Im Fall (A) mit den Anfangsbedingungen (3.19) ergibt sich

$$c_1^{(A)} = \frac{\lambda_2 + A_1}{\lambda_2 - \lambda_1} p_{1,0} \quad (3.37 \text{ a})$$

$$d_1^{(A)} = \frac{\lambda_1 + A_1}{\lambda_1 - \lambda_2} p_{1,0} \quad (3.37 \text{ b})$$

$$c_2^{(A)} = \frac{B_2}{\lambda_1 - \lambda_2} p_{1,0} \quad (3.37 \text{ c})$$

$$d_2^{(A)} = \frac{B_2}{\lambda_2 - \lambda_1} p_{1,0} \quad (3.37 \text{ d})$$

Im Fall (B) erhält man schließlich mit den Anfangsbedingungen (3.23)

$$c_1^{(B)} = \frac{\frac{B_1 B_2}{A_2} - \lambda_2 - A_1}{\lambda_1 - \lambda_2} p_{1,0} \quad (3.38 \text{ a})$$

$$d_1^{(B)} = \frac{\frac{B_1 B_2}{A_2} - \lambda_1 - A_1}{\lambda_2 - \lambda_1} p_{1,0} \quad (3.38 \text{ b})$$

$$c_2^{(B)} = \frac{B_2 \lambda_2}{A_2 (\lambda_2 - \lambda_1)} p_{1,0} \quad (3.38 \text{ c})$$

$$d_2^{(B)} = \frac{B_2 \lambda_1}{A_2 (\lambda_1 - \lambda_2)} p_{1,0} \quad (3.38 \text{ d})$$

Um ein einfaches Vergleichen von Fall (A) mit Fall (B) zu ermöglichen, wurde bereits für die Anfangsbedingung

$$p_{1,0} = p_{1,0}^{(A)} = p_{1,0}^{(B)} \quad (3.39)$$

verwendet.

Im Weiteren sollen die Zeitkonstanten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  berechnet werden. Dabei ist zu beachten, dass das Saugvermögen der Turbomolekularpumpen gasartabhängig ist. In Tabelle 3.1 sind die vom Pumpenhersteller angegebenen Werte dargestellt. Im Massenspektrometer wurde bei den beiden Turbomolekularpumpen je ein Splitterschutz verwendet. Laut Herstellerangabe verringert sich dadurch das Saugvermögen um ca. 10 bis 15%. In der Tabelle 3.1 wurde eine Verminderung von 15% angenommen.

Das effektive Saugvermögen der Turbopumpe hängt auch im geringen Maße von den Kompressionsverhältnissen und vom Saugvermögen des Vorvakuumsystems ab. Eine überschlagsmäßige Berechnung zeigt jedoch, dass dieser Effekt wesentlich geringer ist als die Verminderung des Saugvermögens durch den Splitterschutz und wurde daher vernachlässigt.

	Wasserstoff	Helium	Stickstoff
<b>TPU 240 (Pumpe Ionisationsraum)</b>			
Saugvermögen $S_1$	210 l/s	240 l/s	230 l/s
Saugvermögen mit Splitterschutz $S_1$	179 l/s	204 l/s	196 l/s
Kompressionsverhältnis K	$1,5 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^4$	$10^8$
<b>TPU 062 (Pumpe Analyseraum)</b>			
Saugvermögen $S_2$	45 l/s	52 l/s	56 l/s
Saugvermögen mit Splitterschutz $S_2$	38 l/s	44 l/s	48 l/s
Kompressionsverhältnis K	$6 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^3$	$10^8$

Tab. 3.1: Vom Hersteller angegebene Spezifikationen für verschiedene Gase der verwendeten Turbomolekularpumpen. Verminderung des Saugvermögens durch Splitterschutz 15%.

Auch der Leitwert  $L_{12}$  zwischen Ionisations- und Analyseraum hängt sehr stark von der betrachteten Gasart ab. Er lässt sich für dünne Blenden im molekularem Strömungsbereich mit

$$L_{12} = \frac{1}{4} v_m A \quad (3.40)$$

leicht berechnen<sup>48</sup>.  $A$  ist hier die Querschnittsfläche der Blende,  $v_m$  ist die mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen. Die mittlere Geschwindigkeit ist durch

$$v_m = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (3.41)$$

gegeben.  $R$  ist hier die molare Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $M$  das Molekulargewicht der jeweiligen Gasart. In Tabelle 3.2 sind für einen Lochdurchmesser  $d_{12}=2\text{mm}$  der Ioneneintrittsblende die Leitwerte  $L_{12}$  für verschiedene Gase bei Raumtemperatur dargestellt.

	Wasserstoff	Helium	Stickstoff
Molekulargewicht	2	4	28
Mittlere Geschwindigkeit $v_m$	1754 m/s	1245 m/s	470 m/s
Leitwert der Ioneneintrittsblende $L_{12}$	1,38 l/s	0,98 l/s	0,37 l/s

Tab. 3.2: Molekulargewicht, mittlere Teilchengeschwindigkeit und berechneter Leitwert der Ioneneintrittsblende bei Raumtemperatur.

Aus den gasartabhängigen Saugvermögen  $S_1$  und  $S_2$  der Turbomolekularpumpen und dem gasartabhängigen Leitwert  $L_{12}$  der Ioneneintrittsblende ergeben sich unterschiedliche Zeitkonstanten  $\tau_1$  bzw.  $\tau_2$  und unterschiedliche Vorfaktoren  $c_1, d_1, c_2, d_2$ , welche in Tabelle 3.3 dargestellt sind. Die Vorfaktoren sind als Vielfaches vom Anfangsdruck  $p_{1,0}$  dargestellt. Es sei allerdings noch angemerkt, dass auch die Volumina  $V_1$  bzw.  $V_2$  gasartabhängig sind. Insbesondere im Ionisationsraum besteht ein Großteil des Volumens  $V_1$  aus dem Freiraum zwischen Flanschanschluss und dem ersten Schaufelrad der Turbomolekularpumpe. Die Oberkante des ersten Schaufelrades stellt jedoch keine scharfe Grenze zum Volumen  $V_1$  dar. Insbesondere bei leichten Gasen besteht das Volumen  $V_1$  auch aus einem Teil des Raums, welchen das erste Schaufelrad überstreicht. Aufgrund der hohen Teilchengeschwindigkeit leichter Teilchen können diese auch nachdem ersten Erfassen durch das Schaufelrad wieder in den Ionisationsraum zurückkehren. Je leichter das Gasteilchen ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit eines Zurückströmens. Das effektive Volumen  $V_1$  wird daher mit abnehmendem Molekulargewicht größer.  $V_1$  wird dadurch gasartabhängig. Das exakte Volumen ist daher schwer abzuschätzen. Geringe Änderungen spielen für die Berechnung der Zeitkonstanten aber nur eine untergeordnete

Rolle und wurden daher nicht berücksichtigt. Für die Berechnung wurde  $V_1=0,3\text{ l}$  und  $V_2=1,7\text{ l}$  verwendet.

	Wasserstoff	Helium	Stickstoff
Zeitkonstante $\tau_1$	2,224ms	1,951ms	2,042ms
Zeitkonstante $\tau_2$	36,67ms	37,63ms	35,44ms
Fall (A)			
$c_1^{(A)} / p_{1,0}$	0,99984	0,99994	0,99999
$d_1^{(A)} / p_{1,0}$	$1,5694 \cdot 10^{-5}$	$5,9826 \cdot 10^{-6}$	$9,4543 \cdot 10^{-7}$
$c_2^{(A)} / p_{1,0}$	$-1,9217 \cdot 10^{-3}$	$-1,1864 \cdot 10^{-3}$	$-4,7165 \cdot 10^{-4}$
$d_2^{(A)} / p_{1,0}$	$1,9217 \cdot 10^{-3}$	$1,1864 \cdot 10^{-3}$	$4,7165 \cdot 10^{-4}$
$p_{2,0}^{(A)} / p_{1,0}$	0	0	0
Fall (B)			
$c_1^{(B)} / p_{1,0}$	0,99741	0,99885	0,99984
$d_1^{(B)} / p_{1,0}$	$2,5870 \cdot 10^{-4}$	$1,1536 \cdot 10^{-4}$	$1,6407 \cdot 10^{-5}$
$c_2^{(B)} / p_{1,0}$	$-1,9212 \cdot 10^{-3}$	$-1,1863 \cdot 10^{-3}$	$-4,7164 \cdot 10^{-4}$
$d_2^{(B)} / p_{1,0}$	$3,1675 \cdot 10^{-3}$	$2,2877 \cdot 10^{-2}$	$8,1848 \cdot 10^{-3}$
$p_{2,0}^{(B)} / p_{1,0}$	0,0298	0,0217	0,00771

Tab. 3.3: Berechnete Zeitkonstanten und Vorfaktoren der Lösung des Differentialgleichungssystem. Die Vorfaktoren sind auf den Anfangswert  $p_{1,0}$  bezogen.

In Abbildung 3.12 ist der Verlauf von  $p_1(t)$  mit den Werten aus Tab. 3.3 dargestellt. Aufgrund von  $c_1 \gg d_1$  spielt der erste Term der Lösung für  $p_1(t)$  die entscheidende Rolle. Es besteht auch nur ein unerheblicher Unterschied zwischen Fall (A) und (B). In ca. 10ms verschwindet das Signal. Erst in einer logarithmischen Darstellung von  $p_1(t)$  erkennt man den Einfluss des zweiten Terms für  $p_1(t)$  (siehe Abbildung 3.13). Aufgrund der wesentlich längeren Zeitkonstante  $\tau_2$  wird  $p_1(t)$  ab ca. 20ms vom zweiten Term bestimmt. Der Absolutbetrag ist jedoch sehr klein, er ist wesentlich kleiner als 1% von  $p_{1,0}$  und hat daher keinerlei praktische Bedeutung. Das dynamische Verhalten des Massenspektrometers kann daher vereinfacht mit

$$p_1(t) = c_1 e^{-t/\tau_1} \quad (3.42)$$

beschrieben werden. Die Zeitkonstante  $T_1$  wird durch

$$\tau_1 = \frac{V_1}{S_1} \quad (3.43)$$

bestimmt.

In der Abbildung 3.13 erkennt man auch ein unterschiedliches Verhalten von Fall (A) und (B). Im Fall (B) strömt mehr Gas vom Analyserraum zurück zum Ionisationsraum.  $p_1(t)$  wird dadurch ein wenig erhöht, der Unterschied zu Fall (A) ist jedoch auch hier ohne jede Bedeutung.

Der Vollständigkeit halber ist in Abbildung 3.14 noch der berechnete Druck  $p_2(t)$  des Analyserraums dargestellt. Hier wird der Unterschied zwischen Fall (A) und (B) sehr deutlich. Im Fall (B) sind die Werte für  $p_2(t)$  wesentlich höher als im Fall (A), der Einfluss auf  $p_1(t)$  bleibt jedoch in beiden Fällen sehr klein, da die absolute Höhe im ungünstigsten Fall nur 3% von  $p_{1,0}$  beträgt und mit der Bedingung  $L_{12} \ll S_2$  nur ein geringer Teil des Gases in den Ionisationsraum zurückströmt.

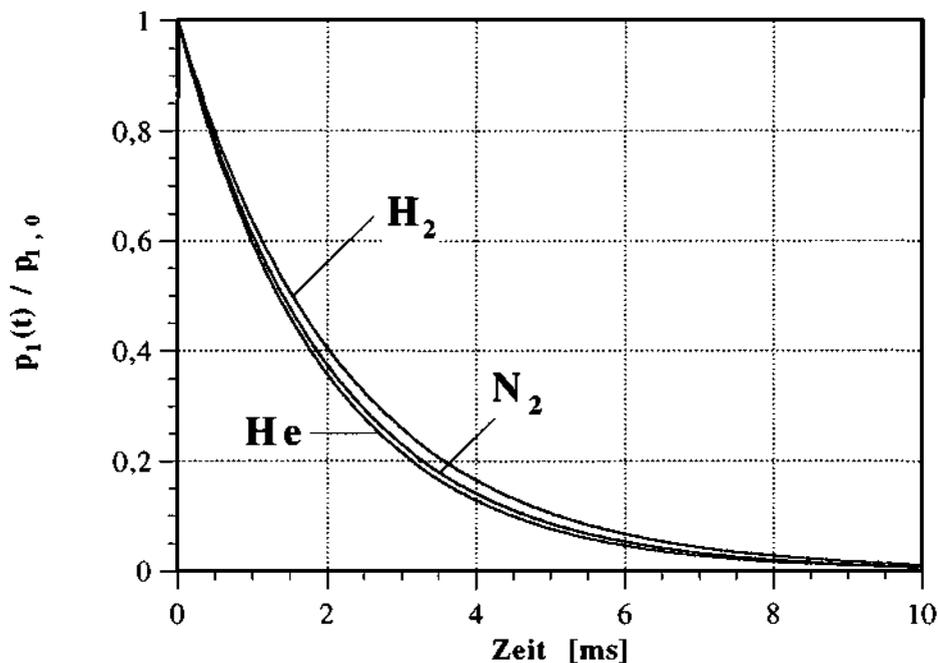


Abb. 3.12: Berechneter Partialdruck  $p_1(t)$  im Ionisationsraum des Massenspektrometers. In der linearen Darstellung können die unterschiedlichen Kurven aus Fall (A) und (B) nicht aufgelöst werden. Die Werte  $p_1(t)$  sind auf  $p_{1,0}$  bezogen.

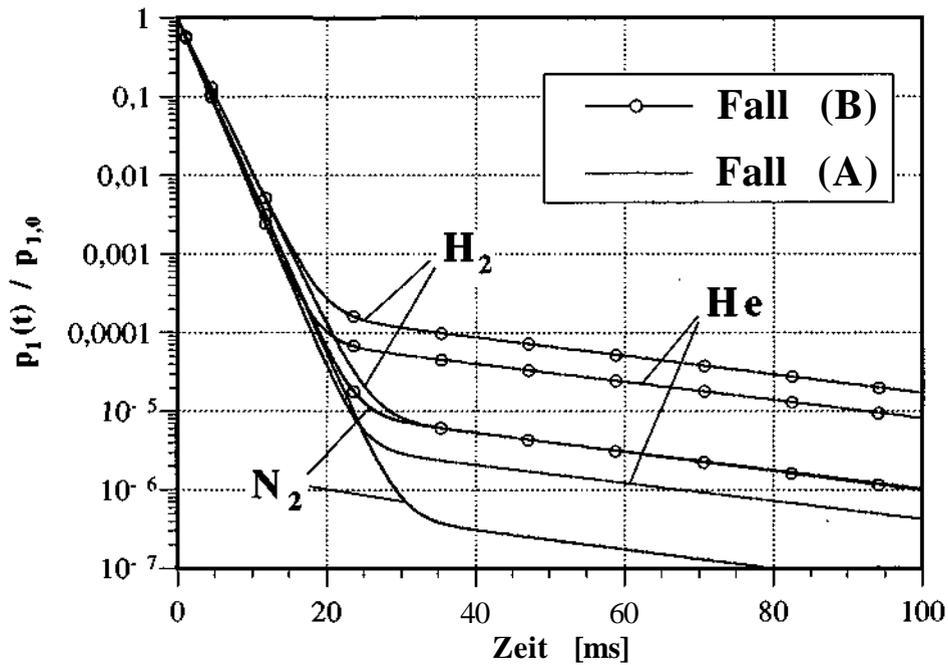


Abb. 3.13: Berechneter Partialdruck  $p_1(t)$  im Ionisationsraum des Massenspektrometers. In der logarithmischen Darstellung können die unterschiedlichen Kurven aus Fall (A) und (B) aufgelöst werden. Die Werte  $p_1(t)$  sind auf  $p_{1,0}$  bezogen.

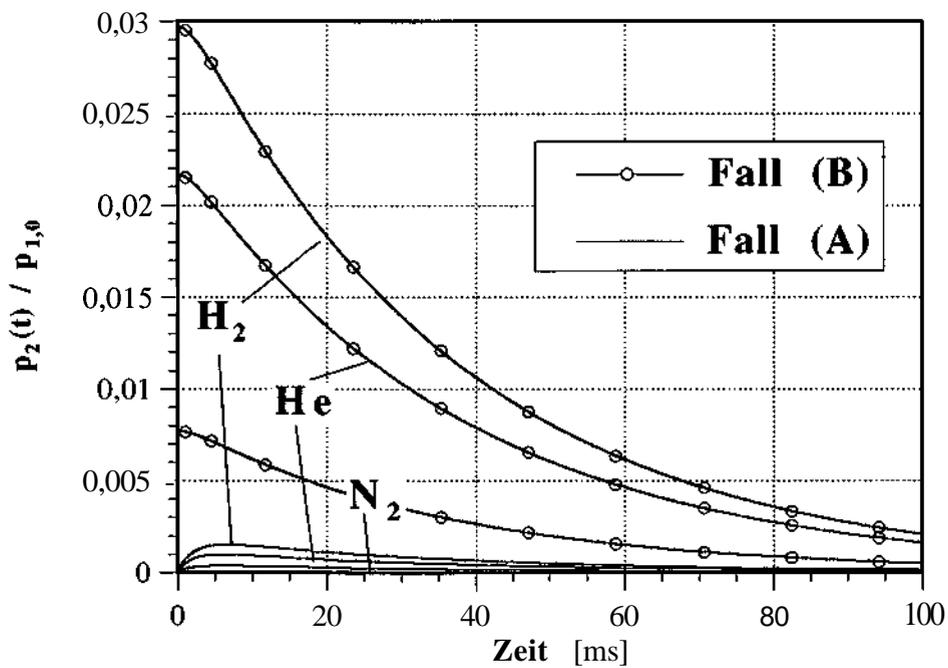


Abb. 3.14: Berechneter Partialdruck  $p_2(t)$  im Analyserraum des Massenspektrometers. Die Werte  $p_2(t)$  sind auf  $p_{1,0}$  bezogen.

## Zeitverhalten des Systems Sonde-Massenspektrometer

Die experimentelle Bestimmung der Zeitkonstanten wird durch Beobachtung des Messsignals bei einer sehr schnell verlaufenden Reaktion bestimmt. Eine grobe Abschätzung aus den vorhergehenden Kapiteln lässt eine Zeitkonstante des gesamten Systems (Sonde & Massenspektrometer) von  $T \sim 2\text{ms}$  zu erwarten. Als Referenzreaktion zur experimentellen Bestimmung des Zeitverhaltens muss daher eine Reaktion gewählt werden, bei der die Bildung oder Zerstörung von bestimmten Spezies schneller als in 2ms erfolgt.

In früheren Arbeiten<sup>49,50</sup> wurde als Referenzreaktion die Bildung von HD in einem plasmaaktiviertem Gemisch aus  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  verwendet. Berechnungen mit CHEMKIN zeigen, dass sich das Gleichgewicht erst in 3 bis 4ms einstellt. Diese Reaktion ist daher für die Bestimmung der Zeitkonstanten nicht geeignet.

Als Referenzreaktion wurde die sehr schnelle Zersetzung von Dichlormethan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in einem plasmaaktiviertem Gemisch aus 1%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 99%  $\text{H}_2$  bei hoher Leistung ( $P=800\text{W}$ ) verwendet. Berechnungen mit CHEMKIN zeigten, dass 1ms nach Aktivierung der Gasphase  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nur mehr in Spuren in der Gasphase vorkommt. Diese Reaktion kann daher mit hinreichender Genauigkeit als Heaviside'sche Sprungfunktion verwendet werden.

Zunächst soll das Messsignal im Massenspektrometer als Antwort einer Sprungfunktion im Rohrreaktor (sehr schnelles Verschwinden einer Spezies durch Aktivierung des Plasmas) theoretisch bestimmt werden. In der Sonde wird das Signal durch Diffusion und durch das parabolische Strömungsprofil verschmiert (siehe Abb. 3.8a) bis es nach ca. 50ms an der Gaseinlassblende zum Massenspektrometer vorbei zu strömen beginnt. In Abb. 3.15 ist die zeitliche Entwicklung der Sprungfunktion dargestellt. Die Laufzeit in der Sonde wurde in der Darstellung dabei nicht berücksichtigt. Das Messsignal im Massenspektrometer  $S_{\text{MS}}(t)$  ergibt sich aus der Faltung des Signals nach Durchlauf durch die Sonde  $S_{\text{Sonde}}(t)$  mit der Massenspektrometer-Funktion  $f_{\text{MS}}(t)$

$$S_{\text{MS}}(t) = S_{\text{Sonde}}(t) \otimes f_{\text{MS}}(t) \quad (3.44)$$

Die Massenspektrometer-Funktion  $f_{MS}(t)$  erhält man aus der Messsignal-Antwort auf eine Dirac'sche Deltafunktion bei  $t=0$ , wie sie bereits im vorhergehendem Kapitel diskutiert wurde. Aus 3.42 ergibt sie sich zu

$$f_{MS}(t) = \frac{\theta(t)}{\tau_1} e^{-t/\tau_1} \quad (3.45)$$

Die Massenspektrometer-Funktion  $f_{MS}(t)$  wurde dabei mit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_{MS}(t) dt = 1 \quad (3.46)$$

normiert. Die Heaviside'sche Sprungfunktion berücksichtigt in 3.45, dass  $f_{MS}(t < 0) = 0$  ist.

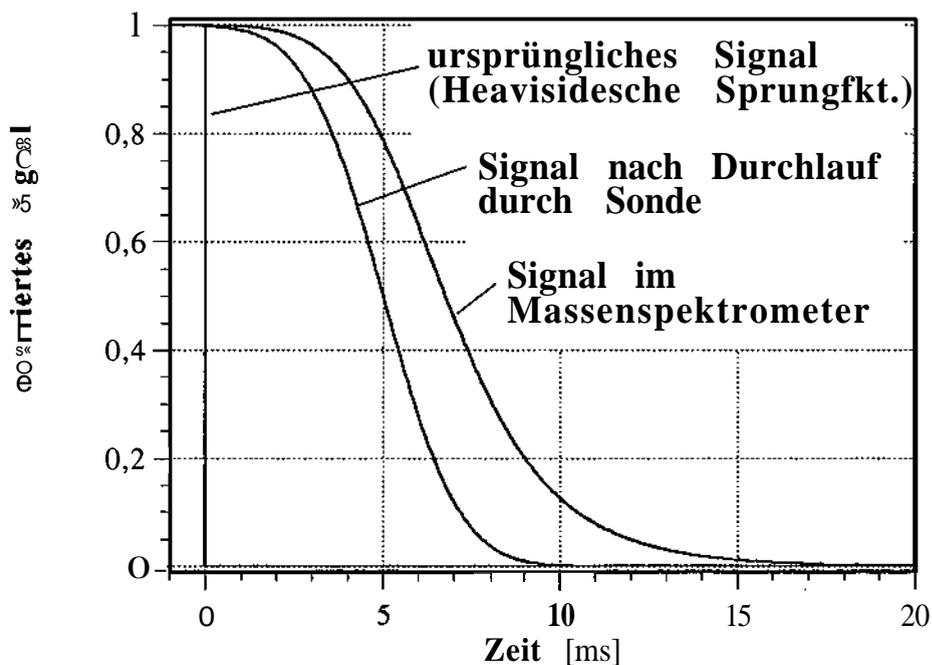


Abb. 3.15: Theoretische, zeitliche Entwicklung einer Heaviside'schen Sprungfunktion (Signal im Rohrreaktor) nach Durchlauf durch die Sonde und Faltung mit der Massenspektrometer-Funktion. Die Strömungszeit von 50ms wurde in dieser Darstellung unterdrückt.

In der Abbildung 3.16 ist das theoretische Signal (aus der Simulation der Sonde und anschließender Faltung mit der Massenspektrometer-Funktion) mit dem gemessenen

Signal (aus der Zersetzung von Dichlormethan) verglichen. Theorie und Experiment zeigen sehr gute Übereinstimmung. Das zeitliche Auflösungsvermögen des Gesamtsystems Sonde mit Massenspektrometer kann mit  $T=2,6\text{ms}$  abgeschätzt werden.

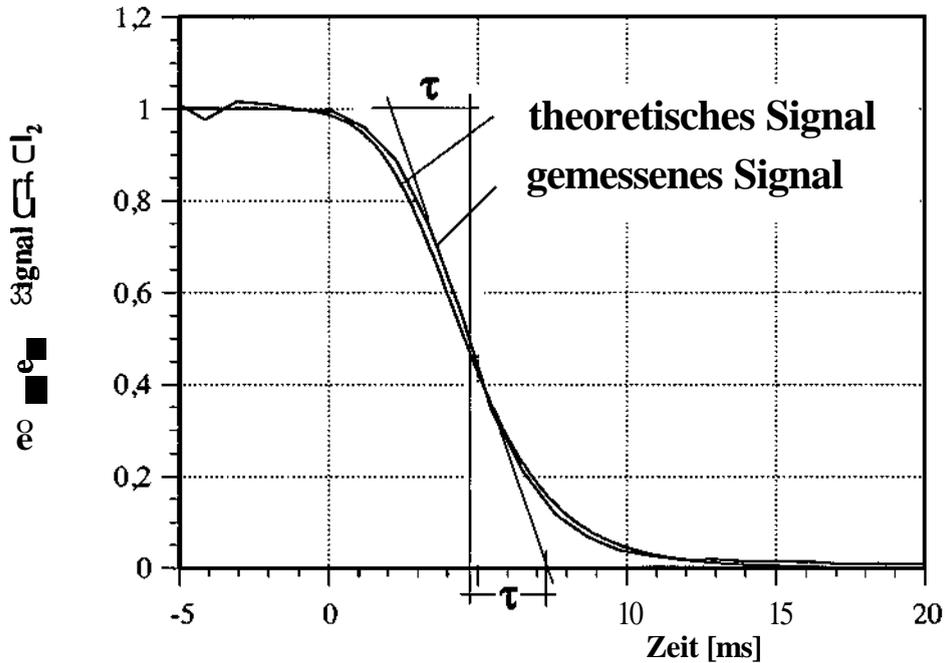


Abb. 3.16: Vergleich von der gemessene Signalstärke von Dichlormethan nach Aktivierung der Gasphase (in einem Gemisch aus 99%  $\text{H}_2$  und 1%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und dem theoretischen Signal als Antwort auf eine Sprungfunktion.

Auch das Gesamtsystem Sonde & Massenspektrometer kann mit einer Faltungsfunktion  $f_{\text{Sonde\&MS}}(t)$  charakterisiert werden. Allgemein ergibt sich die Messsignal-Antwort  $S_{\text{MS}}(t)$  im Massenspektrometer zu

$$S_{\text{MS}}(t) = S_{\text{Reaktor}}(t) \otimes f_{\text{Sonde\&MS}}(t) \quad (3.47)$$

wobei  $S_{\text{Reaktor}}(t)$  das zu messende Signal im Rohrreaktor ist. Die Faltungsfunktion stellt die Messsignal-Antwort im Massenspektrometer auf eine Dirac'sche Deltafunktion im Rohrreaktor dar und ist somit die **Instrumentenfunktion** des gesamten Messsystems

In dem vorliegenden Fall kann die Instrumentenfunktion  $f_{\text{Sonde\&MS}}(t)$  auf zwei verschiedenen Wegen berechnet werden, die beide dasselbe Ergebnis liefern. Direkt erhält man sie aus der Sondensimulation mit der Anfangsbedingung einer Deltafunktion und anschließender Faltung mit der Massenspektrometer-Funktion  $f_{\text{MS}}(t)$ . Indirekt erhält man sie aus der

Sondensimulation mit der Anfangsbedingung einer Sprungfunktion, anschließender Faltung mit  $f_{MS}(t)$  und Ableitung nach der Zeit.

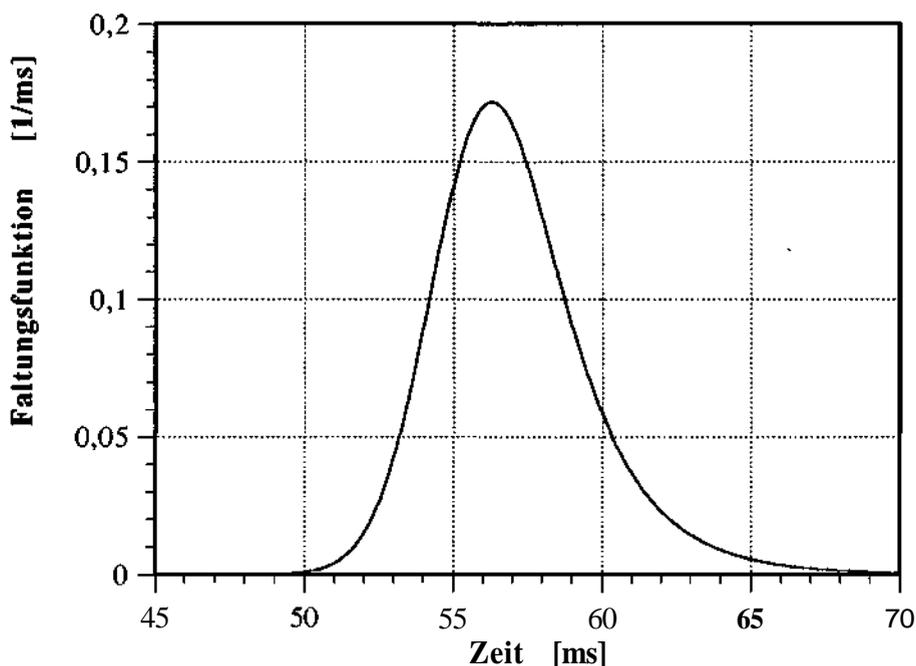


Abb. 3.17: Instrumentenfunktion (Faltungsfunktion)  $f_{\text{Sonde\&MS}}(t)$  für das Gesamtsystem Sonde mit Massenspektrometer. Die Transportzeit vom Rohrreaktor zum Massenspektrometer wurde hier berücksichtigt.

Die Instrumentenfunktion  $f_{\text{Sonde\&MS}}(t)$  für das Gesamtsystem Sonde mit Massenspektrometer ist in Abb. 3.17 dargestellt. Die Funktion ist mit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_{\text{Sonde\&MS}}(t) dt = 1 \quad (3.48)$$

normiert.

### 3.7 Auswertemechanismus

In der Massenspektrometrie bilden sich durch Elektronenstoß positiv geladene Moleküle und positiv geladene Molekülbruchstücke. Diese Fragmentierung hat zur Folge, dass normalerweise jede Gasart nicht nur einen Peak im Massenspektrum verursacht, sondern

mehrere. Zusätzlich kommen die Elemente in der Natur, abgesehen von einigen Ausnahmen (z.B. Be, F, Na, Al, etc.) , nicht isotopenrein vor. Ein Massenspektrum einer bestimmten Gasspezies besteht somit aus Peaks die durch die unterschiedlichen Massenzahlen der Isotope und durch die Fragmentierung auftreten. In Tabelle 3.4 sind die Isotopenverhältnisse, der für die Messungen relevanten Elemente, dargestellt.

Element	Massenzahl	Relative Häufigkeit
Wasserstoff ${}_1\text{H}$	1	99,985%
	2	0,015%
Kohlenstoff ${}_6\text{C}$	12	98,9%
	13	1,1%
Sauerstoff ${}_8\text{O}$	16	99,762%
	17	0,038%
	18	0,2%
Chlor ${}_{17}\text{Cl}$	35	75,77%
	37	24,23%

Tab. 3.4: Häufigkeitsverteilung der stabilen Isotope von ausgewählten Elementen<sup>51</sup>

Zur Auswertung von Massenspektren ist daher die genaue Kenntnis der auftretenden Bruchstückmuster für jede zu berücksichtigende Gasart unbedingt erforderlich. In den Tabellen 3.5a, b sind die wichtigsten zu erwartenden geladenen Moleküle, die durch die Ionisierung erzeugt werden, dargestellt. Die angegebenen Häufigkeitsverteilungen geben die aus der Isotopenverteilung berechneten Werte wieder. Sie stellen gleichzeitig die relative Peakhöhe im Massenspektrum bezogen auf den jeweils größten Peak dar. So hat z.B.  $\text{Cl}^+$  einen Peak bei der Massenzahl 35 und bei der MZ 37. Der Peak bei MZ 35 ist aufgrund der Isotopenverteilung ca. dreimal so groß wie der bei MZ 37.

MZ					MZ
12		C <sup>+</sup>	100 %	CH <sup>+</sup>	12
13			1,1 %	100 %	13
14				1,1 %	14
15	O <sup>+</sup>			100 %	15
16	100 %	OH <sup>+</sup>		1,1 %	16
17		100 %	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		17
18	0,2 %		100 %		18
19		0,2 %			19
20			0,2 %		20

MZ					MZ
24		C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	100 %	C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	24
25			2,2 %	100 %	25
26				2,2 %	26
27	CO <sup>+</sup>			100 %	27
28	100 %			2,2 %	28
29	1,1 %			2,2 %	29
30	0,2 %			2,2 %	30
31				2,2 %	31

MZ			MZ	
35		Cl <sup>+</sup>	35	
36		100 %	HCl <sup>+</sup>	36
37		32 %		37
38			32 %	38

MZ		MZ
44	100 %	44
45	1,1 %	45
46	0,4 %	46

Tab. 3.5 a: Häufigkeitsverteilung von verschiedenen im Massenspektrometer auftretenden positiv geladenen Molekülen und Molekülbruchstücke: Die angegebenen Werte sind auf den jeweils größten Häufigkeitswert bei einer Massenzahl (MZ) normiert.

MZ	CCl <sup>+</sup>				MZ
47	100 %	CHCl <sup>+</sup>			47
48	1,1 %	100 %	CH <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>		48
49	32 %	1,1 %	100 %	CH <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>	49
50	0,4 %	32 %	1,1 %	100 %	50
51		0,4 %	32 %	1,1 %	51
52			0,4 %	32 %	52
53				0,4 %	53

MZ	C <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>					MZ	
59	100 %	C <sub>2</sub> HCl <sup>+</sup>				59	
60	2,2 %	100 %	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>			60	
61	32 %	2,2 %	100 %	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>		61	
62	0,7 %	32 %	2,2 %	100 %	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sup>+</sup>	62	
63		0,7 %	32 %	2,2 %	100 %	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl <sup>+</sup>	63
64			0,7 %	32 %	2,2 %	100 %	64
65				0,7 %	32 %	2,2 %	65
66					0,7 %	32 %	66
67						0,7 %	67

MZ	CCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>		MZ		CCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>		MZ
82	100 %	CHCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	82	117	100 %	CHCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	117
83	1,1 %	100 %	83	118	1,1 %	100 %	118
84	64 %	1,1 %	100 %	84	119	95,9 %	1,1 %
85	0,7 %	64 %	1,1 %	85	120	1,1 %	95,9 %
86	10,2 %	0,7 %	64 %	86	121	30,7 %	1,1 %
87	0,1 %	10,2 %	0,7 %	87	122	0,3 %	30,7 %
88		0,1 %	10,2 %	88	123	3,3 %	0,3 %
89			0,1 %	89	124		3,3 %

Tab. 3.5b: Häufigkeitsverteilung von verschiedenen im Massenspektrometer auftretenden positiv geladenen Molekülen und Molekülbruchstücke: Die angegebenen Werte sind auf den jeweils größten Häufigkeitswert bei einer Massenzahl (MZ) normiert.

Aus der Tabelle kann aber nicht auf das tatsächlich erzeugte Bruchstückmuster bei der Ionisierung im Massenspektrometer geschlossen werden. Dieses muss erst durch Messung bestimmt werden. Durch die Ionisierung von  $\text{CH}_4$  entstehen zum Beispiel  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$  und  $\text{C}^+$ , im Massenspektrum erhält man dadurch Peaks bei den MZ 12, 13, 14, 15, 16 und einen sehr kleinen bei MZ 17. Das auftretende Bruchstückmuster ist bei jedem Massenspektrometer unterschiedlich und muss daher durch eigene Messungen bestimmt werden.

## Bruchstückmuster

Die Bruchstückmuster wurde in einer eigenen Messserie bestimmt und sind im Anhang B dargestellt. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur und bei einem Reaktordruck von 20mbar durchgeführt. Als Gasmischung wurde eine Mischung aus ca. 98% Wasserstoff und 2% des jeweiligen Gases (Testgas) gewählt. Durch Veränderung des Heliumflusses in der Sonde konnte die Signalstärke am Massenspektrometer variiert werden. Sie wurde so eingestellt, dass die Zählrate des größten auftretenden Peaks bei ca. 1 000 000 cts/s lag. Dadurch konnte ein sehr gutes Verhältnis zwischen Hintergrund und eigentliches Signal erreicht werden. Die Spannung am Sekundärelektronen-Vervielfacher wurde auf 3300 V eingestellt.

## Relative Empfindlichkeitsfaktoren S

Eine absolute Kalibrierung ist durch diese Versuchsbedingungen nicht möglich. Die Signalstärke hängt stark von den Experimentbedingungen wie z.B. Druck und Temperatur im Rohrreaktors, Heliumfluss in der Sonde ab. Es wurde daher eine relative Kalibrierung vorgenommen. Die Signalstärken des Testgases wurden in Referenzmessungen auf einen bestimmten Peak eines anderen Gases (Referenzgas) bezogen.

Die Referenzmessungen wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt, wie sie oben bei der Bestimmung der Bruchstückmuster beschrieben wurden. Zum Gasmischung wurde noch die gleiche Menge Referenzgas wie Testgas dazu gemischt. Im Falle der Kohlenwasserstoffe wurde Kohlendioxid (Peak bei Massenzahl 44), im Falle der Chlorkohlenwasserstoffe wurde Methan (Peak bei Massenzahl 15) als Referenz verwendet.

Durch Vergleich der Zählraten  $Z$  kann auf die relative Empfindlichkeit  $S$  des Testgases zu einem bestimmten Peak des Referenzgases geschlossen werden. Zählraten und Empfindlichkeitsfaktoren sind im Weiteren mit einem oberen und einem unteren Indizes dargestellt. Der Obere bezeichnet die Gasart, der Untere gibt die Massenzahl wieder, an dem die Zählrate bestimmt wurde. Die relativen Empfindlichkeiten erhält man im C-H-O-System

$$S_{\text{Massenzahl}(m)}^{\text{Gasart}(i)} \sim \frac{Z_{\text{Massenzahl}(m)}^{\text{Gasart}(i)}}{Z_{44}^{\text{CO}_2}} \quad (3.49)$$

Im C-H-Cl-System ergeben sich die relativen Empfindlichkeiten zu

$$S_{\text{Massenzahl}(m)}^{\text{Gasart}(i)} \sim \frac{Z_{\text{Massenzahl}(m)}^{\text{Gasart}(i)}}{Z_{15}^{\text{CH}_4}} \quad (3.50)$$

Kennt man nun die relative Empfindlichkeiten von verschiedenen Testgasen zu einem Referenzgas, so kann auch auf die relativen Empfindlichkeiten der Testgase untereinander geschlossen werden.

Im Anhang B sind für alle verwendeten Testgase die relativen Empfindlichkeiten tabellarisch dargestellt. Es wurden nur jene Empfindlichkeiten berücksichtigt, die für die Auswertung der Messungen erforderlich sind. Eine Zusammenfassung ist in den Tabellen 3.6 und 3.7 dargestellt.

	MZ 15	MZ 26	MZ 27	MZ 28	MZ 30	MZ 44
CH <sub>4</sub>	1,575					
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		2,289	0,0504			
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0,994	0,934	1,314		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,152	0,626	0,818	2,1	0,432	
CO				1,4		
CO <sub>2</sub>				0,172		1

Tab.3.6: Relative Empfindlichkeiten von verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Als Referenz dient das Signal von Kohlendioxid bei der MZ 44. Es sind jene Werte eingetragen, die für die Auswertung im C-H bzw. C-H-O-System relevant sind.

	MZ 15	MZ 26	MZ 27	MZ 30	MZ 52	MZ 62	MZ 66	MZ 84	MZ 117	MZ 118
CH <sub>4</sub>	1									
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		1,4533	0,03197							
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0,63111	0,59302							
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,09651	0,39746	0,51937	0,27429						
CH <sub>3</sub> Cl	1,1873				0,1438					
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,00299				0,00195			0,19662		
CHCl <sub>3</sub>								0,02690	0,00713	0,01745
CCl <sub>4</sub>								0,10825	0,62363	0,01616
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	0,01076	0,41865	1,1934			0,28477				
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	0,03246	0,22029	0,46774	0,00871	0,00043	0,00471	0,03447			

Tab. 3.7: Relative Empfindlichkeiten von verschiedenen Chlorkohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffen. Als Referenz dient das Signal von Methan bei der MZ 15. Es sind jene Werte eingetragen, die für die Auswertung im C-H-Cl-System relevant sind.

Der Empfindlichkeitswert von CO bei der MZ 28 wurde nicht durch Referenzmessung sondern aus den Experimenten im C-H-O-System bestimmt. Zusätzlich gilt noch zu beachten, dass sich die Bruchstückmuster von verschiedenen Testgasen und damit auch die Empfindlichkeitsfaktoren mit der Zeit ändern. Durch Vergleich von Bruchstückmustern und Empfindlichkeitsfaktoren von denselben Gasen konnte festgestellt werden, dass ein Fehler von bis zu 10% auftreten kann. Es wurde daher darauf geachtet, dass die Experimenterserien ohne längerer Unterbrechung zügig durchgeführt wurden.

## Absolute Empfindlichkeitsfaktoren A

Wie bereits im vorhergehendem Kapitel angemerkt wurde, ist es durch die unterschiedliche Versuchsbedingungen nicht möglich eine absolute Kalibrierung durchzuführen. Durch Referenzmessungen sind nur relative Empfindlichkeitsfaktoren bekannt. Um Absolutwerte zu erhalten, ist es daher notwendig für eine Spezies die absolute Empfindlichkeit A zu kennen. Dieser eine Faktor kann direkt aus den Messung bestimmt werden, da vor der Aktivierung der Gasphase die Gaszusammensetzung genau bekannt ist. Allgemein gilt der einfache Zusammenhang zwischen der gemessenen Zählrate Z und dem Molenbruch C einer bestimmten Gasart

$$C_{\text{Gasart}(i)} = A_{\text{Massenzahl}(m)}^{\text{Gasart}(i)} \cdot Z_{\text{Massenzahl}(m)}^{\text{Gasart}(i)} \quad (3.51)$$

Aus der Zählrate vor der Aktivierung der Gasphase und der bekannten Gaszusammensetzung kann somit aus 3.51 ein absoluter Empfindlichkeitsfaktor A für jene Gasart bestimmt werden, die als ursprüngliche Prozessgas verwendet wird. Mit Hilfe der relativen Empfindlichkeitsfaktoren lassen sich daraus alle anderen absoluten Empfindlichkeitsfaktoren leicht berechnen:

$$A_{\text{Massenzahl}(m)}^{\text{Gasart}(Anfang)} \sim \frac{C_{\text{Gasart}(Anfang)}}{Z_{\text{Massenzahl}(m)}^{\text{Gasart}(Anfang)}} \quad (3.52)$$

$$A_{\text{Massenzahl}(n)}^{\text{Gasart}(j)} \sim A_{\text{Massenzahl}(m)}^{\text{Gasart}(Anfang)} \cdot \frac{C_{\text{Massenzahl}(n)}^{\text{Gasart}(j)}}{C_{\text{Massenzahl}(m)}^{\text{Gasart}(Anfang)}} \quad (3.53)$$

Die Signalstärke vor dem Zünden des Plasmas stellt also die ursprüngliche Prozessgas-Zusammensetzung dar, daraus ergibt sich ein absoluter Empfindlichkeitsfaktor A. Über die in den Referenzmessungen bestimmten relativen Empfindlichkeitsfaktoren kann durch einfache Rechnung alle benötigten absoluten Empfindlichkeitsfaktoren bestimmt werden. Selbstverständlich verändern sich diese absoluten Faktoren bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen und müssen daher für jede einzelne Messung neu bestimmt werden.

Ein Problem stellt allerdings dabei die Ungenauigkeit der relativen Empfindlichkeitsfaktoren dar. Der Fehler kann bis zu 10% betragen. Die gewonnenen Messdaten müssen daher sehr vorsichtig interpretiert werden, insbesondere dann, wenn an einer bestimmten Massenzahl mehrere verschiedene Gasarten ein Signal besitzen. Zum Beispiel hat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  einen große Peak an den Massenzahlen 27. Verwendet man dieses Gase als Prozessgas, so ist es schwierig nach der Aktivierung der Gasphase eine kurzfristige Überhöhung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  an der MZ 27 zu detektieren, da der Großteil des Signals an der MZ 27 von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  erzeugt wird. Ein geringer Fehler des Bruchstückmusters von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  kann einen großen Fehler in der gemessenen Konzentration von  $\text{C}_2\text{H}_4$  verursachen.

Dieser Fehler konnte jedoch dadurch minimiert werden, indem die Empfindlichkeitsfaktoren des jeweiligen Prozessgases an das auftretende Bruchstückmuster vor Aktivierung der Gasphase angepasst wurden.

## **Versuchsdurchführung und Auswertung der Spektren**

Die Versuche zur Untersuchung der Gasphasenchemie wurden an gepulsten HF-Plasmen durchgeführt. Mit dem schnellen Sondensystem und dem Massenspektrometer konnte die zeitliche Entwicklung von verschiedenen stabilen Spezies im Rohrreaktor nach Zündung des Plasmas beobachtet werden. In Abhängigkeit von der ursprünglichen Gaszusammensetzung, Plasmaleistung, Ofentemperatur und Reaktordruck konnte die Konvertierung, Zerstörung, Bildung von verschiedenen Gasspezies aufgezeichnet werden.

In allen Versuchen wurde mit einer Pulsdauer von 2300ms gearbeitet, wobei 300ms das Plasma aktiviert und 2000ms das Plasma ausgeschaltet war. Durch die lange Puls-Aus-Zeit konnte erreicht werden, dass sich vor der nächsten Plasmaaktivierung im Rohrreaktor durch den kontinuierlichen Gasfluss von ca. 200sccm wieder die ursprüngliche Gaszusammensetzung befand. Aus statistischen Gründen wurde für jede Messung an einer Massenzahl die Zählraten von 30 Pulsen aufaddiert.

Die Experimente wurden an verschiedenen Prozessgas-Zusammensetzungen durchgeführt, wobei in den meisten Messserien die eingekoppelte HF-Leistung von 200W bis 800W, variiert wurde. In einigen Messserien wurde auch die eingestellte Ofentemperatur bzw. der Reaktordruck verändert. Um vergleichbare Versuchsbedingungen zu erhalten, war allerdings die Variationsmöglichkeit stark eingeschränkt. Bei niedrigen HF-Leistungen (bis 200W) zündete das Plasma teilweise ungleichmäßig, bei zu hohen Drücken konnten Inhomogenitäten im Plasma beobachtet werden, bei zu hohen Ofentemperaturen traten bereits vor der Aktivierung der Gasphase chemische Reaktionen ein.

Die Auswertung der Spektren wurde mit dem Tabellenkalkulations-Programmen Kaleidagraph und Excel vorgenommen. Von den Zählraten wurde zunächst der Untergrund abgezogen, anschließend wurde aus den Zählraten vor Beginn der Plasmaaktivierung die absoluten Empfindlichkeitsfaktoren bestimmt. Bei einigen Messungen wurden auch die relativen Empfindlichkeitsfaktoren des jeweiligen Prozessgases geringfügig nachkorrigiert.

Da an einer bestimmten Massenzahl unterschiedliche Gasspezies ein Signal verursachen können, müssen die Zählraten zunächst aufbereitet und eindeutig zu bestimmten Gasspezies zugeordnet werden. Die Vorgangsweise soll dazu kurz beschrieben werden.

In den Versuchen im C-H-O-System wurde mit dem Massenspektrometer an den Massenzahlen 15, 26, 27, 28, 30 und 44 die Zählraten aufgezeichnet. Aus Tabelle 3.6 erkennt man, dass sich die gemessenen Zählraten  $Z$  wie folgt zusammensetzen. Der untere Index gibt dabei die Massenzahl wieder, der obere Index zeigt die Signal erzeugende Gasspezies an.

$$Z_{15}^{\text{gesamt}} = Z_{15}^{\text{CH}_4} + Z_{15}^{\text{C}_2\text{H}_6} \quad (3.54 \text{ a})$$

$$Z_{26}^{\text{gesamt}} = Z_{26}^{\text{C}_2\text{H}_2} + Z_{26}^{\text{C}_2\text{H}_4} + Z_{26}^{\text{C}_2\text{H}_6} \quad (3.54 \text{ b})$$

$$Z_{27}^{\text{gesamt}} = Z_{27}^{\text{C}_2\text{H}_2} + Z_{27}^{\text{C}_2\text{H}_4} + Z_{27}^{\text{C}_2\text{H}_6} \quad (3.54 \text{ c})$$

$$Z_{28}^{\text{gesamt}} = Z_{28}^{\text{C}_2\text{H}_4} + Z_{28}^{\text{C}_2\text{H}_6} + Z_{28}^{\text{CO}} + Z_{28}^{\text{CO}_2} \quad (3.54 \text{ d})$$

$$Z_{30}^{\text{gesamt}} = Z_{30}^{\text{C}_2\text{H}_6} \quad (3.54 \text{ e})$$

$$Z_{44}^{\text{gesamt}} = Z_{44}^{\text{CO}_2} \quad (3.54 \text{ f})$$

Die jeweiligen Zählraten einer bestimmten Gasspezies stehen über das gemessene Bruchstückmuster bzw. über die relativen Empfindlichkeitsfaktoren  $S$  in eindeutiger Beziehung

$$Z_{\text{Massenzahl}(m)}^{\text{Gasart}(i)} = \frac{S_{\text{Massenzahl}(m)}^{\text{Gasart}(i)}}{S_{\text{Massenzahl}(n)}^{\text{Gasart}(i)}} \cdot Z_{\text{Massenzahl}(n)}^{\text{Gasart}(i)} \quad (3.55)$$

Verwendet man 3.55 und setzt sie in 3.54a-fein, so kann man ein Gleichungssystem mit sechs Gleichungen und sechs Unbekannten aufstellen

$$Z_{15}^{\text{gesamt}} = Z_{15}^{\text{CH}_4} + \frac{S_{15}^{\text{C}_2\text{H}_6}}{S_{30}^{\text{C}_2\text{H}_6}} Z_{30}^{\text{C}_2\text{H}_6} \quad (3.56 \text{ a})$$

$$Z_{26}^{\text{gesamt}} = Z_{26}^{\text{C}_2\text{H}_2} + \frac{S_{26}^{\text{C}_2\text{H}_4}}{S_{27}^{\text{C}_2\text{H}_4}} Z_{27}^{\text{C}_2\text{H}_4} + \frac{S_{26}^{\text{C}_2\text{H}_6}}{S_{30}^{\text{C}_2\text{H}_6}} Z_{30}^{\text{C}_2\text{H}_6} \quad (3.56 \text{ b})$$

$$Z_{27}^{\text{gesamt}} = Z_{27}^{\text{C}_2\text{H}_4} + \frac{S_{27}^{\text{C}_2\text{H}_2}}{S_{26}^{\text{C}_2\text{H}_2}} Z_{26}^{\text{C}_2\text{H}_2} + \frac{S_{27}^{\text{C}_2\text{H}_6}}{S_{30}^{\text{C}_2\text{H}_6}} Z_{30}^{\text{C}_2\text{H}_6} \quad (3.56 \text{ c})$$

$$Z_{28}^{\text{gesamt}} = Z_{28}^{\text{CO}} + \frac{S_{28}^{\text{C}_2\text{H}_4}}{S_{27}^{\text{C}_2\text{H}_4}} Z_{27}^{\text{C}_2\text{H}_4} + \frac{S_{28}^{\text{C}_2\text{H}_6}}{S_{30}^{\text{C}_2\text{H}_6}} Z_{30}^{\text{C}_2\text{H}_6} + \frac{S_{28}^{\text{CO}}}{S_{44}^{\text{CO}}} Z_{44}^{\text{CO}} \quad (3.56 \text{ d})$$

$$Z_{30}^{\text{gesamt}} = Z_{30}^{\text{C}_2\text{H}_6} \quad (3.56 \text{ e})$$

$$Z_{44}^{\text{gesamt}} = Z_{44}^{\text{CO}_2} \quad (3.56 \text{ f})$$

Das Gleichungssystem lässt sich in folgender Reihenfolge sehr einfach lösen. Nach kurzer Rechnung erhält man aus (3.56a, e, f)

$$Z_{30}^{\text{C}_2\text{H}_6} = Z_{30}^{\text{gesamt}} \quad (3.57)$$

$$Z_{44}^{\text{CO}_2} = Z_{44}^{\text{gesamt}} \quad (3.58)$$

$$Z_{15}^{\text{CH}_4} = Z_{15}^{\text{gesamt}} - \underbrace{\frac{S_{15}^{\text{C}_2\text{H}_6}}{S_{30}^{\text{C}_2\text{H}_6}} Z_{30}^{\text{C}_2\text{H}_6}}_{\substack{\text{Zählrate von } \text{C}_2\text{H}_6 \\ \text{bei Massenzahl 15}}} \quad (3.59)$$

Mit einem Zwischenschritt erhält man aus (3.56b, c)

$$Z_{26}^{C_2H_2+C_2H_4} := Z_{26}^{C_2H_2} + \underbrace{\frac{S_{26}^{C_2H_4}}{S_{27}^{C_2H_4}} Z_{27}^{C_2H_4}}_{\substack{\text{Zählrate von } C_2H_4 \\ \text{bei Massenzahl } 26}} - Z_{26}^{\text{gesamt}} - \underbrace{\frac{S_{26}^{C_2H_6}}{S_{30}^{C_2H_6}} Z_{30}^{C_2H_6}}_{\substack{\text{Zählrate von } C_2H_6 \\ \text{Massenzahl } 26}} \quad (3.60)$$

$$Z_{27}^{C_2H_2+C_2H_4} := Z_{27}^{C_2H_4} + \underbrace{\frac{S_{27}^{C_2H_2}}{S_{26}^{C_2H_2}} Z_{26}^{C_2H_2}}_{\substack{\text{Zählrate von } C_2H_2 \\ \text{bei Massenzahl } 27}} = Z_{27}^{\text{gesamt}} - \underbrace{\frac{S_{27}^{C_2H_6}}{S_{30}^{C_2H_6}} Z_{30}^{C_2H_6}}_{\substack{\text{Zählrate von } C_2H_6 \\ \text{Massenzahl } 27}} \quad (3.61)$$

Daraus errechnet sich die Zählraten von Azetylen und Ethen zu

$$Z_{26}^{C_2H_2} = \frac{S_{26}^{C_2H_2} S_{27}^{C_2H_4} Z_{27}^{C_2H_2+C_2H_4} - S_{26}^{C_2H_2} S_{27}^{C_2H_4} Z_{26}^{C_2H_2+C_2H_4}}{S_{26}^{C_2H_2} S_{26}^{C_2H_4} - S_{26}^{C_2H_2} S_{27}^{C_2H_4}} \quad (3.62)$$

$$Z_{27}^{C_2H_4} = \frac{S_{27}^{C_2H_2} S_{27}^{C_2H_4} Z_{26}^{C_2H_2+C_2H_4} - S_{26}^{C_2H_2} S_{27}^{C_2H_4} Z_{27}^{C_2H_2+C_2H_4}}{S_{27}^{C_2H_2} S_{26}^{C_2H_4} - S_{26}^{C_2H_2} S_{27}^{C_2H_4}} \quad (3.63)$$

Im Weiteren erhält man

$$Z_{28}^{CO} = Z_{28}^{\text{gesamt}} - \underbrace{\frac{S_{28}^{C_2H_4}}{S_{27}^{C_2H_4}} Z_{27}^{C_2H_4}}_{\substack{\text{Zählrate von } C_2H_4 \\ \text{bei Massenzahl } 28}} - \underbrace{\frac{S_{28}^{C_2H_6}}{S_{30}^{C_2H_6}} Z_{30}^{C_2H_6}}_{\substack{\text{Zählrate von } C_2H_6 \\ \text{bei Massenzahl } 28}} - \underbrace{\frac{S_{28}^{CO_2}}{S_{44}^{CO_2}} Z_{44}^{CO_2}}_{\substack{\text{Zählrate von } CO_2 \\ \text{bei Massenzahl } 28}} \quad (3.64)$$

Durch Multiplikation mit den absoluten Empfindlichkeitsfaktoren kann aus den einzelnen Zählraten die Molenbrüche der verschiedenen in der Gasphase auftretenden Gasspezies errechnet werden. Man erhält mit Hilfe von 3.51

$$C_{CH_4} = A_{27}^{CH_4} \cdot Z_{27}^{CH_4} \quad (3.65)$$

$$C_{C_2H_2} = A_{26}^{C_2H_2} \cdot Z_{26}^{C_2H_2} \quad (3.66)$$

$$C_{C_2H_4} = A_{27}^{C_2H_4} \cdot Z_{27}^{C_2H_4} \quad (3.67)$$

$$C_{C_2H_6} = A_{30}^{C_2H_6} \cdot Z_{30}^{C_2H_6} \quad (3.68)$$

$$C_{CO} = A_{28}^{CO} \cdot Z_{28}^{CO} \quad (3.69)$$

$$C_{CO_2} = A_{44}^{CO_2} \cdot Z_{44}^{CO_2} \quad (3.70)$$

sämtliche Molenbrüche von stabilen Gasspezies, die im Rohrreaktor erzeugt werden können.

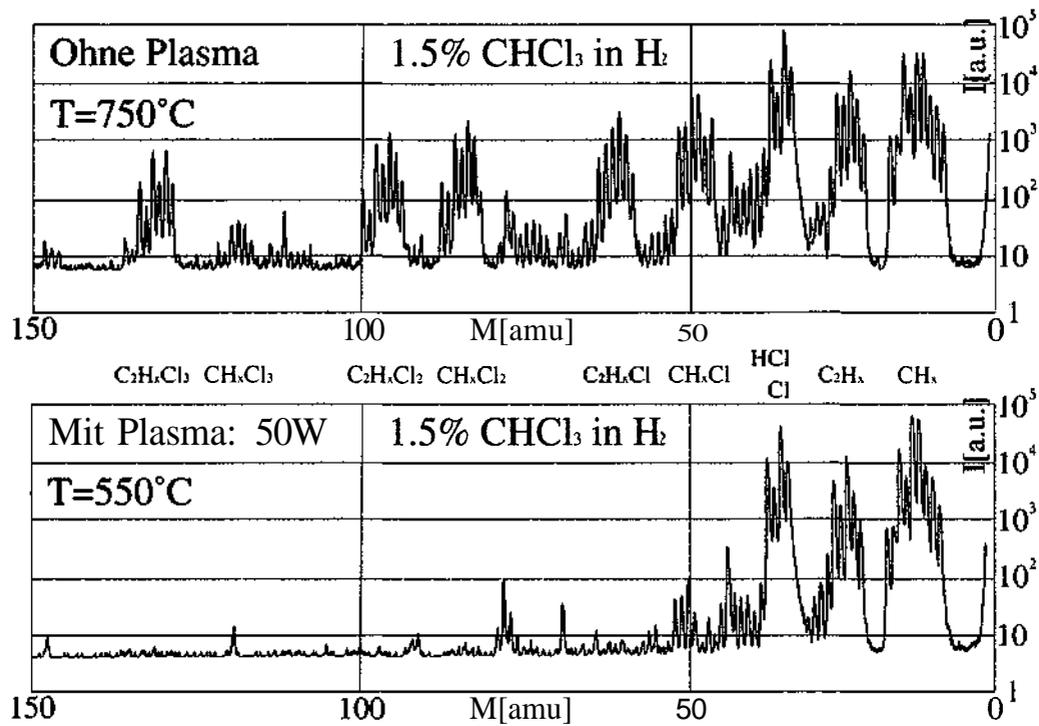


Abb. 3.18: Typisches Massenspektrum bei thermischer Zersetzung von  $CHCl_3$  (oben) und unter Plasmabedingungen (unten).

In Abb. 3.18 wird die Komplexität von Massenspektren dargestellt. Im der oberen Abb. wird das gesamte Massenspektrum bei thermische Zersetzung von Chloroform  $CHCl_3$  bei  $750^\circ C$  wiedergegeben. Dabei entstehen eine große Menge von chlorierten und nicht chlorierten  $C_2$ - und  $C_1$ -Spezies. Unter Plasmabedingung (untere Abb.) verschwindet ein Großteil der chlorierten Spezies.

Die Vorgangsweise zur Auswertung der Spektren im C-H-Cl-System ist analog zu der im C-H-O-System. Auch hier sind die gemessenen Zählraten bei den Massenzahlen 15, 26, 27, 30, 52, 62, 66, 84, 117 und 118 zunächst so aufzubereiten, dass diese als Summe von Zählraten von verschiedenen Spezies entsprechend der Bruchstückmuster dargestellt werden. Aus diesen lassen sich wieder die einzelnen, bestimmten Spezies zugeordneten Zählraten leicht berechnen. Über die aus Messung vor der Aktivierung der Gasphase erhaltenen absoluten Empfindlichkeitsfaktoren lassen sich anschließend alle Molenbrüche von stabilen Gasspezies berechnen.

Die Auswertung im der Messungen im C-H-System erfolgte mit dem des C-H-O-Systems. Die Beiträge von CO bzw. von CO<sub>2</sub> blieben hierbei dementsprechend unberücksichtigt.

## Faltung der Modellierungen

Eines der zentralen Aufgabenstellungen dieser Arbeit ist der Vergleich von den experimentellen Ergebnissen mit den numerischen Simulationen. Wie bereits im Kapitel 3.6 beschrieben wurde, wird das zu messende Signal im Rohrreaktor  $S_{\text{Reaktor}}(t)$  durch das dynamische Verhalten der Sonde und des Massenspektrometers bestimmt. Das tatsächlich gemessene Signal  $S_{\text{MS}}(t)$  ergibt sich durch Faltung zu

$$S_{\text{MS}}(t) = S_{\text{Reaktor}}(t) \otimes f_{\text{Sonde\&MS}}(t) \quad (3.71)$$

mit der bereits ausführlich beschriebenen Instrumentenfunktion  $f_{\text{Sonde\&MS}}(t)$ .

Die in den Simulationen mit CHEMKIN erhaltenen Ergebnisse entsprechen dem Signal im Rohrreaktor, ein direkter Vergleich mit den experimentellen Daten ist daher nicht möglich. Um die Resultate aus Experiment und Simulation dennoch vergleichen zu können, müssen die Ergebnisse der Simulationen entsprechend der Gleichung 3.7 mit der Instrumentenfunktion  $f_{\text{Sonde\&MS}}(t)$  gefaltet werden.

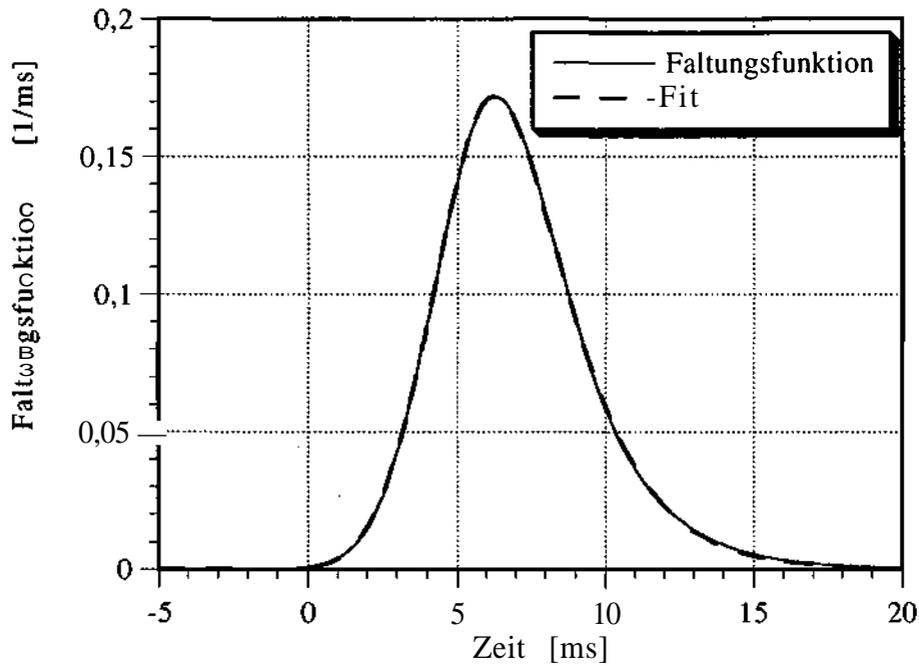


Abb. 3.19: Vergleich der numerisch berechnete Instrumentenfunktion (Faltungsfunktion)  $f_{\text{Sonde\&MS}}(t)$  mit Fit aus Gleichung 3.7. Die Transportzeit vom Rohrreaktor zum Massenspektrometer wurde hier nicht berücksichtigt.

Zur einfachen Berechnung von gefalteten Simulationsergebnisse ist es notwendig, einen analytischen Ausdruck für die Instrumentenfunktion  $f_{\text{Sonde\&MS}}(t)$  zu kennen. In Abb. 3.19 ist die normierte, numerisch berechnete Instrumentenfunktion im Vergleich mit einem Fit dargestellt. Der Fit ergibt sich zu

$$f_{\text{Sonde\&MS}}(t) = \frac{A \cdot (t - T_1)^2}{\left[1 + \exp\left(\frac{t - T_2}{T_3}\right)\right] \cdot \left[1 + \exp\left(\frac{t - T_4}{T_5}\right)\right]} \quad (3.72)$$

mit den sechs Fitparametern

$$A = 0,0703890622 \text{ ms}^{-3}$$

$$T_1 = -0,952465057 \text{ ms}$$

$$T_2 = 2,54519653 \text{ ms}$$

$$T_3 = 1,51688015 \text{ ms}$$

$$T_4 = 5,81040192 \text{ ms}$$

$$T_5 = 1,21953464 \text{ ms}$$

Leider war es nicht möglich, einen ausreichend genauen Fit mit wenigen Parametern zu finden. Für die Faltung der Ergebnisse der Simulationen wurde der Fit aus Gleichung 3.72 verwendet.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Simulationen mit CHEMKIN liefern auf der einen Seite Ergebnisse für den zeitlichen Zersetzungsprozess der verwendeten Gase und andererseits auch Aussagen über den Zustand des Gasphasensystems nachdem der Zersetzungsprozess abgeschlossen ist. Letzteres wird mit dem Begriff Quasi-Gleichgewichtszustand beschrieben.

Im Quasi-Gleichgewichtszustand stehen die einzelnen in der Gasphase auftretenden Spezies in fester Beziehung, ihre Molenbrüche bleiben konstant. Das heißt aber nicht, dass in der Gasphase keine chemischen Reaktionen ablaufen, vielmehr bedeutet das, dass von jeder Speziesart gleich viele Moleküle vernichtet und erzeugt werden. Die Nettoumsätze in den einzelnen Reaktionen können zum Teil auch sehr beträchtlich sein.

Die Beschreibung des Quasi-Gleichgewichtszustand ist unabhängig davon, wie dieser Zustand erreicht wurde, d.h. er ist unabhängig von der Art der eingesetzten Prozessgase. Er hängt nur von der mengenmäßigen Verteilung von den einzelnen Elementen im Prozessgas ab. Selbstverständlich ist der Quasi-Gleichgewichtszustand von den äußeren Bedingungen wie Temperatur und Druck abhängig. Der Quasi-Gleichgewichtszustand ist ein Nicht-Gleichgewichtszustand. Er kann nur durch fortlaufenden Energiezufuhr, in dem vorliegenden Fall durch Einkopplung eines elektrischen Wechselfeldes, aufrecht erhalten werden.

Wie dieser Zustand erreicht wird, hängt natürlich von der Art der eingesetzten Prozessgase ab. In der Gasphase werden verschiedenste Spezies erzeugt und wieder vernichtet. Einzelne Spezies können während des Zersetzungsprozesses als Zwischenprodukte für kurze Zeit auftreten, verschiedene Spezies in der Prozessgas-Zusammensetzung können überhaupt verschwinden, andere wiederum entstehen dauerhaft in der Gasphase.

## 4.1 Modellierung des Quasi-Gleichgewichtszustandes

Einer der wichtigsten Aspekte dieser Arbeit ist zu zeigen, welchen Einfluss Chlor in der Gasphase hat, warum Chlor die Abscheidung von Diamant bei niedrigeren Temperaturen begünstigt und inwieweit die Reaktionen und somit auch der Quasi-Gleichgewichtszustand von Chlor beeinflusst werden. Treten in der Gasphase auch chlorierte Radikale auf, die als Wachstumsspezies für Diamant in Frage kommen, wie es Bai<sup>52</sup> in einer Publikation für CH<sub>2</sub>Cl vorgeschlagen hat?

Um zu zeigen welche Spezies in der Gasphase eine Bedeutung haben, wurden umfangreiche Simulationen mit verschiedenen Parametern im C-H und im C-H-Cl-System durchgeführt.

### Variation der Prozessparameter, Einfluss von Chlor

Neben der Gaszusammensetzung sind in den Simulationen mit CHEMKIN noch weitere Prozessparameter offen, die „frei wählbar“ sind. Dazu gehören Temperatur, Druck und indirekt auch der Dissoziationsgrad von Wasserstoff. Die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten ist dementsprechend groß. Für die Modellierungen bzw. für die Darstellung der modellierten Daten mussten daher gewisse Einschränkungen getroffen werden.

Insgesamt wurden 3600 Simulationen mit unterschiedlichen Parametern zur Berechnung des Quasi-Gleichgewichtszustand im C-H-Cl-System durchgeführt. Auch bei dieser großen Anzahl an Simulationen war es nicht möglich, sämtliche Prozessparameter zu variieren. Die Simulationen wurden bei Temperaturen von 600°C bis 1300°C in 50°C-Schritten vorgenommen, der Druck wurde mit p=20mbar festgelegt. Desweiteren wurde die Gasphase mit unterschiedlichen Anteilen an Chlor modelliert. Der Kohlenstoffanteil betrug bei allen Simulationen

$$\frac{[C]_{ges}}{[C]_{ges} + [H]_{ges} + [Cl]_{ges}} = 0,5\% \quad (4.1)$$

Der Chloranteil wurde zwischen null und 2,5% variiert

$$\frac{[Cl]_{ges}}{[C]_{ges} + [H]_{ges} + [U]_{ges}} = 0 \div 2,5\% \quad (4.2)$$

d.h. Wasserstoff wurde durch Chlor substituiert.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist der Dissoziationsgrad von Wasserstoff in der Gasphase. Im Reaktionsmechanismus beschreibt die Reaktion R 1 (mit frei wählbarer Reaktionskonstante) die Dissoziation von Wasserstoff. Dieser Parameter wurde ebenfalls in einem weiten Bereich variiert. Der Molenbruch von atomarem Wasserstoff und damit der Dissoziationsgrad stellen sich in Abhängigkeit von der Reaktion R 1 ein.

Um eine bestmögliche Darstellung und damit eine gute Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse aus den verschiedenen Simulationen zu erreichen, wurde eine 3D-Darstellungsweise gewählt. Die x-Achse gibt bei allen 3D-Plots den Molenbruch von atomarem Wasserstoff an. Die x-Achse entspricht daher dem Dissoziationsgrad von Wasserstoff. Die y-Achse gibt den Anteil an Chlor nach (4.2) wieder. In z-Richtung sind die Molenbrüche von verschiedenen Spezies aufgetragen und schließlich sind die Ergebnisse bei unterschiedlichen Temperaturen in farblich getrennte 3D-Netze dargestellt. Die einzelnen Netzlinien haben einen konstanten Abstand von  $\Delta x=0,0025$  (m.f. H) und von  $\Delta y=0,25\%$  (Chloranteil). In allen Diagrammen ist das Netz nach rechts offen. Dies soll andeuten, dass die Punkte bei m.f. H=0 nicht existieren, da im Gleichgewicht immer atomarer Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur durch thermische Dissoziation vorhanden ist. Die dargestellten Linien der Netze beginnen bei m.f. H=0,0004.

In diesem Kapitel sind exemplarisch nur die wichtigsten Ergebnisse für die Spezies  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  und  $CH_3$  graphisch aufgearbeitet. Im Anhang D sind auch für andere in der Gasphase auftretende Spezies 3D-Plots dargestellt. In der Diskussion wird des Öfteren auf Abbildung im Anhang D Bezug genommen ohne explizit darauf hinzuweisen.

## Stabile Spezies

Die mit der größten Konzentration auftretenden stabilen Kohlenwasserstoffe sind Methan  $\text{CH}_4$  und Azetylen  $\text{C}_2\text{H}_2$ . In den Abb. 4.1 und 4.2 sind sie für einen ausgewählten Bereich graphisch dargestellt. Das Verhältnis von  $\text{CH}_4$  zu  $\text{C}_2\text{H}_2$  wird hauptsächlich von der Temperatur und dem Dissoziationsgrad von Wasserstoff bestimmt. Der Einfluss von Chlor ist relativ gering und beschränkt sich auf niedrigere Temperaturen. Mit zunehmender Dissoziation und zunehmender Temperatur wird das Verhältnis von  $\text{CH}_4$  zu  $\text{C}_2\text{H}_2$  zugunsten von  $\text{C}_2\text{H}_2$  verschoben.

Bei  $600^\circ\text{C}$  liegt der Kohlenstoff in der Gasphase auch bei höheren Dissoziationsgraden zum Großteil in  $\text{CH}_4$  vor. Zwischen  $700^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  wird das Verhältnis von  $\text{CH}_4$  zu  $\text{C}_2\text{H}_2$  sehr stark mit zunehmendem Dissoziationsgrad in Richtung  $\text{C}_2\text{H}_2$  verschoben. Insbesondere bei niedrigem Dissoziationsgrad (m.f.  $H < 0,02$ ) hängt das Verhältnis von  $\text{CH}_4$  zu  $\text{C}_2\text{H}_2$  sehr empfindlich von Temperatur und Dissoziationsgrad ab. Durch Absenken der Temperatur und bei dementsprechender Erhöhung des Dissoziationsgrades kann erreicht werden, dass in der Gasphase der Anteil von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  sich nur unwesentlich ändert. Dies hat zur Folge, dass durch die massenspektroskopischen Messungen des Quasi-Gleichgewichtszustandes Rückschlüsse auf den Dissoziationsgrad bzw. die im Plasma vorherrschende Temperatur nur sehr bedingt möglich sind.

Ab Temperaturen von über  $1000^\circ\text{C}$  liegt der Kohlenstoff in der Gasphase zum Großteil in  $\text{C}_2\text{H}_2$  vor. Der Dissoziationsgrad spielt hier eine untergeordnete Rolle.

Wie bereits erwähnt wurde beschränkt sich der Einfluss von Chlor auf niedrige Temperaturen. Bei  $600^\circ\text{C}$  bewirkt ein steigender Chloranteil ein leichtes Abfallen von  $\text{CH}_4$  und eine damit verbundenen Steigerung von  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Bei  $600^\circ\text{C}$  bedeutet dies aber eine Verdoppelung von  $\text{C}_2\text{H}_2$  durch die Zugabe von 1% Chlor. Ab ca.  $650^\circ\text{C}$  und bei höherem Dissoziationsgrad (m.f.  $H > 0,02$ ) tritt bis zu einem Chloranteil von ca. 0,5% zunächst der umgekehrte Effekt auf, das Verhältnis von  $\text{CH}_4$  zu  $\text{C}_2\text{H}_2$  wird zunächst zugunsten von  $\text{CH}_4$  verschoben, erst bei einem Chloranteil von über 0,5% wird  $\text{C}_2\text{H}_2$  begünstigt. Mit zunehmender Temperatur wird der Einfluss von Chlor immer schwächer, ab ca.  $850^\circ\text{C}$  ist kein Einfluss von Chlor mehr zu erkennen.

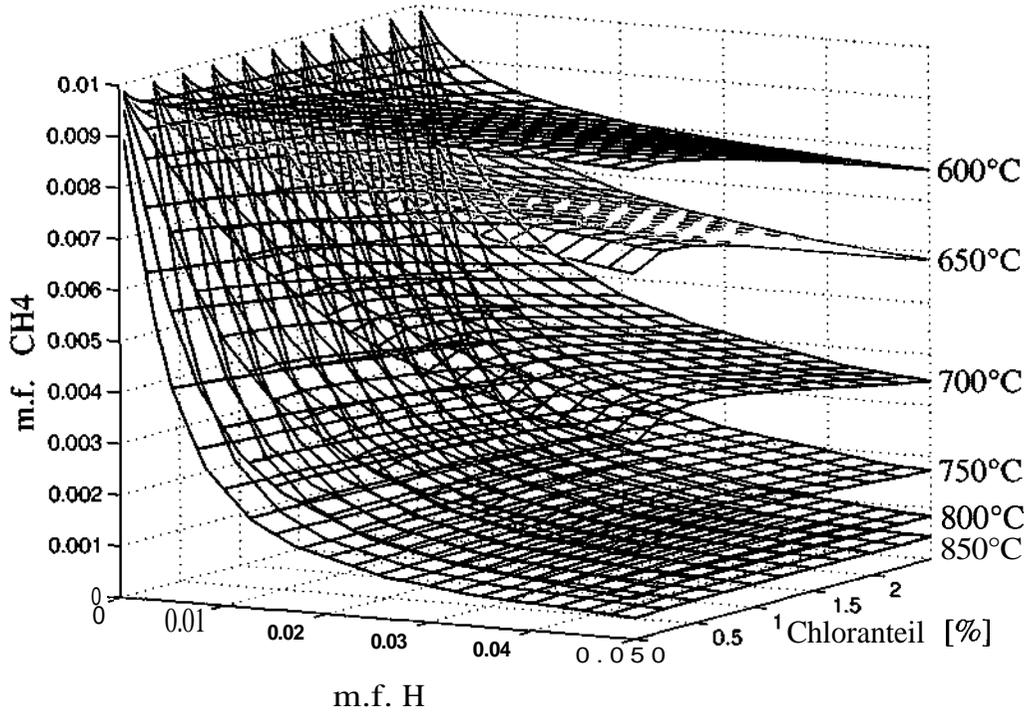


Abb. 4.1: Ergebnisse der Modellrechnungen für CH<sub>4</sub>

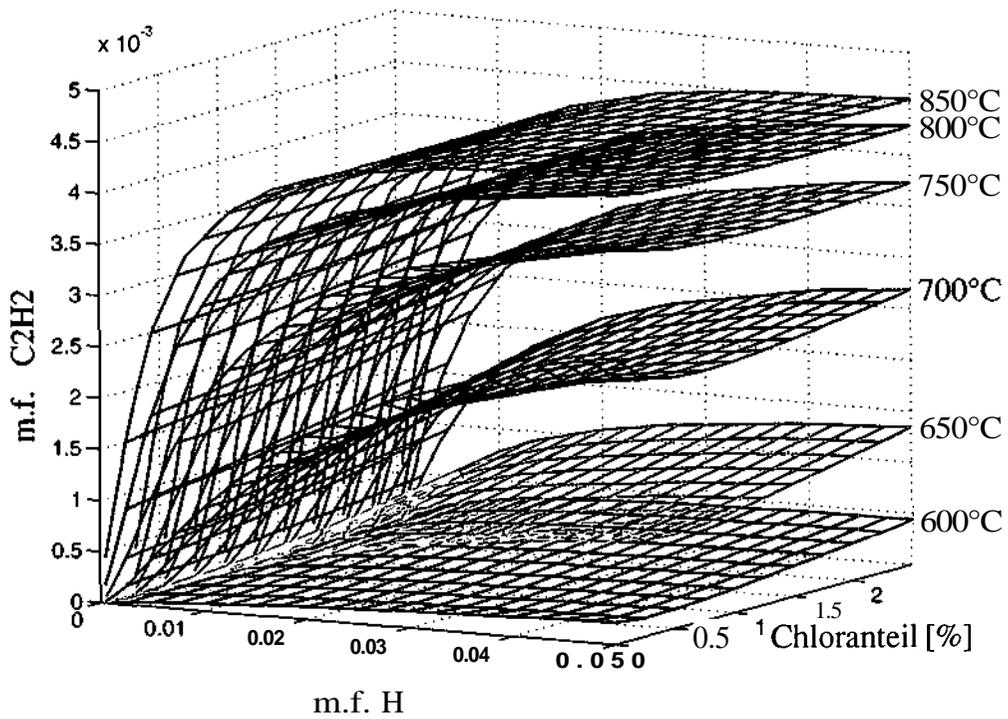


Abb. 4.2: Ergebnisse der Modellrechnungen für C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Die Situation bei den stabilen Kohlenwasserstoffen Ethen  $C_2H_4$  und Ethan  $C_2H_6$  ist ein wenig komplizierter (siehe Abbildungen im Anhang D). Absolut gesehen ist ihre Konzentration in der Gasphase ca. ein bis zwei Größenordnungen geringer als die von  $CH_4$  bzw.  $C_2H_2$ . Der Einfluss von Chlor beschränkt sich auch hier auf Temperaturen kleiner als  $1000^\circ C$ .

Bei niedrigeren Temperatur tritt im Quasi-Gleichgewicht durch Beigabe von Chlor eine deutliche Erhöhung der  $C_2H_4$ -Konzentration in der Gasphase auf. Dieses Phänomen wird mit steigender Temperatur immer schwächer. Bei  $1000^\circ C$  ist der Einfluss von Chlor nicht mehr zu erkennen. Durch thermische Prozesse (ohne Dissoziation durch das Plasma, m.f.  $H =$  sehr klein) entsteht in der Gasphase  $C_2H_4$ . Das Maximum wird bei ca.  $900^\circ C$  erreicht, bei höheren Temperaturen sinkt die  $C_2H_4$ -Konzentration wieder. Mit zunehmender Dissoziation bis ca. m.f.  $H \approx 0,005$  wird bei niedrigeren Temperaturen zusätzliche  $C_2H_4$  produziert, bei höherer Dissoziation wieder vernichtet. Bei Temperaturen ab  $850^\circ C$  findet aufgrund der vorhandenen thermischen Erzeugung von  $C_2H_4$  nur mehr eine Vernichtung von  $C_2H_4$  bei steigendem Dissoziationsgrad statt.

Noch komplizierter ist die Situation bei Ethan  $C_2H_6$ . Auch hier wird durch thermische Prozesse  $C_2H_6$  erzeugt. Bei geringer Dissoziation (m.f.  $H < 0,003$ ) wird zusätzlich  $C_2H_6$  produziert, bei höherer Dissoziation wieder vernichtet. Die zusätzliche Erzeugung durch Dissoziation gilt über den gesamten Temperaturbereich, ist aber bei niedrigeren Temperaturen stärker ausgeprägt. Durch Beigabe von Chlor wird im Gegensatz zu den bisher behandelten Spezies die  $C_2H_6$ -Konzentration vermindert (mit Ausnahme bei  $600^\circ C$  und  $650^\circ C$  bei höherer Dissoziation).

Stabile Chlorkohlenwasserstoffe sind in der Gasphase unter den betrachteten Bedingungen nur sehr wenige vorhanden. In nennenswerter Menge tritt nur Chlormethan  $CH_3Cl$  bei niedrigeren Temperaturen in Erscheinung, die Konzentration hängt aber stark von der Temperatur und vom Dissoziationsgrad ab und sie ist ein wenig kleiner als die von  $C_2H_4$  und  $C_2H_6$ . Mit steigender Temperatur nimmt  $CH_3Cl$  stark ab, mit wachsendem Dissoziationsgrad (bis m.f.  $H \approx 0,03$ ) nimmt  $CH_3Cl$  schnell zu. Da Chlormethan einfach chloriert ist, hängt die Konzentration in erster Näherung linear vom gesamten Chloranteil ab.

Chlorethan  $C_2H_5Cl$  und Chlorethen  $C_2H_3Cl$  kommen in der Gasphase ca. eine Größenordnung weniger häufig vor als  $CH_3Cl$ . Ihr Verhalten ist aber ähnlich zu  $CH_3Cl$ . Die  $C_2H_3Cl$ -Konzentration weist jedoch bei ca.  $700^\circ C$  ein Maximum auf.

Mehrfach chlorierte Kohlenwasserstoffe wie z.B.  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $CHCl-CHCl$ ,  $CH_2-CCl_2$  kommen in der Gasphase nur in sehr geringen Mengen vor und haben daher im Quasi-Gleichgewicht keine Bedeutung. Ihre Konzentrationen hängen aber sehr stark vom Chloranteil ab.

Selbstverständlich kommen in der Gasphase in großen Mengen die stabilen Spezies  $H_2$  und  $HCl$  vor. Fast der gesamte Chloranteil ist in  $HCl$  gebunden. Molekulares Chlor  $Cl_2$  kommt nur in vernachlässigbaren Mengen vor.

### Radikale

Die wichtigsten in der Gasphase auftretenden Radikale sind neben atomarem Wasserstoff auch noch das Methylradikal  $CH_3$  und atomares Chlor  $Cl$ .

In den Abb. 4.3a, b ist das für die Diamantabscheidung wichtige Radikal  $CH_3$  für den Temperaturbereich von  $600^\circ C$  bis  $850^\circ C$  dargestellt. In Abb. 4.4 sind zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse für  $CH_3$  die Ergebnisse in einem 2D-Graph bei einem Chloranteil von 0% bzw. 1% wiedergegeben. Bei einer Temperatur von ca.  $700^\circ C$  und bei m.f.  $H \sim 0,01$  erreicht die Konzentration von  $CH_3$  ein Maximum. Bis zu diesem Wert nimmt  $CH_3$  stark zu, danach bleibt die Konzentration von  $CH_3$  bei niedrigen Temperaturen annähernd konstant, mit zunehmenden Temperaturen nimmt sie wieder ab.

Auch hier macht sich der Einfluss von Chlor insbesondere bei niedrigeren Temperaturen stark bemerkbar. Bei niedrigen Temperaturen wird mit zunehmendem Chloranteil die Bildung von  $CH_3$  stark gesteigert. Mit zunehmender Temperatur wird dieser Effekt immer geringer. Bei  $900^\circ C$  und bei geringer Dissoziation (m.f.  $H \approx 0,01$ ) verringert sogar die Zugabe von Chlor die  $CH_3$ -Konzentration geringfügig.

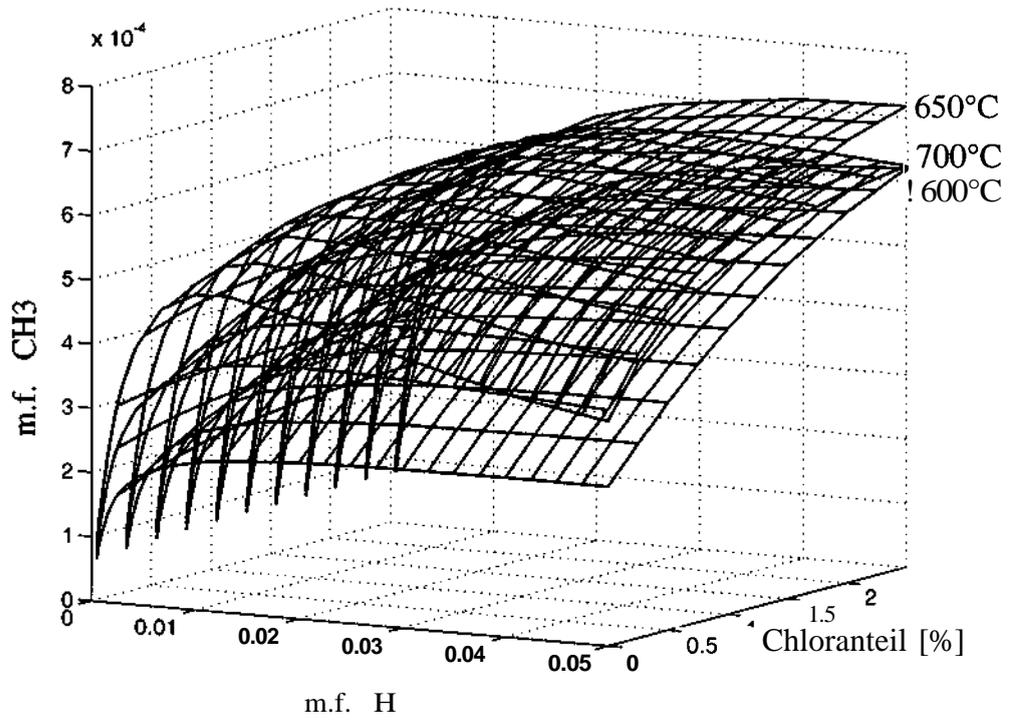


Abb. 4.3a: Ergebnisse der Modellrechnungen für CH<sub>3</sub>

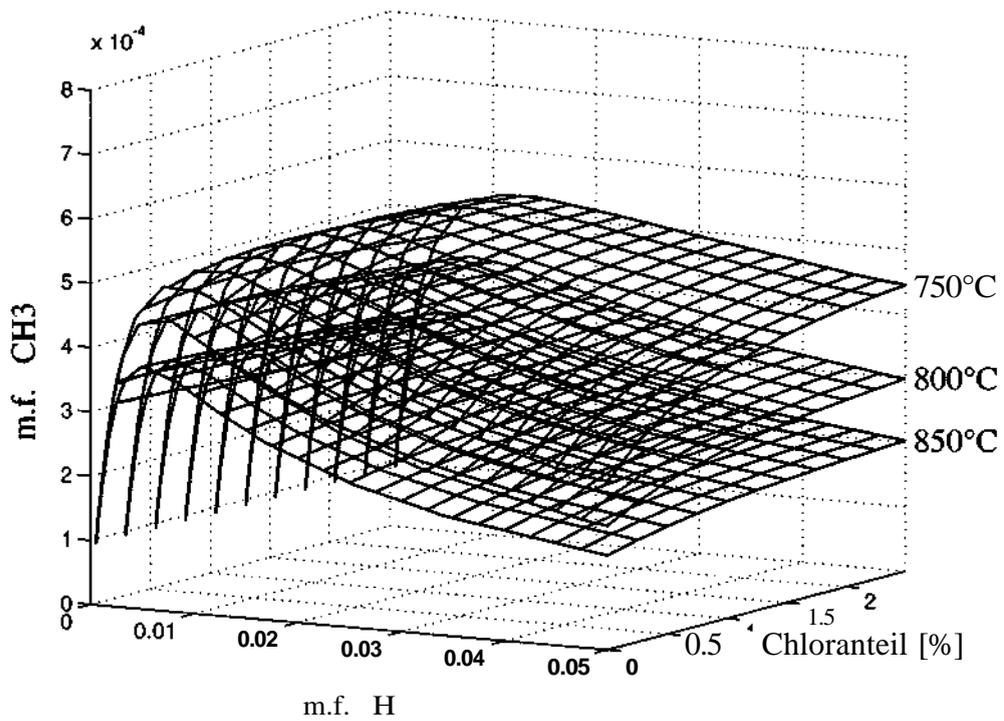


Abb. 4.3b: Ergebnisse der Modellrechnungen für CH<sub>3</sub>

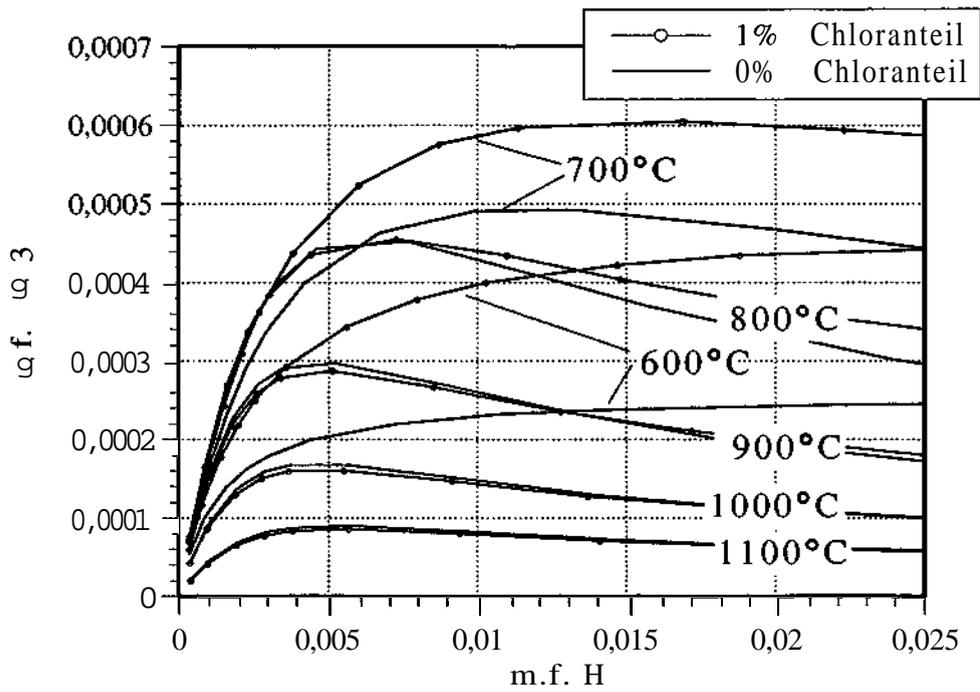


Abb. 4.4: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $\text{CH}_3$

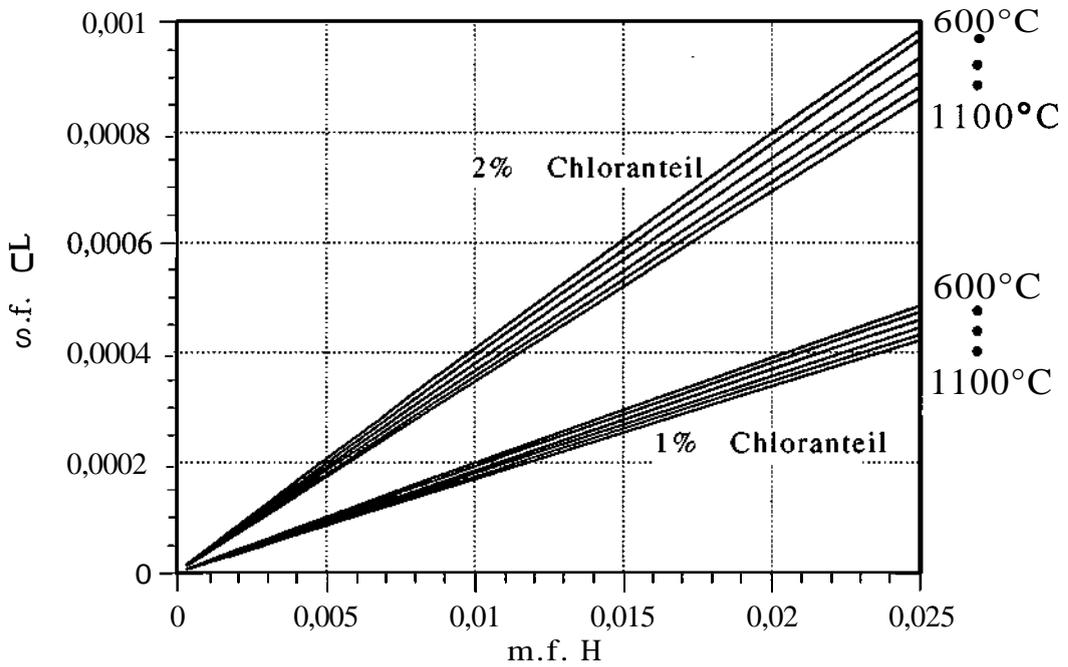


Abb. 4.5: Ergebnisse der Modellrechnungen für atomares Chlor

Atomares Chlor spielt in der Niederdruck-Diamantsynthese aufgrund seiner Eigenschaft, Wasserstoff von der Diamantoberfläche zu abstrahieren und eine freie Radikalstelle zu erzeugen, ebenfalls eine große Rolle. In Abb. 4.5 ist ein Teil der Ergebnisse für atomares Chlor dargestellt. Augenscheinlich ist die sehr geringe Temperaturabhängigkeit. Erst bei höherem Dissoziationsgrad und bei höherem Chloranteil tritt eine signifikante Temperaturabhängigkeit auf (siehe Abbildung D.12 im Anhang). Betrachtet man das Verhältnis aus gesamtem Chloranteil zu gesamtem Wasserstoffanteil im Prozessgas, so erkennt man, dass atomares Chlor im Vergleich zu atomarem Wasserstoff um einen Faktor von ca. 2 erhöht ist.

Im Quasi-Gleichgewicht treten noch eine Reihe anderer Radikale auf, ihre Bedeutung ist jedoch gering, da sie nur in geringen Mengen vorhanden sind. Der Einfluss von Chlor beschränkt sich auch hier wieder auf niederere Temperaturen.

Bei den  $C_1$ -Radikalen ist nach  $CH_3$  das Methylenradikal  $CH_2$  am Bedeutendsten. Im Vergleich zu  $CH_3$  tritt jedoch  $CH_2$  in Mengen, die ein bis zwei Größenordnungen geringer sind, auf. Die Konzentration nimmt mit steigendem Dissoziationsgrad langsam zu. Mit steigendem Chloranteil nimmt auch hier insbesondere bei niederen Temperaturen die Erzeugung ebenfalls zu. Die höchsten Konzentrationen treten bei ca.  $800^\circ C$ .

Ähnlich wie bei  $CH_2$  ist die Situation bei  $CH$ , absolut gesehen liegen jedoch die erzeugten Mengen in der Gasphase ein bis zwei Größenordnungen tiefer und die Erzeugung ist noch weiter Richtung höherer Dissoziationsgrade verschoben.

Interessant ist das Auftreten von chlorierten  $C_1$ -Radikalen, insbesondere von  $CH_2Cl$  da diese Spezies als mögliche Wachstumsspezies vorgeschlagen wurde. Die Konzentration von  $CH_2Cl$  nimmt mit steigendem Dissoziationsgrad rasch zu und erreicht bei m.f.  $H=0,01 \div 0,02$  ihr Maximum. Desweiteren wird die Bildung von  $CH_2Cl$  bei niedrigeren Temperaturen stark gefördert. Absolut gesehen liegt unter den betrachteten Bedingungen die Konzentration von  $CH_2Cl$  ca. zwei bis drei Größenordnungen unter der von  $CH_3$ . Für die Diamantabscheidung kann, aufgrund der geringen Konzentration,  $CH_2Cl$  nur eine untergeordnete Rolle spielen, sofern sich die aktivierte Gasphase in ihrem Quasi-Gleichgewicht befindet.

Die mehrfach chlorierten  $C_1$ -Radikale  $CHCl_2$  und  $CCl_3$  kommen in der Gasphase in zwei bzw. sechs Größenordnungen geringeren Konzentrationen vor als  $CH_2Cl$ , ihre Bedeutung ist dementsprechend gleich null.

Auch die  $C_2$ -Radikale treten in wesentlich geringeren Konzentrationen auf als  $CH_3$ . Die im Quasi-Gleichgewicht auftretenden Mengen an  $C_2H_3$  und  $C_2H_5$  sind ca. zwei bis drei Größenordnungen kleiner als die von  $CH_3$ . Die Konzentration von  $C_2H_3$  weist bei ca.  $750^\circ C$  ein Maximum auf, das Verhalten, insbesondere der Chlorabhängigkeit, ähnelt stark an  $C_2H_2$ . Das Radikal  $C_2H_5$  ist stark an  $C_2H_6$  gekoppelt. Chlor begünstigt jedoch stark die Bildung von  $C_2H_5$  bei niederen Temperaturen. Das Radikal  $C_2H$  bildet sich nur in Mengen ca. vier bis fünf Größenordnungen geringer als  $CH_3$ . Die Erzeugung von  $C_2H$  wird bei höheren Temperaturen und bei höheren Dissoziationsgraden bevorzugt.

Das Auftreten von chlorierten  $C_2$ -Radikalen ist zu vernachlässigen. Das Auftreten wird aber durch niedere Temperaturen stark gefördert. Quantitativ tritt in den Simulationen  $CH_3-CHCl$  mit der höchsten Konzentration auf, doch die Richtigkeit der Modellierung für diese Spezies ist aufgrund des Mangels einiger Reaktionsdaten nicht gewährleistet. Ein effektiver Vernichtungspfad fehlt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Spezies durch Reaktion mit H sehr schnell in  $C_2H_5Cl$  bzw. in  $CH_3+CH_2Cl$  (ähnlich der Reaktionen R 23 und R 25 für  $C_2H_5$ ) konvertiert wird. Es ist daher zu erwarten, dass die tatsächliche Konzentration von  $CH_3-CHCl$  tiefer ist, als in den Simulationen berechnet wurde.

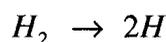
## Reaktionskinetik in der Gasphase

Die in der Gasphase auftretenden Spezies, wie sie im letzten Kapitel näher beschrieben wurde, geben keinen Aufschluss, wie sie in der Gasphase erzeugt bzw. vernichtet werden. Erst eine genauere Analyse der Reaktionskinetik mit Hilfe des Reaktionsmechanismus ergibt ein Bild über die tatsächlichen Reaktionsabläufe im Plasma.

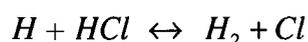
In Abb. 4.6 ist ein Reaktionsschema im C-H-Cl-System nach Erreichen des Quasi-Gleichgewichtszustandes dargestellt. In diesem Beispiel wurde die Prozessgas-Zusammensetzung mit  $C_{ges}:Cl_{ges}:H_{ges}=1:1:200$ , die Temperatur mit  $T=800^\circ C$  und der Druck mit  $p=20\text{mbar}$  gewählt. Der gewählte Dissoziationsgrad  $\alpha$  beträgt 0,69% (m.f.  $H=0,00673$ ). Die gewählten Parameter sind typisch für ein HF-Plasma für

**Diamantabscheidung.** Die farblich unterlegten Reaktionspfeile geben die Nettoumsätze in  $\text{mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  einer bestimmten Reaktion wieder. Der Text auf den Reaktionspfeilen bezeichnet die Reaktionsnummer und den Reaktionspartner mit der Ausgangsspezies. Die Größe der chemischen Symbole gibt den in der Gasphase auftretenden Molenbruch der jeweiligen Spezies an. Der Molenbruch ist zusätzlich noch bei den jeweiligen Spezies angegeben. In der Abbildung sind nur jene Reaktionen eingezeichnet, die für die beteiligten Spezies unter den betrachteten Bedingungen von Bedeutung sind.

Im Reaktionsschema ist die dominierende Rolle von atomarem Wasserstoff bzw. atomarem Chlor deutlich zu erkennen. Sehr viele Reaktionen laufen mit ihnen als Reaktionspartner ab. Im Reaktionsmechanismus wird atomarer Wasserstoff, wie es bereits im Kapitel 2.4 diskutiert wurde, durch die fiktive, unidirektionale Reaktion R 1



erzeugt. Die Bildung von atomarem Chlor erfolgt vorwiegend über die Reaktion R 45



durch Angriff von atomarem Wasserstoff an Chlorwasserstoff. Aufgrund des Überangebotes von Wasserstoff spielt die direkte Erzeugung von atomarem Chlor durch Elektronenstoß-Dissoziation von HCl nur eine untergeordnete Rolle. Es sei noch kurz angemerkt, dass im Quasi-Gleichgewichtszustand der Großteil von Chlor in Chlorwasserstoff gebunden ist.

Das Reaktionsschema in Abb. 4.6 lässt sich grob in die  $C_1$ -Gruppe und die  $C_2$ -Gruppe gliedern. In den beiden Gruppen werden die wichtigsten Reaktionen durch atomaren Wasserstoff bzw. atomares Chlor angetrieben.

Der Übergang von der  $C_1$ -Gruppe zur  $C_2$ -Gruppe läuft aufgrund des großen Stellenwertes von  $CH_3$  in der Gasphase vorwiegend über dieses Molekül ab. Aus zwei  $CH_3$  Molekülen wird  $C_2H_6$  erzeugt (R 33). In einer Reihe anderer Reaktionen wie zum Beispiel R 20 und R 22 wird aus  $C_1$ -Spezies  $C_2H_4$  erzeugt. Diese Reaktionswege sind jedoch aufgrund der geringeren Menge an  $CH_2$  bzw.  $CH$  in der Gasphase nicht so bedeutend. Die direkte Erzeugung von  $C_2H_2$  aus  $C_1$ -Spezies spielt keine Rolle. Ebenfalls ist die Bedeutung von

chlorierten Kohlenwasserstoffen wie  $\text{CH}_2\text{Cl}$  zur Erzeugung von  $\text{C}_2$ -Spezies nur gering. Der Grund dafür liegt aber ausschließlich in der geringen Konzentration dieser Spezies im Quasi-Gleichgewichtszustand, die Reaktionen an und für sich sind sehr schnell.

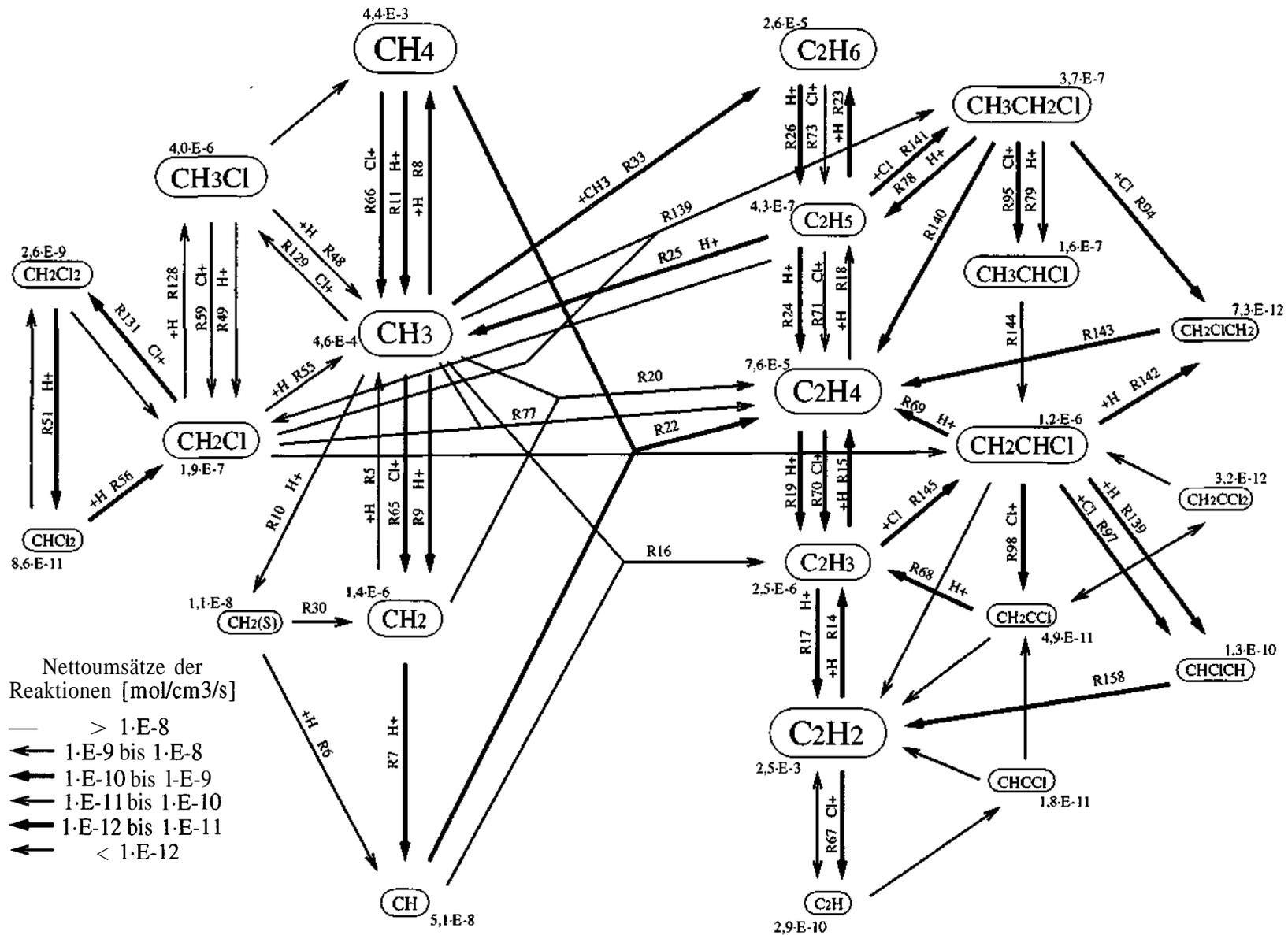
Der umgekehrte Prozess, die Vernichtung von  $\text{C}_2$ -Spezies, erfolgt hauptsächlich über  $\text{C}_2\text{H}_5$  durch Reaktion mit H (R 25) in sehr geringen Mengen auch mit Cl (R 72).

Die Beschreibung der Reaktionskinetik in der  $\text{C}_1$ - bzw.  $\text{C}_2$ -Gruppe wird deutlich durch die Zugabe von Chlor beeinflusst. Die meisten Reaktionen mit atomarem Chlor sind wesentlich schneller als die mit atomarem Wasserstoff. Geringe Beimengungen von Chlor in der Gasphase beeinflussen die Reaktionskinetik sehr stark, obwohl das Auftreten von chlorierten Kohlenwasserstoffen nur in geringen Mengen erfolgt. Wie aus dem Reaktionsschema zu erkennen ist, sind die Nettoumsätze einiger ähnlicher Reaktionen (treibender Reaktionspartner H bzw. Cl) in derselben Größenordnung, obwohl das Verhältnis  $\text{Cl}_{\text{ges}}:\text{H}_{\text{ges}}=1:200$  beträgt. Eine deutliche Verschiebung des Quasi-Gleichgewichtszustandes insbesondere bei tieferen Temperaturen ist die Folge.

Die  $\text{C}_1$ -Gruppe wird von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CH}_3$  dominiert. Zwischen diesen beiden Spezies sind auch hohe Nettoumsätze in den Reaktionen vorhanden. Ein erheblicher Einfluss durch Chlor besteht durch die sehr effiziente Reaktion R 66. Bei niederen Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen  $\text{CH}_4$  und  $\text{CH}_3$  zugunsten von  $\text{CH}_3$ . Chlorierte Spezies wie  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}$  treten nur in ca. drei Größenordnungen geringeren Mengen auf. Vergleicht man jedoch die Konzentration mit den Nettoumsätzen, so erkennt man, dass die chlorierten Spezies wesentlich reaktiver sind als die nicht chlorierten. Insbesondere die Reaktionen R 55 und R 56 sind sehr schnell. Eine direkte Umwandlung zwischen den stabilen Spezies wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{CH}_4$  ist vernachlässigbar.

Die  $\text{C}_2$ -Gruppe wird durch die Achse der Kohlenwasserstoffe zwischen  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  dominiert. Durch einige sehr effiziente Reaktionen mit Cl wird auch hier das Quasi-Gleichgewicht verschoben. Chlorierte Spezies spielen auch hier nur eine untergeordnete Rolle.

Abb. 4.6: Reaktionsschema im  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-Cl}$ -System im Quasi-Gleichgewichtszustand



## 4.2 Temporäre Entwicklung der Gasphase, Vergleich Experiment mit Modellierung

Im letzten Kapitel wurden Aussagen über den Quasi-Gleichgewichtszustand getroffen. Wie dieser Zustand erreicht wird, hängt zudem von der Art der eingesetzten Prozessgase ab. Die zur Erreichung des Quasi-Gleichgewichtszustandes in der Gasphase ablaufenden Prozesse können daher sehr unterschiedlich sein. In diesem Kapitel sollen die experimentellen Daten aus den massenspektrometrischen Untersuchungen der Gasphase mit den Simulationen verglichen werden und daraus quantitative bzw. qualitative Aussagen über den Zersetzungsprozess der eingesetzten Prozessgase gewonnen werden.

### Einführende Bemerkungen

#### Modellierung

Viele Reaktionen aus dem in Kap. 2.4 vorgestellten Mechanismus treten nur in einem sehr kurzen Zeitrahmen während des Zersetzungsprozesses mit erheblichen Nettoumsätzen auf. Für den Quasi-Gleichgewichtszustand sind sie von keiner Bedeutung, doch während des Zersetzungsprozesses können solche, einzelne Reaktionen die temporäre Entwicklung in der Gasphase entscheidend beeinflussen.

Wie bereits erwähnt wurde, sind insbesondere Reaktionsdaten für Reaktionen unter Beteiligung von chlorierten Spezies teilweise nur sehr mangelhaft experimentell abgesichert, einige Reaktionsdaten sind nur durch theoretischen Berechnungen bzw. durch Schätzungen ausgehend aus ähnlichen Reaktionen belegt. Die Angaben von Reaktionsdaten in der Literatur unterscheiden sich zum Teil von Autor zu Autor enorm, die Unterschiede betragen in einzelnen Extremfällen einige Größenordnungen.

Eine exakte Beschreibung des Experiments durch Simulation, insbesondere der zeitlich sehr kurze Zersetzungsprozess der Prozessgase, gestaltet sich dadurch sehr schwierig. Die Ergebnisse aus den Simulationen sind mit einem größeren Fehler behaftet, wie groß dieser ist, lässt sich aufgrund der schlechten experimenteller Absicherung von einzelnen Reaktionsdaten nur sehr schwer abschätzen.

In den Simulationen können zwei Parameter, die Erzeugungsrate  $k_{\text{Diss}}$  von atomarem Wasserstoff durch Dissoziation von  $\text{H}_2$  (siehe Reaktion R 1) und die Gastemperatur  $T_{\text{Gas}}$  „frei“ gewählt werden. Diese Parameter unterliegen bestimmten, durch die Experimente einschränkenden Bedingungen:

1. Die Experimente am Rohrreaktor wurden mit unterschiedlichen Plasmaleistungen durchgeführt. Eine Erhöhung der Plasmaleistung bedeutet eine Erhöhung der Dissoziation von Wasserstoff. Die Erzeugungsrate  $k_{\text{Diss}}$  muss direkt mit der Plasmaleistung korreliert sein.
2. Durch das Plasma wird die Gastemperatur  $T_{\text{Gas}}$  erhöht und ist dadurch größer als die Ofentemperatur bei dem das Experiment durchgeführt wird. Die Differenz aus Ofentemperatur und Gastemperatur ist umso größer, je größer die eingekoppelte Plasmaleistung und je kleiner die eingestellte Ofentemperatur ist.
3. Vergleichbare Prozessgas-Zusammensetzungen sollen bei sonst gleichbleibenden experimentellen Bedingungen (Druck, Ofentemperatur, Plasmaleistung) nur einen sehr kleinen Einfluss auf die beiden Simulationsparameter  $k_{\text{Diss}}$  und  $T_{\text{Gas}}$  ausüben.

Diese drei Einschränkungen sind zwar an und für sich sehr trivial, doch die Simulationen zeigten, dass insbesondere der dritte Punkt nur bedingt zu erfüllen ist. Der Grund dafür ist in den ungenauen Reaktionsdaten zu suchen, die auf unterschiedlichen Zersetzungspfaden der verschiedenen Prozessgase eine Rolle spielen.

Zum Abschluss sei noch bemerkt, dass für die folgenden Simulationen ein leicht modifizierter Reaktionsmechanismus verwendet wurde. Durch die Modifikation wurde eine bessere Performance bei der Zersetzung von  $\text{C}_2\text{H}_2$  erreicht. Es wurden drei Reaktionen aus dem ursprünglichen Mechanismus (siehe Anhang C) durch folgende Reaktionen ersetzt:

	Reaktion	A	$\beta$	E	Literatur
R 14	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3(+\text{M})$	5,60E+12	0	2400	53
	Low pressure limit:	4,20E+13	0	694	
R 17	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	1,21E+13	0	0	54
R 24	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	3,00E+13	0	0	55

Einheiten: A [mol-cm-sec-K] E [cal/mol]

## Experiment

Auch bei den experimentellen Untersuchungen am Rohrreaktor müssen einige Einschränkungen aufgezeigt werden. Insbesondere bei niedriger Plasmaleistung kann es vorkommen, dass im Rohrreaktor aufgrund der schnellen Strömungsgeschwindigkeit des Prozessgases der Quasi-Gleichgewichtszustand nicht erreicht wird. In Tab. 4.1 sind bei typischen Versuchsbedingungen die durchschnittliche Verweildauer des Prozessgases im Plasma bis zur Entnahmeöffnung der Sonde bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Gastemperatur	Durchschnittliche Strömungs-Geschwindigkeit	Durchschnittliche Verweildauer des Prozessgases	Minimale Verweildauer des Prozessgases
600°C	110cm/s	182ms	91ms
700°C	123cm/s	163ms	81ms
800°C	135cm/s	148ms	74ms
900°C	148cm/s	135ms	67ms

Tab. 4.1: Durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit und durchschnittliche bzw. minimale Verweildauer des Prozessgases im Plasma bis zur Entnahmeöffnung der Sonde bei einem Druck von  $p=20\text{mbar}$  und  $\text{Gasfluss}=200\text{sccm}$ .

Tatsächlich liegt im Reaktorrohr ähnlich wie beim Sondenrohr eine laminare Strömung vor, es kommt zur Ausbildung eines parabolischen Strömungsprofils. Die Strömungsgeschwindigkeit auf der Mittelachse des Rohrreaktors ist doppelt so groß, wie die durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit. Unter Vernachlässigung der Diffusion ist die minimale Verweildauer des Prozessgases nur halb so groß, wie die durchschnittliche.

Aus obiger Tabelle erkennt man, dass bei Gasphasenprozessen, die länger als die minimale Verweildauer des Prozessgases in der aktiven Plasmazone dauern, nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann, ob der Quasi-Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Der erreichte Zustand ist i. A. in Richtung der ursprünglichen Prozessgas-Zusammensetzung verschoben. In der Realität spielen aber auch Diffusionsprozesse im Rohrreaktor eine entscheidende Rolle, die minimale Verweildauer des Prozessgases wird dadurch erhöht. Die in der Tabelle angegebenen Werte der minimalen Verweildauer ist daher als absolute untere Grenze anzusehen.

Das für die Messung zugängliche Zeitfenster beträgt ca. 150ms bei einer Gastemperatur von 600°C bzw. ca. 100ms bei 900°C. Messungen über dieses Zeitfenster hinaus bringen eine Verfälschung der Messergebnisse mit sich.

### Vergleich Experiment mit Modell

Ein Vergleich von den experimentellen Ergebnissen mit den Modellierungen ist nur möglich, wenn der Einfluss der Sonde und des Massenspektrometers mit berücksichtigt wird. Die Modellierungen müssen mit der Instrumentenfunktion  $f_{\text{Sonde\&MS}}(t)$ , wie es bereits im Kapitel 3 ausführlich diskutiert wurde, gefaltet werden. Die Sondenchemie muss ebenfalls berücksichtigt werden. Erst dann ist ein direkter Vergleich mit dem Experiment möglich. In der Praxis hat sich gezeigt, dass nur das Methylradikal  $\text{CH}_3$  einen signifikanten Beitrag zur Sondenchemie leistet.

In den weiteren Ausführungen werden überall dort, wo das Experiment mit den Modellierungen direkt verglichen wird, gefaltete und mit der Sondenchemie berücksichtigte Simulationsergebnisse verwendet. Andernfalls werden die ungefalteten Ergebnisse dargestellt. Die Sondenlaufzeit des Signals wurde bei allen Ergebnissen subtrahiert.

Aufgrund der besseren Vergleichbarkeit der Resultate sind alle Ergebnisse normiert, d.h. der gesamte Kohlenstoffgehalt wird sowohl bei den Experimenten als auch bei den Simulationen auf eins normiert.

### C-H-System

Im C-H-System wurden als Prozessgase Gemische aus  $\text{H}_2$  mit  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  verwendet. Es wurden insgesamt über 50 Experimente unter Variation von verschiedenen Parametern wie Ofentemperatur, Plasmaleistung, Druck und Prozessgas-Zusammensetzung durchgeführt. Exemplarisch sind einige Ergebnisse in dieser Diskussion dargestellt, der Großteil von Abbildungen ist aber aus Gründen der Übersichtlichkeit im Anhang E zusammengefasst.

## Prozessgas CH<sub>4</sub>

In den Versuchsserien mit CH<sub>4</sub> wurden Experimente mit einer Prozessgas-Zusammensetzung von 0,5% und 1% CH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub> durchgeführt. Die Plasmaleistung wurde zwischen 200W und 800W, die Ofentemperatur zwischen 600°C und 900°C variiert.

In Abb. 4.7 ist die zeitliche Entwicklung der beiden Hauptspezies CH<sub>4</sub> bzw. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Plasmaleistung dargestellt. Wie bereits bei den Modellierungen des Quasi-Gleichgewichtszustandes festgestellt wurde, bilden CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> die wichtigsten Spezies in der Gasphase. Das Gleichgewicht wird mit zunehmender Plasmaleistung (entspricht zunehmendem Dissoziationsgrad des Wasserstoffes) zugunsten von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> verschoben, was experimentell sehr schön bestätigt werden kann. Die Konversionsdauer variiert zwischen 60ms bei einer Leistung von 800W und von über 150ms bei 200W. Durch Vergleich mit Experimenten mit anderen Kohlenwasserstoffträgern als Prozessgas kann gefolgert werden, dass bei niedrigen Leistungen (insbesondere bei 200W) der Quasi-Gleichgewichtszustand nicht erreicht wird.

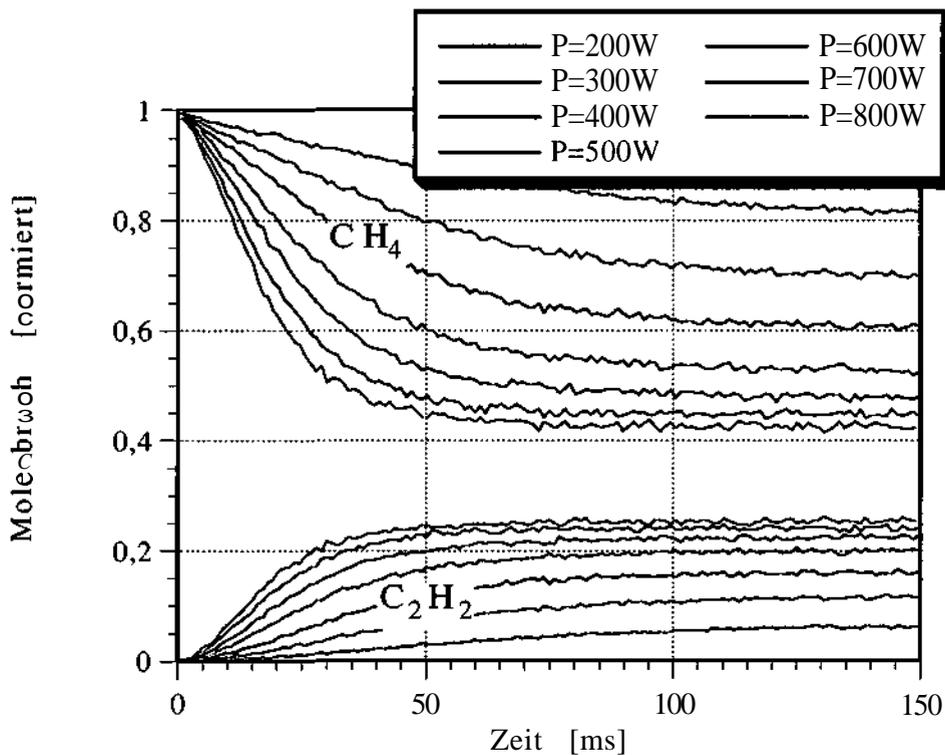


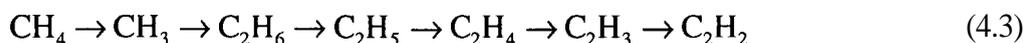
Abb. 4.7: Gemessene und normierte Molenbrüche von CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 800W in 100W Abständen); Druck p=20mbar, Ofentemperatur T<sub>Ofen</sub>=600°C, Prozessgas-Zusammensetzung 0,5% CH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>.

Die in den Abb. 4.7 dargestellten Graphen geben die zeitliche Entwicklung bei einer Prozessgas-Zusammensetzung von 0,5% CH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub> wieder. Experimente, die mit einer Zusammensetzung von 1% CH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub> durchgeführt wurden, sind nach Normierung deckungsgleich. Auf eine Darstellung wurde daher verzichtet.

In den Abbildungen E.1 und E.2 im Anhang sind Versuche mit unterschiedlicher Plasmaleistung bei einer Ofentemperatur von 900°C und mit unterschiedlicher Ofentemperatur bei einer Leistung von 400W dargestellt. In beiden Fällen erkennt man, dass aufgrund der höheren Gastemperatur und der damit verbundenen höheren Strömungsgeschwindigkeit nicht mehr gewährleistet ist, dass der Quasi-Gleichgewichtszustand erreicht wird.

In den Experimenten bei 900°C stellen sich ab einer Leistung von 400W dieselben Endwerte der Molenbrüche von CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ein, unabhängig von der eingekoppelten Leistung; ein deutliches Indiz, dass der Quasi-Gleichgewichtszustand nicht erreicht wird. In den Experimenten mit variierender Ofentemperatur tritt dieses Phänomen ab 700°C bei einer Leistung von 400W auf. Hier kann jedoch nicht mit Sicherheit darauf geschlossen werden, dass der Gleichgewichtszustand nicht erreicht wird. Es kann auch vielmehr bedeuten, dass sich die Gastemperatur bei höherer Ofentemperatur unabhängig von dieser einstellt.

In Abb. 4.8a ist ein Vergleich aus den gemessenen Ergebnissen bei 600°C und 400W mit der dazugehörigen Modellrechnung dargestellt. Simulation und Experiment stimmen in guter Näherung überein. CH<sub>4</sub> wird zum Teil in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in geringen Mengen auch zu C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> konvertiert. In Abb. 4.8b sind alle Spezies aus der Modellrechnung, die im dargestellten Größenbereich auftreten dargestellt. Ein vereinfachter Konversionspfad von Methan zu Azetylen kann wie folgt dargestellt werden:



Die Konzentration von atomarem Wasserstoff erreicht bereits nach ca. 2ms ihren Maximalwert. Der Konversionsprozess dauert wesentlich länger (über 100ms). Während des Konversionsprozesses kann eine Erhöhung der Konzentration des Wachstumsspezies CH<sub>3</sub> beobachtet werden. In dieser Zeit ist die Konzentration von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> z.T. noch wesentlich geringer als die von CH<sub>3</sub>. Grundsätzlich sollte es daher möglich sein, durch Verwendung

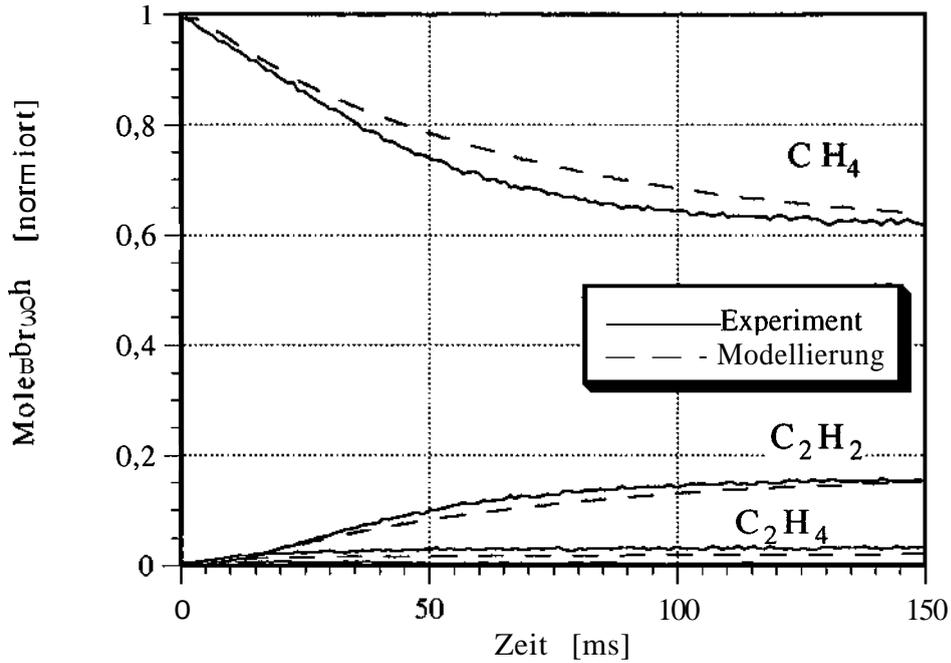


Abb. 4.8a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=600^{\circ}\text{C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=400\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=860^{\circ}\text{C}$ ,  $k_{\text{Dis}}=3,5\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,614\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 0,5% CH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>.

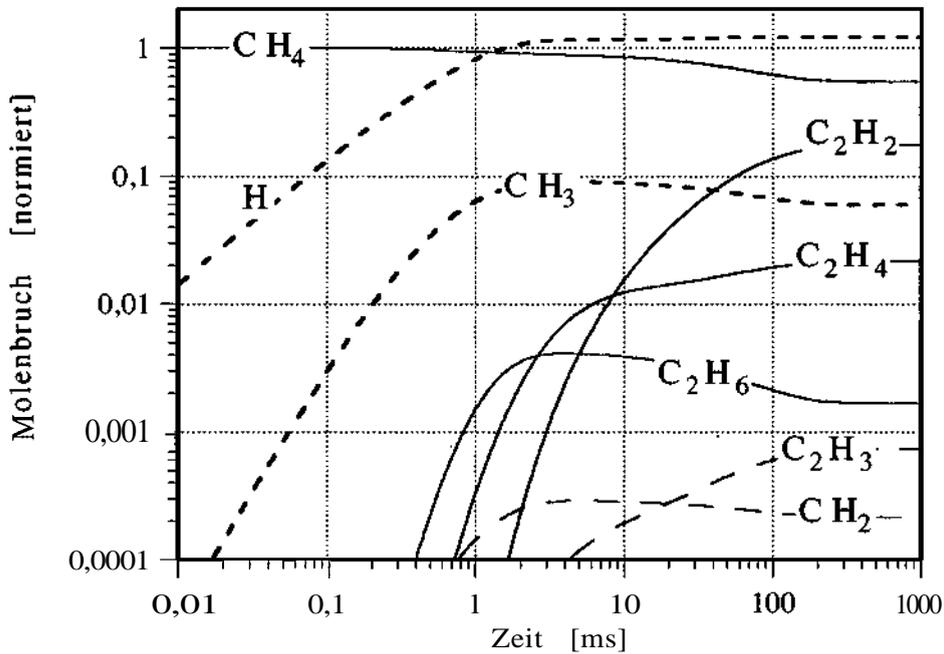


Abb. 4.8b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=860^{\circ}\text{C}$ ,  $k_{\text{Dis}}=3,5\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,614\%$ ) zu Experiment aus Abb. 4.8a; es sind alle Spezies im betrachteten Größenbereich dargestellt.

von gepulsten Plasmen bei Diamantabscheideprozessen, zu unterscheiden, welche Spezies ( $\text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) eine wichtigere Rolle beim Diamantwachstum spielt. In den Abb. E.3 bis E.5 im Anhang sind weitere Experimente mit dazugehörigen Modellrechnungen dargestellt.

### Prozessgas $\text{C}_2\text{H}_2$

In den Versuchsserien mit  $\text{C}_2\text{H}_2$  wurden Experimente mit einer Prozessgas-Zusammensetzung von 0,5%  $\text{C}_2\text{H}_2$  in  $\text{H}_2$  durchgeführt. Die Plasmaleistung wurde zwischen 200W und 600W, die Ofentemperatur zwischen 600°C und 900°C variiert.

In der Abb. 4.9 ist wiederum die zeitliche Entwicklung der beiden Hauptspezies  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung dargestellt. Die sehr starke dreifach Bindung im  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Molekül verhindert eine schnelle Umwandlung des Prozessgases. Insbesondere bei einer Plasmaleistung von 200W ist man nach 150ms noch weit vom Quasi-Gleichgewicht entfernt. Auch bei höheren Plasmaleistungen scheint noch nicht das Gleichgewicht nach 150ms eingetreten zu sein. Der Konversionsprozess von  $\text{C}_2\text{H}_2$  in Richtung  $\text{CH}_4$  läuft wesentlich langsamer ab als der umgekehrte, wie er in Abb. 4.8 bereits dargestellt wurde.

In der Abb. 4.10a wird die Messung bei einer Leistung von 200W mit der zugehörigen Simulation verglichen, die Simulation ist im Detail in Abb. 4.10b dargestellt (siehe auch Anhang E.8 und E.9). Das erzielte Ergebnis ist nicht so gut, wie das mit  $\text{CH}_4$  als Prozessgas. Der Grund ist in den experimentell schlecht abgesicherten Reaktionsdaten entlang der  $\text{C}_2\text{H}_x$ -Achse zu suchen. Geringe Veränderungen von einigen Reaktionsdaten haben bereits einen erheblichen Einfluss auf die temporäre Entwicklung der Gasphase in den Simulationen.

Der Konversionspfad von Azetylen in Richtung Methan kann wie folgt dargestellt werden:



Die Umwandlung von  $C_2$ -Spezies zu  $C_1$ -Spezies erfolgt vorwiegend über  $C_2H_5$  (Reaktion R°25). Während des Konversionsprozesses tritt keine signifikante Erhöhung einer Spezies auf, die für das Diamantwachstum von wichtiger Bedeutung sein könnte.

Auch mit  $C_2H_2$  wurden Experimente bei erhöhter Temperatur durchgeführt (Anhang E.6 und E.7). Die Ergebnisse zeigen dieselbe Problematik, wie sie bereits mit  $CH_4$  als Prozessgas aufgetreten sind. Bei erhöhter Temperatur kann nicht mit Sicherheit gewährleistet werden, dass aufgrund der erhöhten Strömungsgeschwindigkeit der Quasi-Gleichgewichtszustand erreicht wird. Deutlich ist jedoch zu erkennen, dass mit steigender Temperatur bzw. mit steigender Plasmaleistung das Verhältnis  $C_2H_2$  zu  $CH_4$  zugunsten von  $C_2H_2$  verschoben wird.

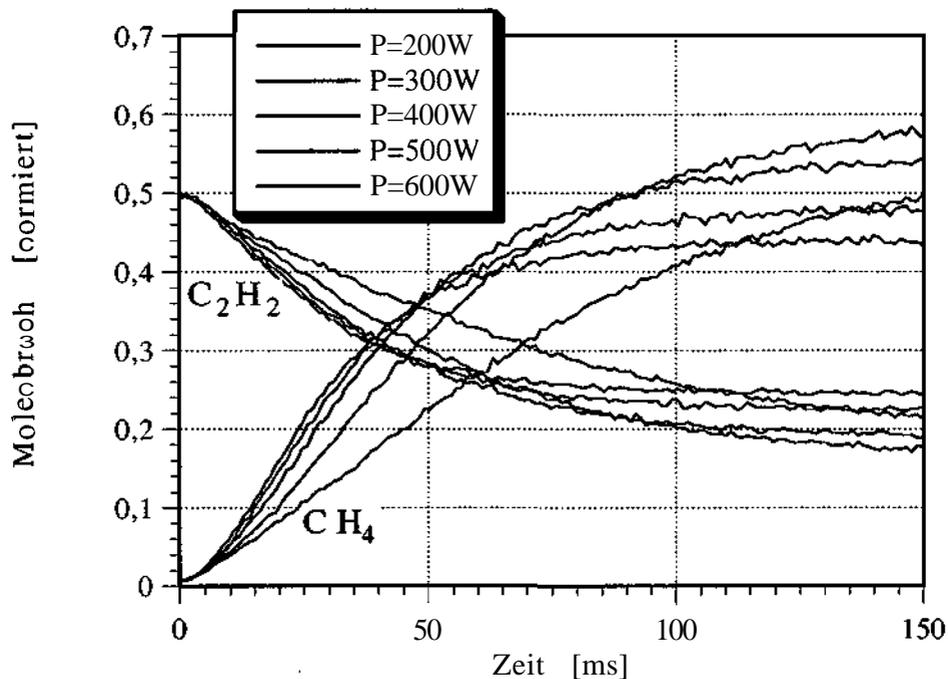


Abb. 4.9: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $CH_4$  und  $C_2H_2$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 600W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 0,5%  $C_2H_2$  in  $H_2$ .

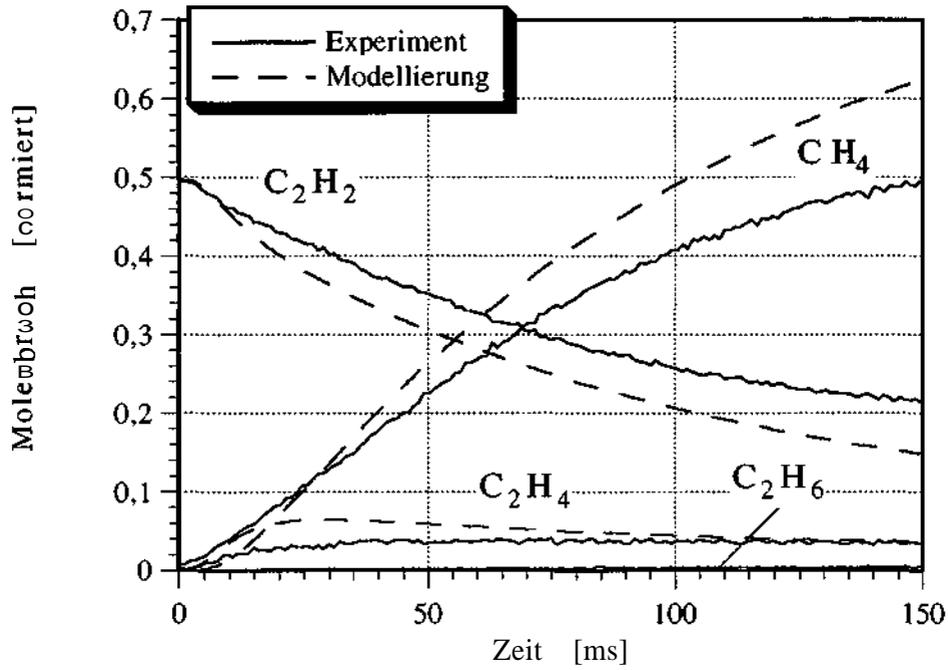


Abb. 4.10a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{Oren}=600^{\circ}C$ ,  $p=20mbar$ ,  $P=200W$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{Gas}=790^{\circ}C$ ,  $k_{Diss}=1,5s^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,241\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 0,5%  $C_2H_2$  in  $H_2$ .

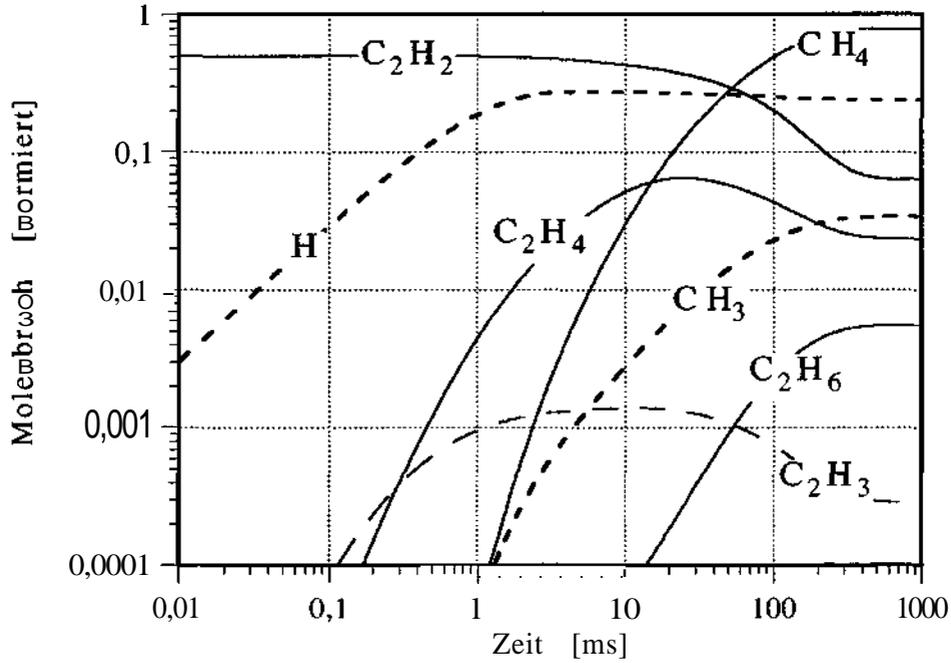


Abb. 4.10b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{Gas}=790^{\circ}C$ ,  $k_{Diss}=1,5s^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,241\%$ ) zu Experiment aus Abb. 4.10a; es sind alle Spezies im betrachteten Größenbereich dargestellt.

## Prozessgas $C_2H_4$

In einer weiteren Versuchsserie wurden Experimente mit  $C_2H_4$  als Prozessgas mit einer Variation der Plasmaleistung von 200W bis 800W durchgeführt. Im Anhang E.10 sind die wichtigsten Spezies in Abhängigkeit von der Leistung dargestellt. Deutlich erkennt man die sehr schnelle Zersetzung von  $C_2H_4$  mit einer einhergehenden Bildung von  $C_2H_2$  und  $CH_4$  innerhalb von einigen 10ms. Durch Steigerung der Leistung wird eine raschere Zersetzung von  $C_2H_4$  erreicht.

In den Abb. 4.11a, b und E.11 bis E.13 werden einige Ergebnisse aus dem Experiment mit den Simulationen verglichen. Experiment und Simulation stimmen sehr gut überein. Der Zersetzungsprozess von  $C_2H_4$  lässt sich in zwei Phasen untergliedern.

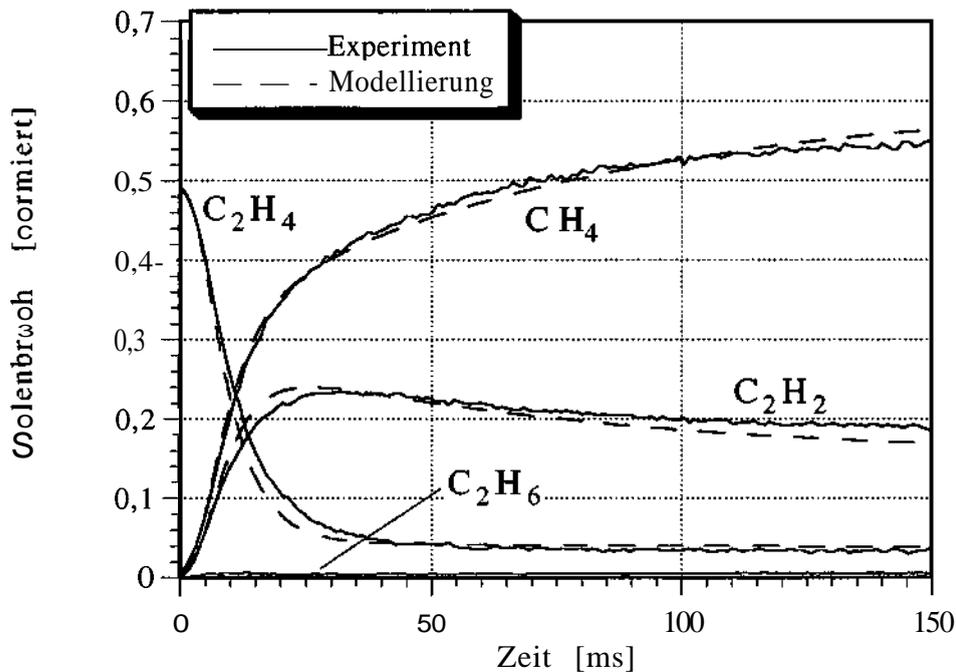


Abb. 4.11a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=800\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=820^\circ\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=2,5\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,330\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $C_2H_4$  in  $H_2$ .

In der ersten Phase wird in einem Zeitraum von ca. 15ms (bei 800W) bis ca. 70ms (bei 200W) der Großteil von  $C_2H_4$  in  $CH_4$  und  $C_2H_2$  umgewandelt. Die Bildung von  $C_2H_2$  wird hierbei gefördert, es kommt zu einem leichten „Überschwingen“ dieser Spezies. Aus den

Simulationen ist auch ersichtlich, dass während der ersten Phase die Nachbarradikale ( $C_2H_3$  und  $C_2H_5$ ) von  $C_2H_4$  kurzfristig verstärkt auftreten.

In einer zweiten Phase des Zersetzungsprozesses wird nun ein Teil des „überschüssigen“  $C_2H_2$  in  $CH_4$  umgewandelt, wie es bereits im vorhergehenden Kapitel beschrieben wurde. Diese zweite Phase ist jedoch wesentlich langsamer als die erste Phase und kann bei einer geringen Plasmaleistung länger als das mögliche Beobachtungsfenster von 150ms dauern.

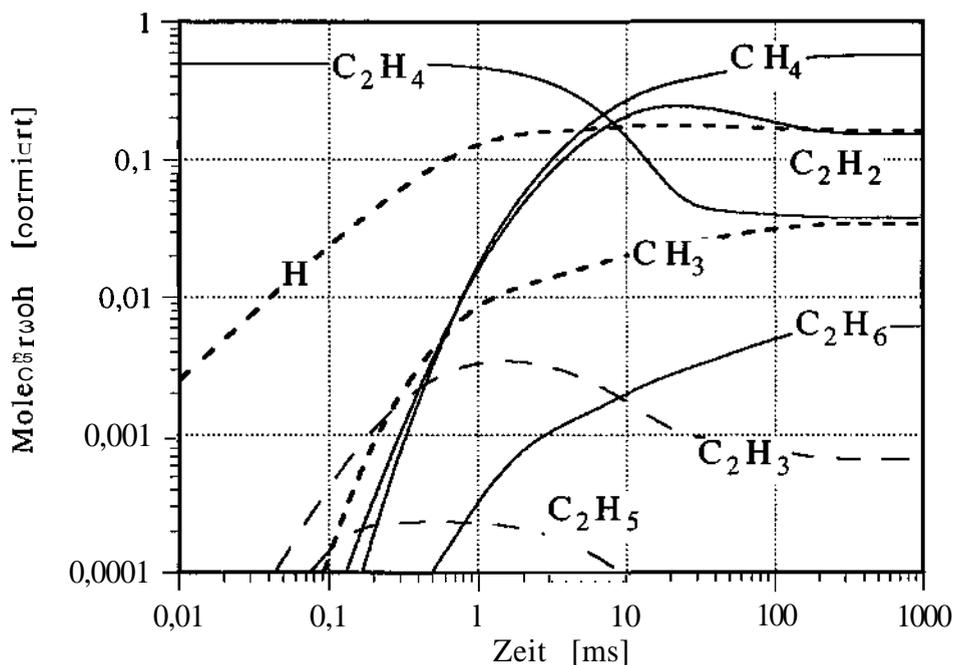


Abb. 4.11b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=820^\circ\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=2,5\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_\infty=0,330\%$ ) zu Experiment aus Abb. 4.11a; es sind alle Spezies im betrachteten Größenbereich dargestellt.

### Prozessgas $C_2H_6$

Der Zersetzungsprozess von  $C_2H_6$  läuft ähnlich zu dem von  $C_2H_4$  ab. Im Anhang E. 14 sind die Experimente unter Variation der Plasmaleistung dargestellt. In der ersten Phase wird ein Teil von  $C_2H_6$  über  $C_2H_5$  und  $CH_3$  in  $CH_4$ , der andere Teil über die  $C_2H_x$ -Achse zu  $C_2H_2$  konvertiert. Es kommt zu einer deutlichen kurzzeitigen Überhöhung von  $C_2H_4$  in der Gasphase. In der zweiten Phase des Konversionsprozesses erfolgt die Einstellung des Quasi-Gleichgewichtszustandes entsprechend der Beschreibung zu den Versuchsserien mit

$\text{CH}_4$  als Prozessgas. Insbesondere bei hohen Plasmaleistungen erfolgt eine Umwandlung des überschüssigen  $\text{CH}_4$  in  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

In den Abb. 4.12a, b und E. 15 bis E. 17 werden einige Ergebnisse aus dem Experiment mit den Simulationen verglichen. Man erkennt, dass der Pfad in Richtung  $\text{CH}_4$  in der ersten Phase des Konversionsprozesses im Experiment nicht so stark ausgeprägt ist, als in den Simulationen. Das Radikal  $\text{C}_2\text{H}_5$  tritt hier für die Dauer von ca. 10ms sehr stark auf.

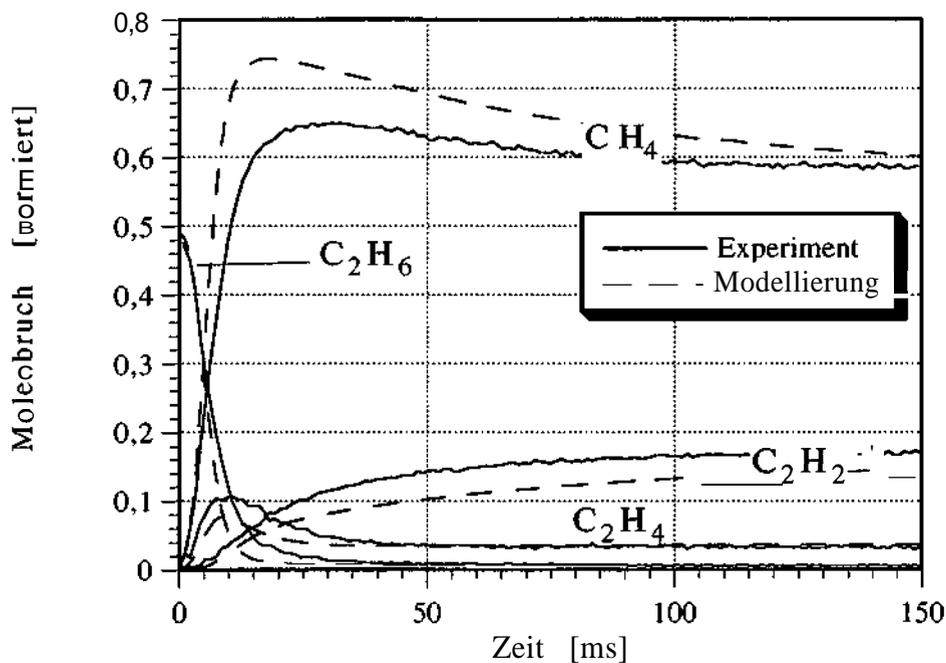


Abb. 4.12a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=400\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=830^\circ\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=2,5\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_\infty=0,336\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{C}_2\text{H}_6$  in  $\text{H}_2$ .

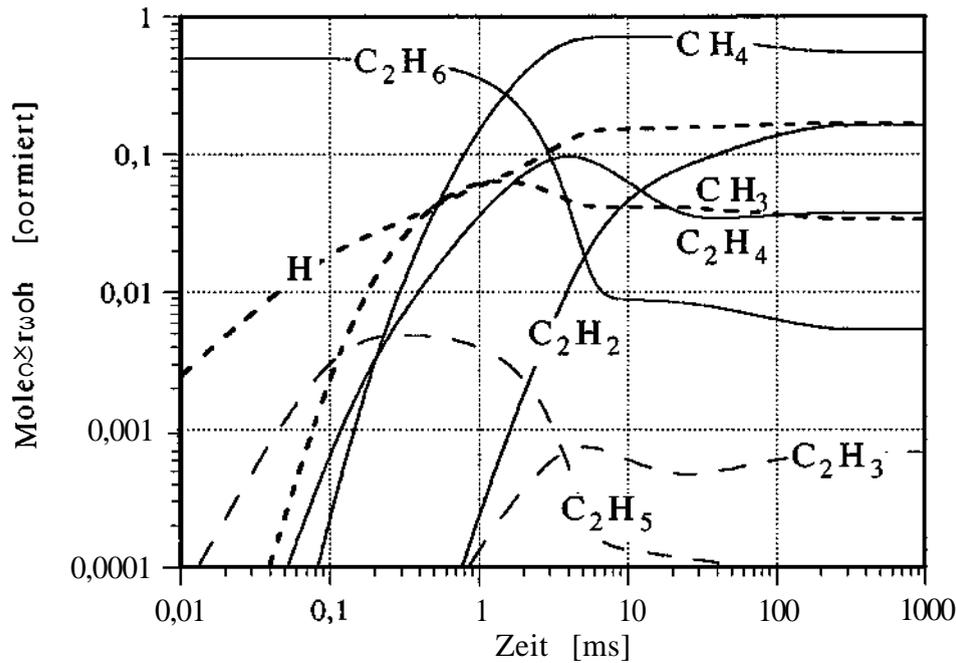


Abb. 4.12b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=830^{\circ}\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=2,5\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,336\%$ ) zu Experiment aus Abb. 4.12a; es sind alle Spezies im betrachteten Größenbereich dargestellt.

## C-H-Cl-System

Im C-H-Cl-System wurden als Prozessgase Gemische aus  $\text{H}_2$  mit  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  und  $\text{HCl}$  verwendet. Auch hier wurden Experimente unter Variation von verschiedenen Parameter durchgeführt. Exemplarisch sind einige Ergebnisse in dieser Diskussion dargestellt, der Großteil von Abbildungen ist aber aus Gründen der Übersichtlichkeit im Anhang E zusammengefasst.

### Prozessgas $\text{CH}_3\text{Cl}$

In der Versuchsserie mit  $\text{CH}_3\text{Cl}$  als Prozessgas wurden Experimente, bei denen die Plasmaleistung zwischen 200W und 800W variiert wurde, durchgeführt. Im Anhang E. 18 und E. 19 werden die experimentellen Ergebnisse dargestellt. Als stabile Kohlenwasserstoffe treten nur  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  auf. Chlorierte

Kohlenwasserstoffe konnten nach dem massenspektroskopisch nicht mehr detektiert werden. Chlor wird in HCl gebunden.

In den Abb. 4.13a-c bzw. in Anhang E.20 bis E.22 werden die experimentellen Daten und die Simulationen dargestellt und verglichen. Experiment und Simulation stimmen gut überein. Eine genauere Analyse ergibt, dass in der ersten Phase der Großteil von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sehr schnell innerhalb von ca. 2 bis 5ms über die Reaktionspfade



zu  $\text{CH}_4$  konvertiert. Ein kleiner Anteil wird über Reaktionen vom Typ



sehr schnell zu  $\text{C}_2$ -Spezies umgewandelt. Während dieser Zeit treten die beiden Radikale  $\text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3$  in einem erhöhten Maße auf. In der zweiten Phase der Konversion wird das überschüssige  $\text{CH}_4$  über  $\text{CH}_3$  und die  $\text{C}_2\text{H}_x$ -Achse zum Teil zu  $\text{C}_2\text{H}_2$  umgewandelt (siehe Reaktionspfad 4.3). Sie ist dominiert von Reaktionen mit nicht chlorierten Kohlenwasserstoffen. Chlorierte Kohlenwasserstoffe treten im Quasi-Gleichgewicht in keinen signifikanten Mengen auf.

Atomares Chlor hat jedoch einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionsumsätze zwischen den verschiedenen Spezies und trägt wesentlich dazu bei. Chlorierte Kohlenwasserstoffe haben in der zweiten Phase keine Bedeutung. Chlor wird fast ausschließlich in HCl gebunden, ein kleiner Anteil liegt als atomares Chlor vor.  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  ist der im Quasi-Gleichgewicht quantitativ „wichtigste“ Chlorkohlenwasserstoff. Seine Menge ist aber drei bis vier Größenordnungen kleiner als die von HCl und somit von keiner Bedeutung für die Diamantabscheidung.

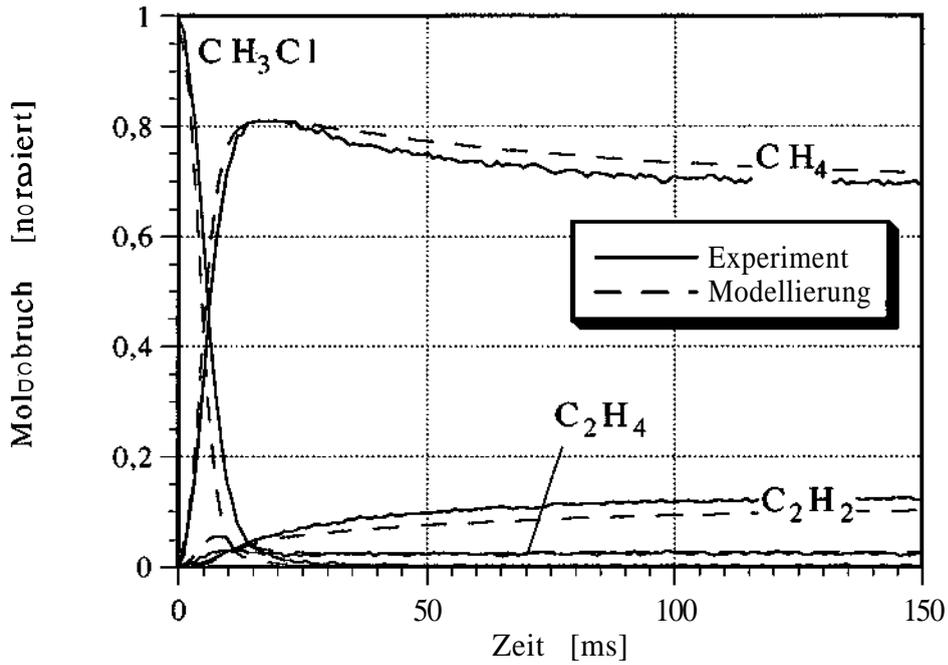


Abb. 4.13a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=400\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=800^\circ\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=2,5\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_\infty=0,38\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in  $\text{H}_2$ .

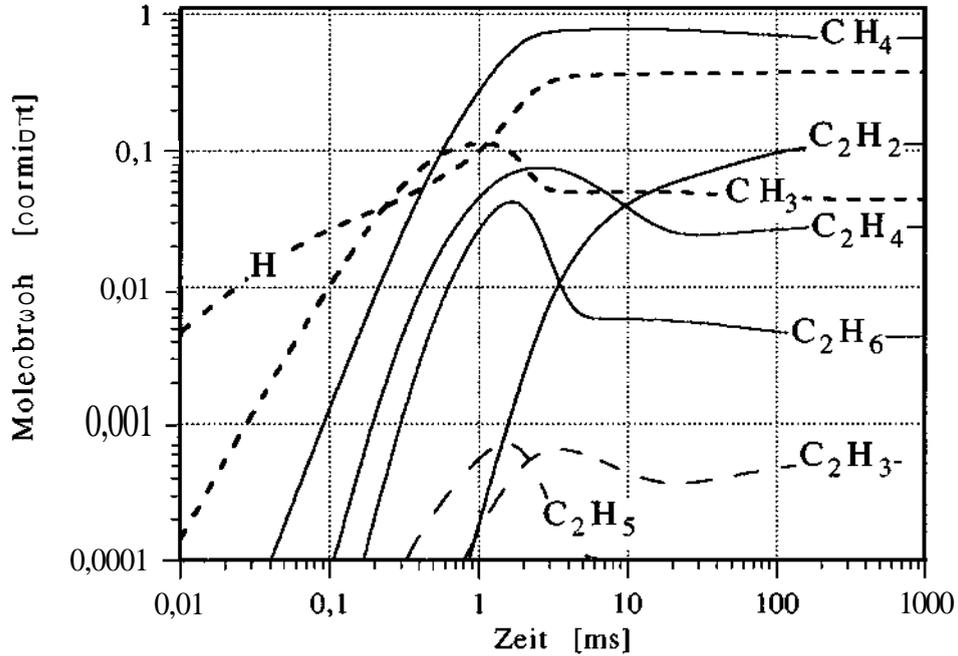


Abb. 4.13b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=800^\circ\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=2,5\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_\infty=0,38\%$ ) zu Experiment aus Abb. 4.13a; es sind alle Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

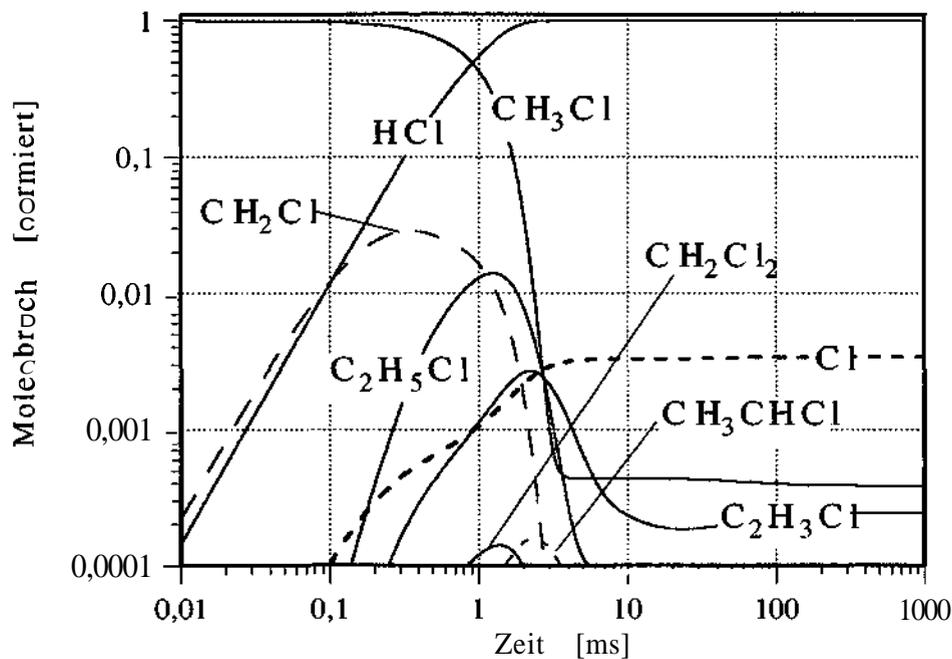


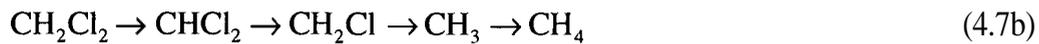
Abb. 4.13c: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=800^{\circ}\text{C}$ ,  $k_{\text{Dis}}=2,5\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,38\%$ ) zu Experiment aus Abb. 4.13a; es sind alle chlorierten Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

### Prozessgas CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

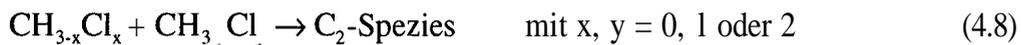
In der Versuchsserie mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Prozessgas wurden Experimente mit einer Variation der Plasmaleistung zwischen 200W und 800W durchgeführt. Im Anhang E.23 bis E.26 werden die experimentellen Ergebnisse dargestellt. Auch hier treten als stabile Kohlenwasserstoffe im Quasi-Gleichgewicht nur CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> auf. Grundsätzlich läuft der Konversionsprozess sehr ähnlich zu dem von CH<sub>3</sub>Cl ab. Deutlich zu erkennen ist auch die Erhöhung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl während der ersten Phase der Umwandlung, ein deutliches Indiz für die Öffnung von zusätzlichen Reaktionspfaden von C<sub>1</sub> zu C<sub>2</sub>-Spezies. Vergleicht man die Ergebnisse aus den Experimenten mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit jenen mit CH<sub>3</sub>Cl als Prozessgas (Abb. E.19 und E.25), so wird ebenfalls die schnellere Bildung von C<sub>2</sub>-Spezies in der ersten Phase des Konversionsprozesses deutlich. Im Quasi-Gleichgewichtszustand sind faktisch keine Unterschiede mehr erkennbar.

In den Abb. 4.14a-c bzw. in Anhang E.27 bis E.29 werden die experimentellen Daten und die Simulationen dargestellt und verglichen. Experiment und Simulation stimmen gut

überein. Ein genauere Analyse zeigt, dass in der ersten Phase der Großteil von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sehr schnell (innerhalb von ca. 2 bis 5ms) über die Reaktionspfade



zu  $\text{CH}_4$  konvertiert wird. Während dieser Zeit treten die beiden Radikale  $\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3$  in einem erhöhten Maße auf. Zusätzliche Reaktionspfade in Richtung  $\text{C}_2$ -Spezies werden durch Reaktionen vom Typ



in Richtung  $\text{C}_2$ -Spezies geöffnet. Dabei entstehen auch eine Vielzahl von mehrfach-chlorierten  $\text{C}_2$ -Spezies, die schließlich in die  $\text{C}_2\text{H}_x$ -Achse übergeführt werden.

In der zweiten Phase der Konversion wird das überschüssige  $\text{CH}_4$  über  $\text{CH}_3$  und die  $\text{C}_2\text{H}_x$ -Achse zum Teil zu  $\text{C}_2\text{H}_2$  umgewandelt (siehe Reaktionspfad 4.3). Sie wird wieder von Reaktionen mit nicht chlorierten Kohlenwasserstoffen dominiert.

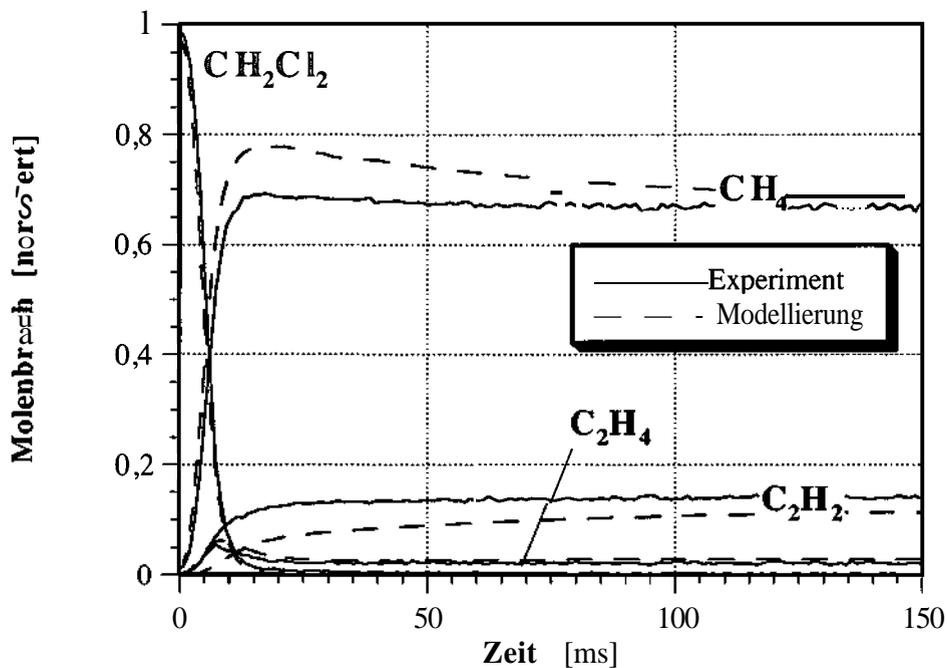


Abb. 4.14a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=400\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=810^\circ\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=2,5\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_\infty=0,38\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in  $f_1$ .

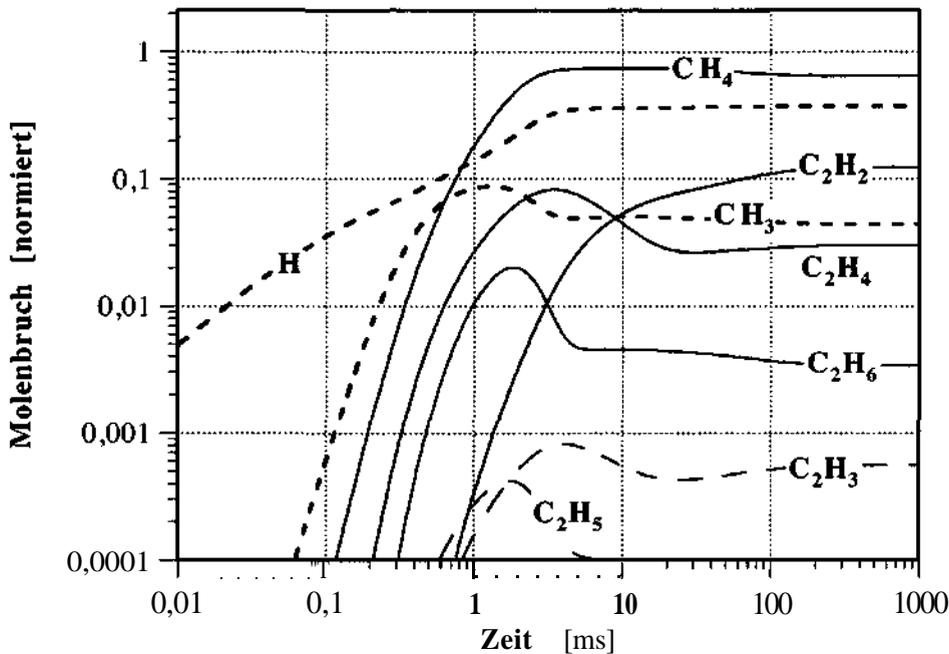


Abb. 4.14b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=810^\circ\text{C}$ ,  $k_{\text{Dis}}=2,5\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_\infty=0,38\%$ ) zu Experiment aus Abb. 4.14a; es sind alle Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

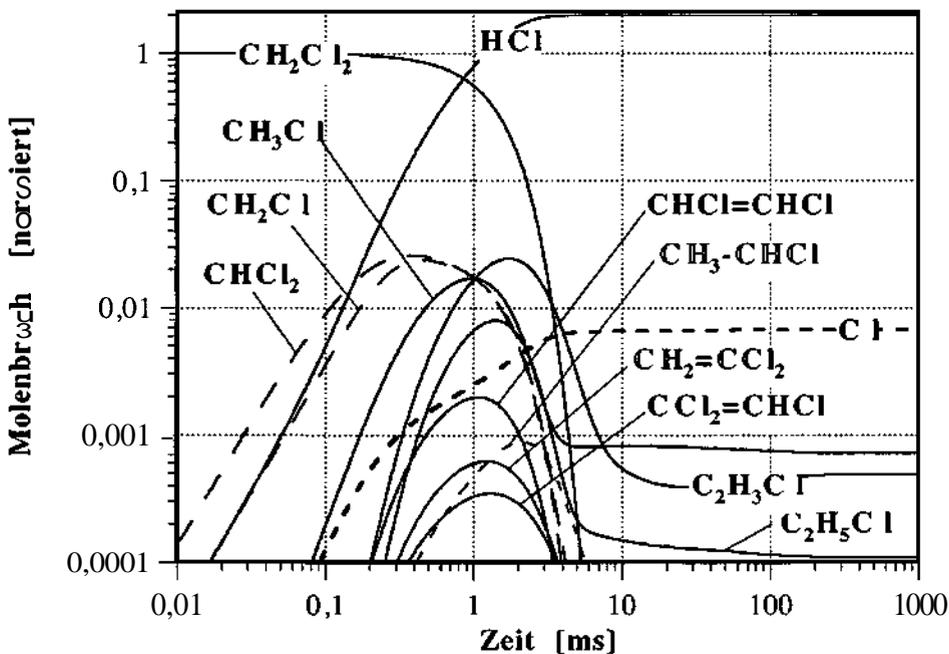
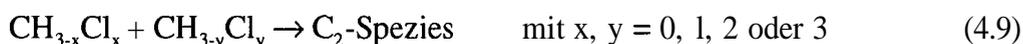


Abb. 4.14c: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=810^\circ\text{C}$ ,  $k_{\text{Dis}}=2,5\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_\infty=0,38\%$ ) zu Experiment aus Abb. 4.14a; es sind alle chlorierten Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

### Prozessgas $\text{CHCl}_3$

Die Experimente mit  $\text{CHCl}_3$  wurden bei einer leicht erniedrigten Ofentemperatur bei  $550^\circ\text{C}$  durchgeführt. Bei höheren Temperaturen ist die thermische Zersetzung von  $\text{CHCl}_3$  bereits zu stark, um die Experimente mit gut definierten Anfangsbedingungen durchführen zu können. Auch bei  $550^\circ\text{C}$  ist eine geringe thermische Zersetzung im Ausmaß von ca. 5-10% des gesamten  $\text{CHCl}_3$  mit einhergehender Bildung von anderen Chlorkohlenwasserstoffen deutlich zu erkennen. Die Ergebnisse der Experimente sind im Anhang E.30 bis E.35 dargestellt. Auch hier kommt es wieder zu einer Erhöhung von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  in der ersten Phase des Konversionsprozesses. Auch die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_2$  ist bereits in der ersten Phase sehr stark ausgeprägt, die Nettoumsätze über den Reaktionspfad mit Reaktionen vom Typ



sind bereits in derselben Größenordnung wie die Umsätze über die Reaktionspfade



In den Abb. 4.15a-c werden die mit den Simulationen verglichenen experimentellen Daten und die Simulationen im Detail dargestellt. Experiment und Simulation stimmen zwar gut überein, aber aus den Simulationen ist erkennbar, dass innerhalb sehr kurzer Zeit eine Vielzahl an mehrfach chlorierten  $\text{C}_2$ -Spezies auftreten und wesentliche Beiträge liefern. Es ist auch anzunehmen, dass mehrfach chlorierte Ethane ( $\text{C}_2\text{H}_{6-x}\text{Cl}_x$ ) und Ethyle ( $\text{C}_2\text{H}_{5-x}\text{Cl}_x$ ) in zunehmenden Maße in der Gasphase auftreten und eine Rolle spielen. Im Reaktionsmechanismus sind jedoch nur einfach chloriertes Ethan und Ethyl berücksichtigt. Die in der Simulation erzielten Ergebnisse sind daher nicht ganz richtig und sollen nur helfen, die Komplexität der chemischen Gasphasenreaktionen zu veranschaulichen.

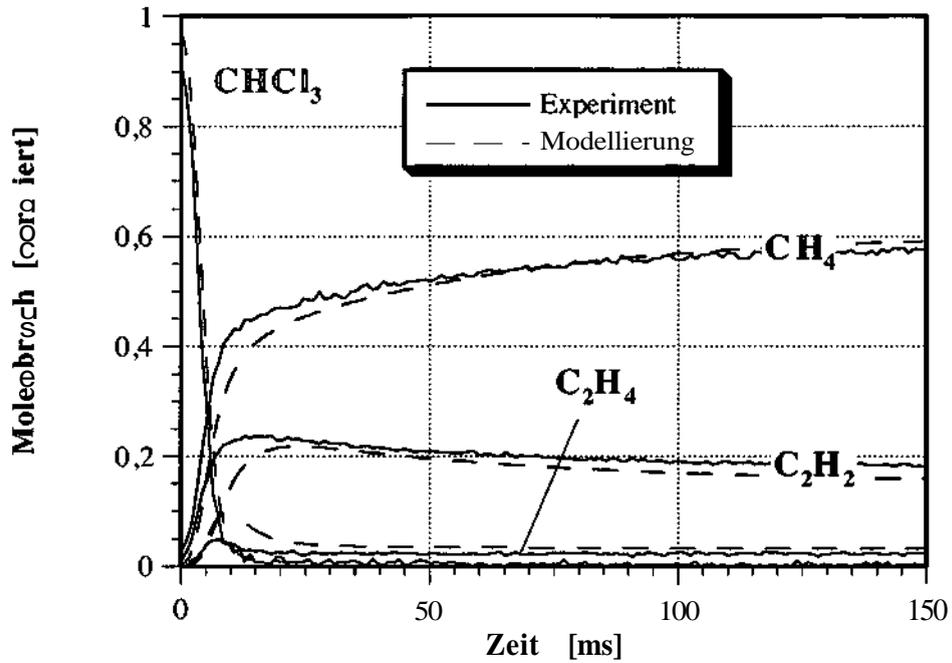


Abb. 4.15a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=550^{\circ}\text{C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=400\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=820^{\circ}\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=3,0\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,449\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{CHCl}_3$  in  $\text{H}_2$ .

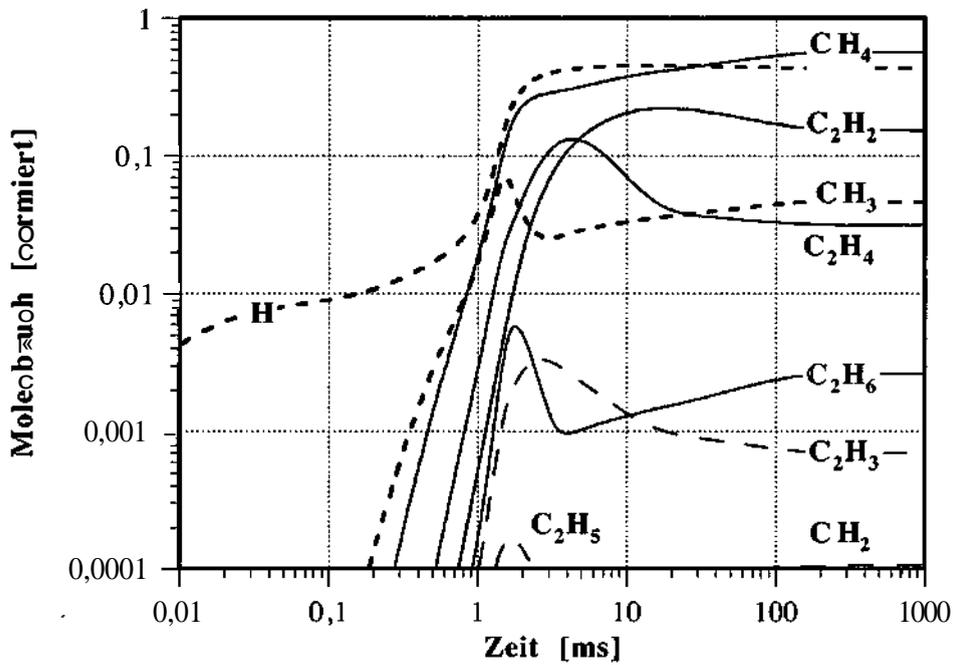


Abb. 4.15b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=820^{\circ}\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=3,0\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,449\%$ ) zu Experiment aus Abb. 4.15a; es sind alle Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.



wird fortgesetzt. Nach der ersten Phase des Konvertierungsprozesses ist  $C_2H_2$  die quantitativ am stärksten vertretene Spezies. In der zweiten Phase wird  $C_2H_2$  zum Teil in  $CH_4$  umgewandelt (siehe Reaktionspfad 4.4).

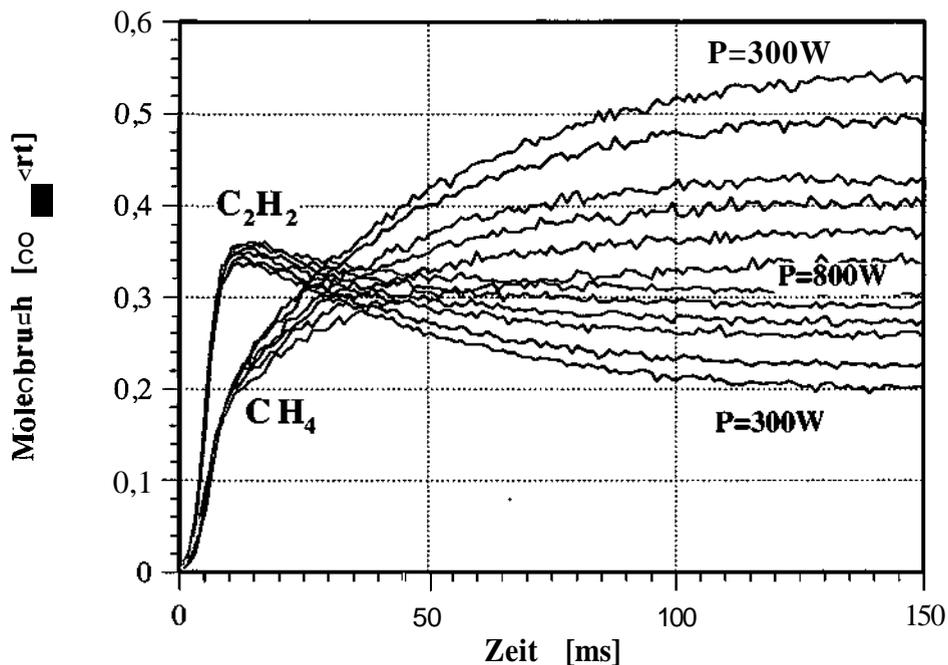


Abb. 4.16: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $CH_4$  und  $C_2H_2$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (300W bis 800W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $CCl_4$  in  $H_2$ .

### Prozessgas $C_2H_3Cl$

Die Konvertierung von  $C_2H_3Cl$  verläuft sehr ähnlich zu jener von  $C_2H_4$ . In den Abbildungen E.39 bis E.42 sind die experimentellen Ergebnisse dargestellt.  $C_2H_3Cl$  wird sehr schnell nach der Aktivierung der Gasphase zu  $C_2H_4$  konvertiert. Der weitere Verlauf ist derselbe, wie er schon bei der Verwendung von  $C_2H_4$  als Prozessgas beschrieben wurde. Es tritt wieder ein kurzfristiges Erhöhung von  $C_2H_2$  auf.

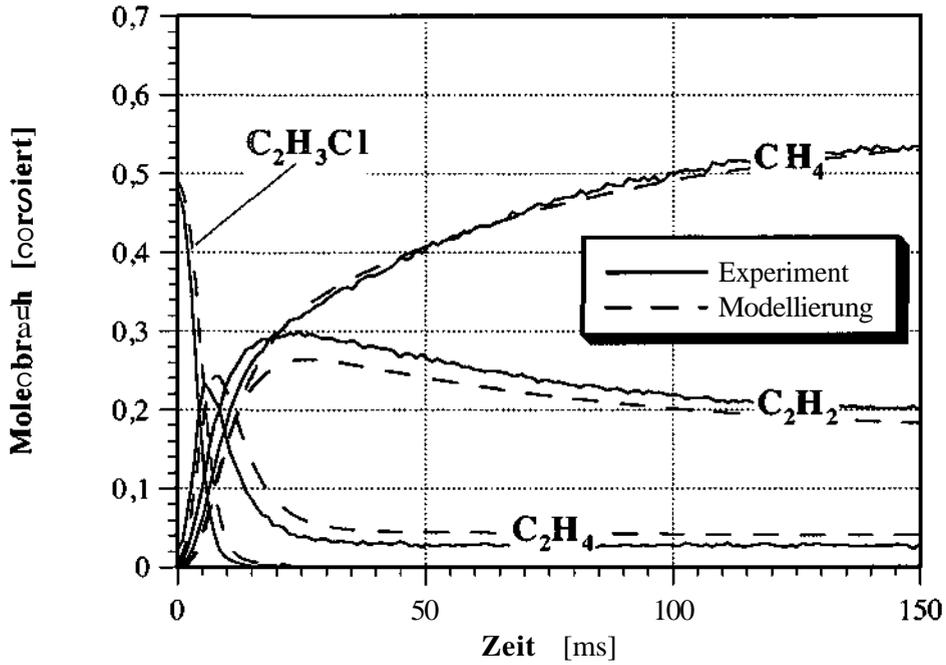


Abb. 4.17a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=600^{\circ}\text{C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=400\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=830^{\circ}\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=2,5\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,332\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  in  $\text{H}_2$ .

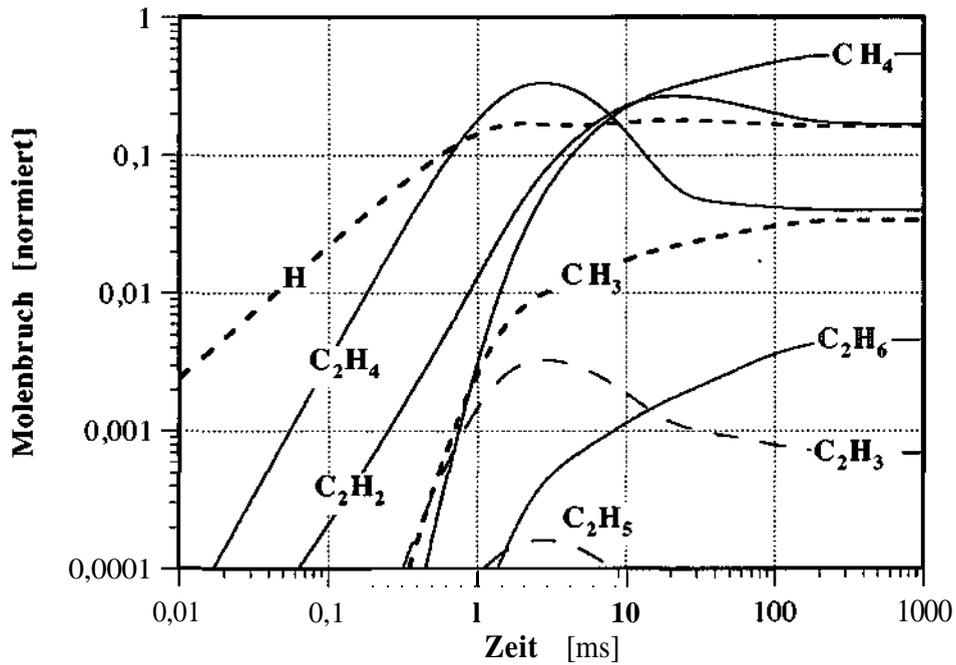


Abb. 4.17b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=830^{\circ}\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=2,5\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,332\%$ ) zu Experiment aus Abb. 4.17a; es sind alle Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

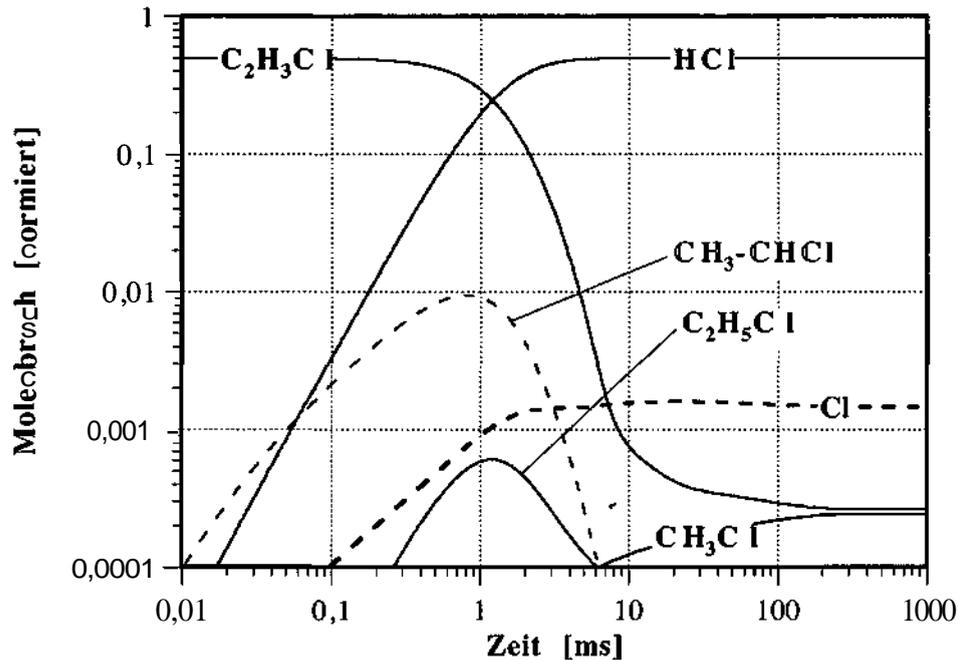


Abb. 4.17c: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=830^\circ\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=2,5\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_\infty=0,332\%$ ) zu Experiment aus Abb. 4.17a; es sind alle chlorierten Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

Die Simulationen liefern hier wieder sehr gute Resultate, welche in den Abb. 4.17a-c und im Anhang E.43 bis E.45 dargestellt sind. Vergleicht man den zeitlichen Verlauf des Verschwindens von  $C_2H_3Cl$  mit den Simulationen mit  $CH_3Cl$  oder  $CH_2Cl_2$ , so erkennt man, dass die Zersetzung von  $C_2H_3Cl$  durch die Aktivierung des Plasmas in der ersten Phase ca. doppelt solange dauert wie bei  $CH_3Cl$  oder  $CH_2Cl_2$ . Laut Simulationen tritt kurzfristig verstärkt  $CH_3-CHCl$  auf. Ob dieser Anstieg real oder auf ungenaue bzw. fehlende Reaktionsdaten zurückzuführen ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden.

### Prozessgas $C_2H_5Cl$

Auch die Konvertierung von  $C_2H_5Cl$  läuft sehr ähnlich zu der von  $C_2H_3Cl$  und  $C_2H_4$  ab, die Erhöhung von  $C_2H_2$  ist aber nicht so stark ausgeprägt. Die experimentellen Ergebnisse sind in E.46 bis E.50 dargestellt. Ein Teil von  $C_2H_5Cl$  wird direkt über  $C_2H_5$  und  $CH_3$  zu  $CH_4$  umgewandelt, der andere Teil wird zunächst entweder direkt oder indirekt (über  $C_2H_3Cl$ ) zu  $C_2H_4$  konvertiert. Eine deutliche Erhöhung dieser beiden Spezies in der ersten Phase des

Zersetzungsprozesses wird experimentell gut bestätigt. Im Weiteren verläuft der Prozess, wie er bei  $C_2H_4$  bereits beschrieben wurde, ab.

Die Simulationen stimmen nur mäßig mit den experimentellen Befunden überein. In Abb. E.51 ist ein Beispiel graphisch dargestellt. Die Konversionspfade von  $C_2H_5Cl$  zu  $C_2H_4$  (direkt oder über  $C_2H_3Cl$ ) sind im Mechanismus ein wenig zu schwach ausgeprägt. Der Grund dafür ist in der sensitiven Abhängigkeit des Mechanismus von ein paar wenigen Reaktionen, dessen Parameter nur sehr unzuverlässig bekannt sind, zu suchen.

In den Versuchsreihen mit  $C_2H_5Cl$  wurde auch eine Variation der Mischungsverhältnisse durchgeführt. In den Abb. 4.18a, b erkennt man sehr deutlich die Verschiebung des Quasi-Gleichgewichtszustandes von  $CH_4$  weg in Richtung zu  $C_2H_2$ . Das Verhältnis von C:Cl=2:1 bleibt konstant, das von Cl:H variiert von 0,4:200 bis 1,6:200 in der Gasphase. Sehr deutlich wird dadurch der außerordentliche Einfluss von Chlor in der Gasphase bestätigt. Kurz sei daran erinnert, dass ein ähnliches Experiment mit einer Variation der Beimengung von  $CH_4$  im Prozessgas keinen Einfluss auf den Quasi-Gleichgewichtszustand hatte.

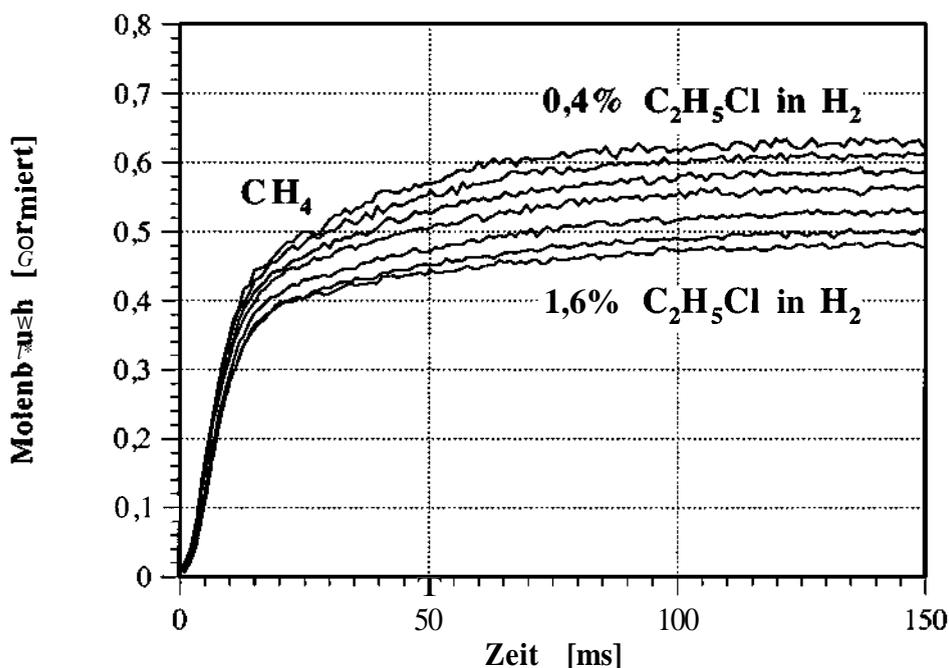


Abb. 4.18a: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $CH_4$  in Abhängigkeit von der Chlorbeimengung im Prozessgas (0,4% bis 1,6%  $C_2H_5Cl$  in  $H_2$ ); Plasmaleistung  $P=400W$ , Druck  $p=20mbar$ , Ofentemperatur  $T_{Ofen}=600^{\circ}C$ .

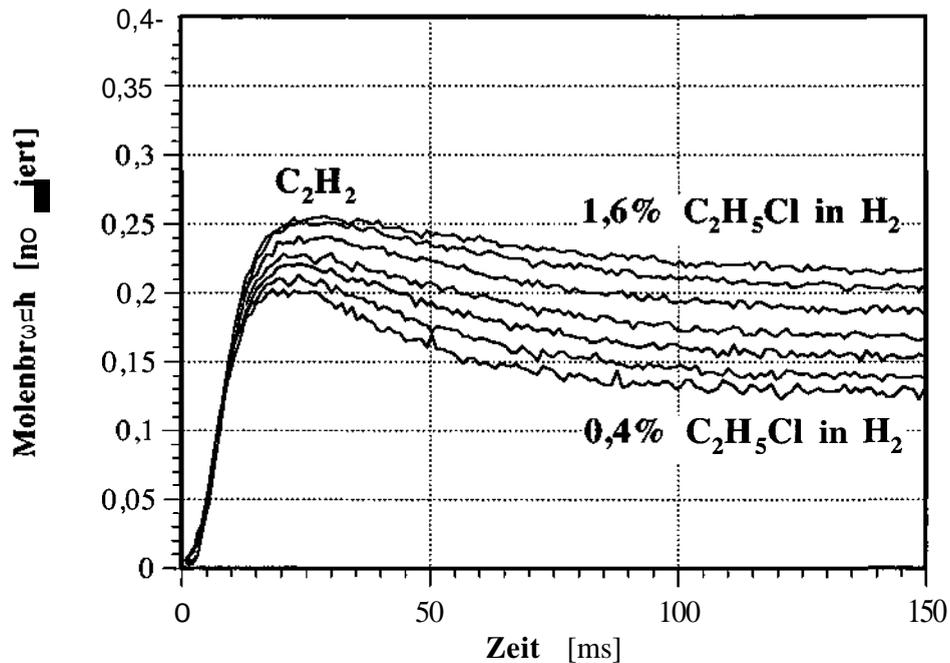


Abb. 4.18b: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $C_2H_2$  in Abhängigkeit von der Chlorbeimengung im Prozessgas (0,4% bis 1,6%  $C_2H_5Cl$  in  $H_2$ ); Plasmaleistung  $P=400W$ , Druck  $p=20mbar$ , Ofentemperatur  $T_{Ofen}=600^\circ C$ .

### Prozessgas $HCl + CH_4$

In den bisher beschriebenen Experimenten ist in den einzelnen Serien das Verhältnis von C:Cl konstant geblieben. Im vorliegenden Fall wird durch Zugabe von  $HCl$  zum Prozessgas das Verhältnis C:Cl variiert. In den Abb. E.52 und E.53 ist die zeitliche Entwicklung von den beiden wichtigsten Spezies  $CH_4$  und  $C_2H_2$  dargestellt. In Abb. 4.19 sind die einzelnen Ergebnisse der verschiedenen Experimente mit  $CH_4 + HCl$  als Prozessgas zusammengefasst. Zusätzlich sind auch Ergebnisse aus bereits beschriebenen Experimenten bei vergleichbaren Bedingungen aber mit unterschiedlicher Prozessgas-Zusammensetzung dargestellt. Sehr schön kann bestätigt werden, dass sich der Quasi-Gleichgewichtszustand unabhängig von der chemischen Bindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor im Prozessgas einstellt. Es kommt nur auf deren quantitativen Verhältnisse an. Bei  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$  als Prozessgas wird der Quasi-Gleichgewichtszustand unter den betrachteten experimentellen Bedingungen nicht erreicht!

Bei geringfügiger Erhöhung des Chloranteils bis etwa C:Cl=1:1 verschiebt sich der Gleichgewichtszustand in Richtung  $\text{CH}_4$ , bei weiterer Erhöhung des Chloranteils wird vermehrt  $\text{C}_2\text{H}_2$  in der Gasphase gebildet. Bereits bei der Simulation des Quasi-Gleichgewichtszustandes ist dieser Effekt aufgetreten (siehe D.1 und D.2).

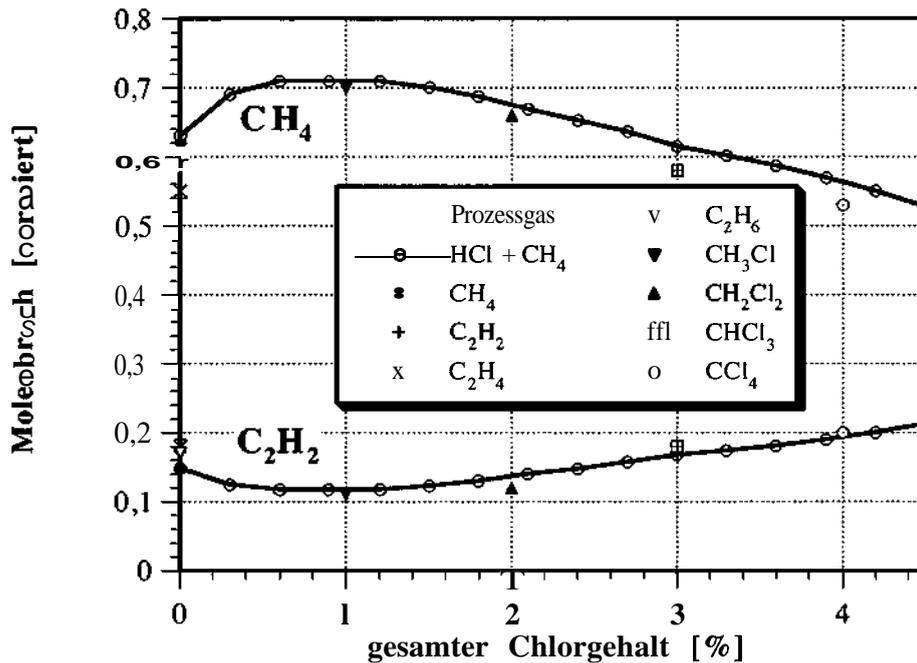


Abb. 4.19: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  150ms nach Aktivierung der Gasphase mit unterschiedlicher Prozessgas-Zusammensetzung; Plasmaleistung  $P=400\text{W}$ , Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{ofen}}=600^\circ\text{C}$  (bzw.  $550^\circ\text{C}$  bei  $\text{CHCl}_3$ ). Bei  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  als Prozessgas wird nach 150ms der Quasi-Gleichgewichtszustand nicht erreicht.

## C-H-O-System

In den Experimenten im C-H-O-System wurden als Prozessgase  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  in  $\text{H}_2$  verwendet. Auch hier wurden durch Variation von der Gaszusammensetzung, Plasmaleistung und Ofentemperatur verschiedene Parameter in den Experimenten geändert. Simulationen mit CHEMKIN wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

## Prozessgas CO<sub>2</sub>

In der ersten Versuchsserie wurde 1% CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub> als Prozessgas verwendet. Bei dieser Prozessgas-Zusammensetzung besteht ein Verhältnis von C:O=1:2, eine Diamantabscheidung ist aufgrund des erhöhten Sauerstoffanteils nicht möglich. Die Plasmaleistung wurde zwischen 200W und 800W variiert. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abb. 4.20 und im Anhang E.54a-d dargestellt. Die Reaktionen mit der Umwandlung von CO<sub>2</sub> in CO und H<sub>2</sub>O bzw. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> laufen im Vergleich zu den Reaktionen im C-H-Cl-System sehr langsam ab. Insbesondere bei niedrigen Plasmaleistungen kann im engen Zeitfenster, das im Experiment zugänglich ist, der Quasi-Gleichgewichtszustand nicht erreicht werden. Der meiste Kohlenstoff wird in CO konvertiert. Nur ein sehr kleiner Anteil liegt in Form von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> oder CH<sub>4</sub>, den beiden wichtigsten Vertretern der Kohlenwasserstoffe, vor. Selbst bei einer Plasmaleistung von 800W liegt nach 150ms nur ca. 13% des gesamten Kohlenstoffs in den beiden Spezies vor. Überschüssiger Sauerstoff wird neben CO zum Großteil in H<sub>2</sub>O gebunden. H<sub>2</sub>O wird aber an allen Oberflächen des Messsystems sehr stark adsorbiert und ist daher einer zeitaufgelösten Messung nicht zugänglich.

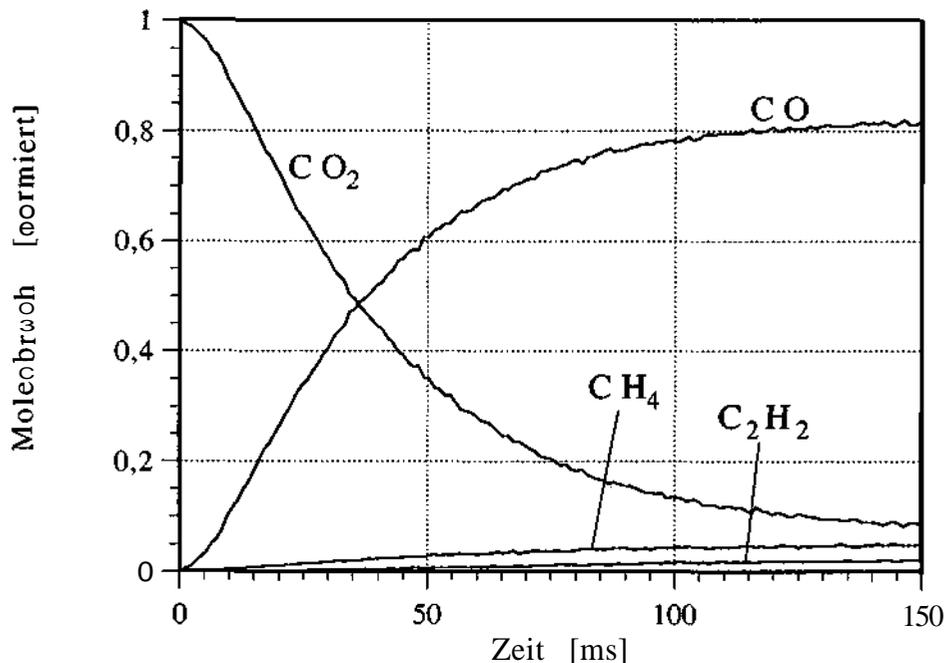


Abb. 4.20: Gemessene und normierte Molenbrüche von ausgesuchten Spezies im C-H-O-System; Plasmaleistung  $P=600\text{W}$ , Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1% CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>.

## Prozessgas $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$

In der ersten Versuchsserie wurde 0,5%  $\text{CO}_2 + 0,5\%$   $\text{CH}_4$  in  $\text{H}_2$  als Prozessgas verwendet. Bei dieser Prozessgas-Zusammensetzung besteht ein Verhältnis von C:O=1:1; eine Diamantabscheidung sollte aufgrund des gleichen Verhältnisses zwischen C und O möglich sein. Bei diesen Experimenten wurde die Ofentemperatur variiert. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abb. 4.21 und im Anhang E.55a,°b dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die wesentlich schneller Zersetzung von  $\text{CH}_4$  als die von  $\text{CO}_2$ . Auch hier wird wieder der Großteil vom gesamten Kohlenstoff in CO gebunden. Der gemeinsame Kohlenstoffanteil in  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  ist nach 150ms (bei  $P=400\text{W}$ ,  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ ) bei ca. 32% des gesamten Kohlenstoff. Bei vergleichbaren Prozessbedingungen und mit reinem  $\text{CO}_2$  als Beimengung zum Prozessgas ist nur 5% des Kohlenstoffanteils in  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  nach 150ms gebunden (siehe E.54c,°d). Der Quasi-Gleichgewichtszustand ist aber bei letzterem nach 150ms noch nicht erreicht.

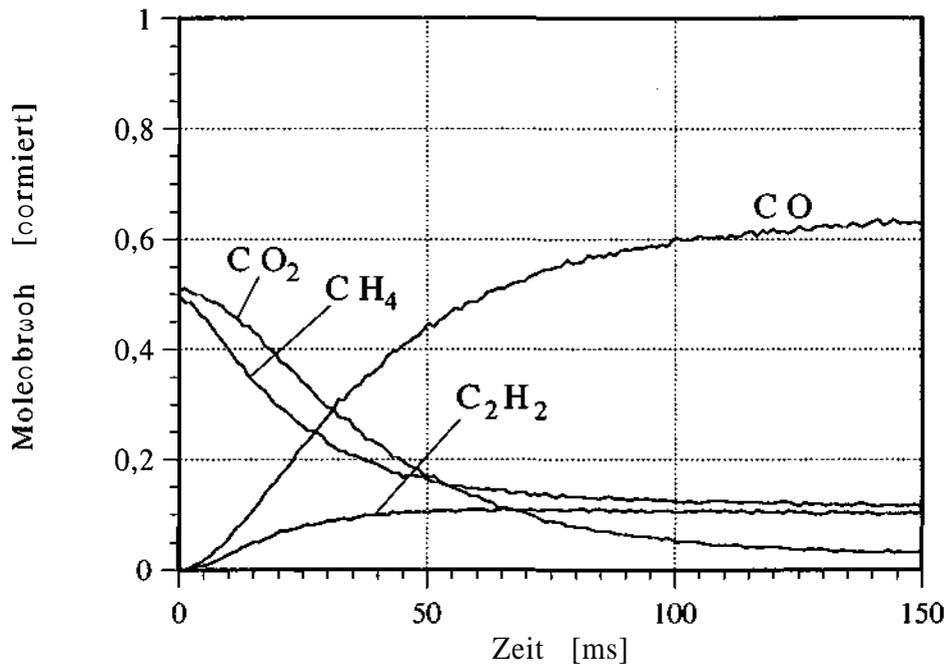


Abb. 4.21: Gemessene und normierte Molenbrüche von ausgesuchten Spezies im C-H-O-System; Plasmaleistung  $P=600\text{W}$ , Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 0,5%  $\text{CO}_2 + 0,5\%$   $\text{CH}_4$  in  $\text{H}_2$ .

Der Einfluss der Ofentemperatur ist, wie aus den Abb. E.55a,°b ersichtlich ist, nur gering. Die Reaktionen bzw. die Konvertierung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  laufen mit steigender Temperatur etwas schneller ab. Im Quasi-Gleichgewichtszustand ist bei einer erhöhten

Temperatur eine geringfügige Verschiebung der gemessenen Molenbrüche von  $\text{CH}_4$  zu  $\text{C}_2\text{H}_2$  zu beobachten. Die Verhältnisse bei CO bzw.  $\text{CO}_2$  bleiben in etwa gleich.

## Ergebnisse der Modellierungen

### Quasi-Gleichgewichtszustand

Um einen besseren Überblick über die Modellierungen zu geben, sind diese in den Tab. 4.2a,°b mit den wichtigsten Parametern zusammengefasst worden.

Experiment		Modellierung		
Prozessgas	Leistung [W]	$T_{\text{Gas}}$ [°C]	$k_{\text{Diss}}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$\alpha_{\infty}$ [%]
0,5% $\text{CH}_4$ in $\text{H}_2$	200	840	2,0	0,357
	400	860	3,5	0,614
	600	870	4,7	0,823
	800	880	6,0	1,07
0,5% $\text{C}_2\text{H}_2$ in $\text{H}_2$	200	790	1,5	0,241
	400	800	3,0	0,454
	600	820	4,5	0,678
1% $\text{C}_2\text{H}_4$ in $\text{H}_2$	200	800	1,4	0,193
	400	820	2,5	0,330
	600	850	3,7	0,499
	800	870	5,0	0,690
1% $\text{C}_2\text{H}_6$ in $\text{H}_2$	200	800	1,2	0,169
	400	830	2,5	0,336
	600	860	3,7	0,510
	800	880	5,0	0,705

Tab. 4.2a: Zusammenfassung der verwendeten Parameter (Gastemperatur  $T_{\text{Gas}}$  und Erzeugungsrate  $k_{\text{Diss}}$ ) bei den Modellrechnungen im C-H-System zu den jeweiligen Experimenten (Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Reaktordruck  $p=20\text{mbar}$ ). Der Wert  $\alpha_{\infty}$  entspricht dem aus den Modellrechnungen erhaltenen Dissoziationsgrad von Wasserstoff nach Erreichen des Quasi-Gleichgewichtszustand.

Experiment		Modellierung		
Prozessgas	Leistung [W]	$T_{\text{Gas}}$ [°C]	$k_{\text{Diss}}$ [s <sup>-1</sup> ]	a. [%]
1% CH <sub>3</sub> Cl in H <sub>2</sub>	200	780	1,4	0,223
	400	800	2,5	0,380
	600	820	3,7	0,557
	800	840	5,0	0,759
1% CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub>	200	780	1,4	0,220
	400	810	2,5	0,380
	600	820	3,7	0,550
	800	840	5,0	0,751
1% CHCl <sub>3</sub> in H <sub>2</sub>	200	800	1,7	0,264
	400	820	3,0	0,449
	600	840	4,5	0,672
1% C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl in H <sub>2</sub>	200	810	1,2	0,169
	400	830	2,5	0,332
	600	840	3,7	0,482
	800	850	5,0	0,653
1% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl in H <sub>2</sub>	400	830	2,5	0,332

Tab. 4.2b: Zusammenfassung der verwendeten Parameter (Gastemperatur  $T_{\text{Gas}}$  und Erzeugungsrate  $k_{\text{Diss}}$ ) bei den Modellrechnungen im C-H-Cl-System zu den jeweiligen Experimenten (Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$  bzw.  $550^\circ\text{C}$  bei Messungen mit  $\text{CHCl}_3$ , Reaktordruck  $p=20\text{mbar}$ ). Der Wert  $\alpha_\infty$  entspricht dem aus den Modellrechnungen erhaltenen Dissoziationsgrad von Wasserstoff nach Erreichen des Quasi-Gleichgewichtszustand.

Alle Simulationen zeigen ein sehr konsistentes Verhalten. Die Erzeugung von atomarem Wasserstoff in der Reaktion R 1 mit dem Dissoziations-Koeffizienten  $k_{\text{Diss}}$  ist annähernd linear mit der Plasmaleistung der dazugehörigen Experimente korreliert. Die in den Simulationen verwendete Gastemperatur ist ebenfalls mit der Plasmaleistung korreliert, der Einfluss ist aber nur sehr gering. Die Gastemperatur ergibt sich aus den Simulationen mit ca.  $200^\circ\text{C}$  bis  $300^\circ\text{C}$  höher als die Ofentemperatur. Diese Ergebnisse werden auch durch Messung der Rotationstemperatur an Wasserstoffmolekülen<sup>56</sup> gestützt.

Der errechnete Dissoziationsgrad  $\alpha_\infty$  von atomarem Wasserstoff ist ebenfalls linear mit der Plasmaleistung korreliert und hat Werte zwischen 0,2% und 1%. Die Werte sind aber

sicherlich mit einem größeren absoluten Fehler behaftet. Eine genaue Fehlerabschätzung ist sehr schwierig.

Die Fehler der beiden Simulationsparameter  $T_{\text{Gas}}$  bzw.  $k_{\text{Diss}}$  können mit einer relativen Genauigkeit von  $\pm 30^\circ\text{C}$  bzw. von  $\pm 0,5\text{s}^{-1}$  angegeben werden. Der errechnete Dissoziationsgrad  $\alpha_\infty$  kann mit einer relativen Genauigkeit von  $\pm 0,07\%$  angegeben werden. Die Abschätzung erfolgt einerseits durch Vergleich der Resultate mit unterschiedlicher Prozessgas-Zusammensetzung und andererseits durch Variation der beiden Simulationsparameter mit einem einhergehenden Vergleich der verschiedenen Ergebnisse. Die absoluten Fehler können aber wesentlich größer sein.

### Temporäre Entwicklung

Im C-H-System, stellt sich innerhalb einiger zehn Millisekunden nach Aktivierung der Gasphase das Quasi-Gleichgewicht ein. Der Konversionsprozess kann vereinfacht wie folgt dargestellt werden:



Je nach Prozessgas-Zusammensetzung läuft der Reaktionspfad nach links oder nach rechts ab. Als wichtigste stabile Endprodukte treten im Quasi-Gleichgewicht  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$  auf, in geringen Mengen sind auch  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  vorhanden. Die Verhältnisse der Molenbrüche stellt sich in Abhängigkeit der Prozessbedingungen wie Temperatur und Plasmaleistung ein. Als wichtigstes kohlenstoffhaltiges Radikal tritt  $\text{CH}_3$  in der Gasphase auf.

Im C-H-Cl-System lässt sich die temporäre Entwicklung der Gasphase in zwei Phasen unterscheiden. Die Unterscheidung erfolgt nach der Dominanz von verschiedenen Prozessen in der Gasphase.

- In der ersten Phase werden sehr schnell innerhalb weniger Millisekunden alle chlorierten Kohlenwasserstoffe im Prozessgas in einfache Kohlenwasserstoffe und HCl umgesetzt. Während dieses Konversionsprozesses treten in der Gasphase kurzfristig sehr viele chlorierte Kohlenwasserstoffe (Radikale und stabile Spezies) auf, die unter Umständen auch für eine Diamantabscheidung von Bedeutung sein könnten. Die

Umwandlung erfolgt in Abhängigkeit der Prozessbedingungen und der Prozessgase auf verschiedenen Pfaden, die bereits ausführlich diskutiert wurden. Als wichtigste Endprodukte in der ersten Phase entstehen  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Chlor wird in  $\text{HCl}$  gebunden, chlorierte Kohlenwasserstoffe sind nach Abschluss der ersten Phase nur mehr in unbedeutenden Mengen vorhanden. Das Verhältnis von  $\text{CH}_4$  zu  $\text{C}_2\text{H}_2$  hängt entscheidend vom eingesetzten Prozessgas ab.

- In der zweiten Phase stellt sich das Gleichgewicht zwischen den Kohlenwasserstoffen ein. Insbesondere wird  $\text{CH}_4$  in  $\text{C}_2\text{H}_2$  oder umgekehrt konvertiert. Die Reaktionen laufen vor allem von  $\text{C}_2\text{H}_2$  über die  $\text{C}_2$ -Achse und  $\text{CH}_3$  zu  $\text{CH}_4$  oder in der umgekehrten Richtung ab. Chlorierte Kohlenwasserstoffe spielen hier nur mehr eine untergeordnete Rolle. Atomares Chlor im Prozessgas beschleunigt aufgrund seiner hohen Reaktivität die Umwandlungsprozesse entlang des angeführten Pfades. Im Vergleich zur ersten Phase läuft die zweite Phase um ca. eine Größenordnung langsamer ab. Schließlich stellt sich ein vom Chloranteil abhängiges Gleichgewicht ein.

Kurz sei noch erwähnt, dass die Trennung in zwei Phasen bei der temporären Entwicklung der Gasphase nur eine gute gedankliche Stütze zum Verstehen der Reaktionspfade darstellt und keine scharfe Trennung zwischen ihnen durchgeführt werden kann. Insbesondere ist die erste Phase als Überlagerung beider Phasen zu verstehen, die zweite ist hier noch nicht stark ausgeprägt.

Während der Zersetzungsprozesse in beiden Phasen treten verschiedene stabile Spezies und Radikale kurzfristig in erhöhten Mengen auf, die grundsätzlich auch für eine bessere Diamantabscheidung von Bedeutung sein könnten. In *Plasmajets*<sup>57</sup> wird dies bereits ausgenutzt, indem das Substrat in einer definierten Entfernung von der Düse positioniert wird, wo optimale Diamantabscheidebedingungen herrschen. Die Strahlachse kann hier vereinfacht ausgedrückt als Zeitachse, in der die Gasphasenreaktionen ablaufen, gesehen werden. Die Positionierung erfolgt im Wesentlichen dort, wo das Auftreten von  $\text{CH}_3$  maximal wird.

Bei der Zersetzung von chlorierten Kohlenwasserstoffen werden in der ersten Phase eine Menge von stabilen Spezies und Radikale erzeugt, die grundsätzlich auch als Precursor für die Diamantabscheidung in Frage kommen könnten. In der *Literatur*<sup>58</sup> wurde bereits das Radikal  $\text{CH}_2\text{Cl}$  als mögliches Wachstumsspezies diskutiert, ein Nachweis gelang bis jetzt

noch nicht. Der Grund dafür ist, dass einerseits im Quasi-Gleichgewichtszustand  $\text{CH}_2\text{Cl}$  nur in sehr geringen Auftritt und andererseits der Zersetzungsprozess von verschiedenen chlorierten Kohlenwasserstoffen so schnell vor sich geht, dass in dieser sehr eingeschränkten Zeit ein Kontakt von  $\text{CH}_2\text{Cl}$  an der Substratoberfläche auszuschließen ist.

Geeignete konstruktive Maßnahmen in den Beschichtungsgeräten wären erforderlich, um chlorierte Radikale wie z.B.  $\text{CH}_2\text{Cl}$  an die Substratoberfläche zu bringen. Der Erstkontakt mit der aktivierten Gasphase und damit der Zersetzungsbeginn des chlorierten Kohlenwasserstoffs darf erst unmittelbar vor der Substratoberfläche erfolgen. Als interessante Kohlenstoffträger bieten sich insbesondere  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , aber auch  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an. Bei  $\text{CH}_3\text{Cl}$  läuft der erste Teil des Zersetzungspfades direkt zu  $\text{CH}_3$  bzw. über  $\text{CH}_2\text{Cl}$  zu  $\text{CH}_3$ . Bei  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  läuft der Zersetzungspfad über  $\text{CHCl}_2$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}$  zu  $\text{CH}_3$  bzw. direkt über  $\text{CH}_2\text{Cl}$  zu  $\text{CH}_3$ . In Abb. 4.22a, b ist mit  $\text{CH}_3\text{Cl}$  als Prozessgas die zeitliche Entwicklung der wichtigsten Spezies dargestellt. Bereits nach 0,02ms wird der Maximalwert von  $\text{CH}_2\text{Cl}$  erreicht, ca. die Hälfte von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ist in diesem kurzen Zeitraum bereits verschwunden. Nach einer Millisekunde ist nur mehr ca. 0,1% der ursprünglichen Menge von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in der Gasphase vorhanden,  $\text{CH}_2\text{Cl}$  ist bereits wieder 2,5 Größenordnungen vom Maximalwert gefallen.  $\text{CH}_3$  erreicht nach 0,1ms seinen Maximalwert, der ca. 6 mal so hoch ist, wie sein Wert im Quasi-Gleichgewichtszustand. Deutlich zu erkennen ist auch der hohe Verbrauch an atomarem Wasserstoff in der ersten Phase des Zersetzungsprozesses. Bei diesen Modellrechnungen wurde angenommen, dass der chlorierte Kohlenwasserstoff in die aktivierte Gasphase aus Wasserstoff schlagartig eingeleitet wird (atomarer Wasserstoff ist am Anfang bereits vorhanden). In tatsächlichen Experimenten muss besonders darauf geachtet werden, dass durch Diffusion von atomarem Wasserstoff bzw. durch thermische Einwirkung keine frühzeitige Zersetzung des chlorierten Kohlenwasserstoffs eintritt.

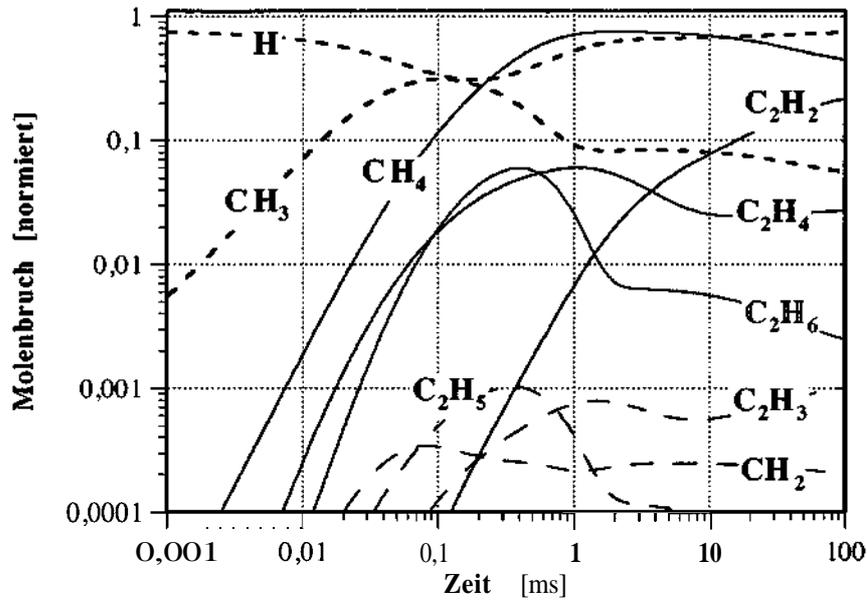


Abb. 4.22a: Normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=840^{\circ}\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=5,0\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,759\%$ ) mit einer Prozessgas-Zusammensetzung von 1%  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in  $\text{H}_2$ ; der Wasserstoff ist bereits bei  $t=0$  dissoziiert. Es sind alle Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

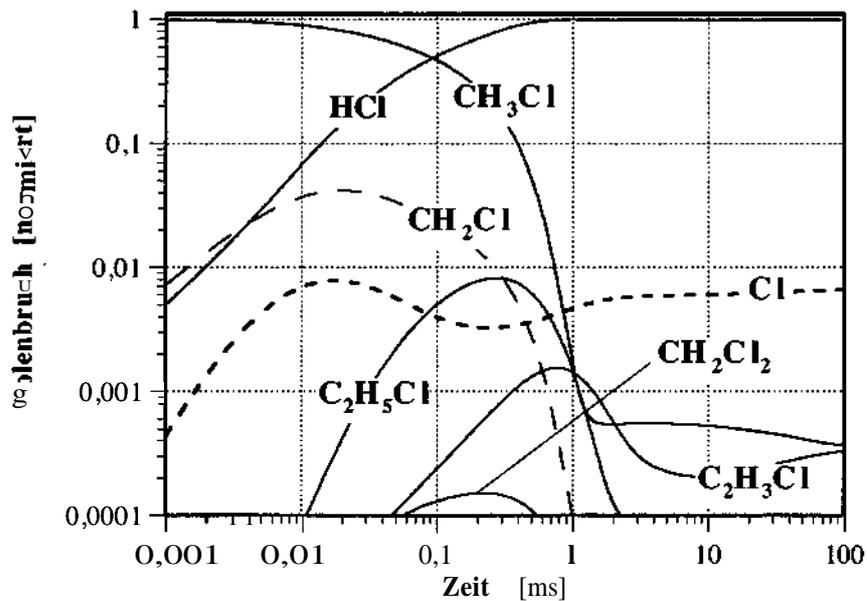


Abb. 4.22b: Normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=840^{\circ}\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=5,0\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,759\%$ ) mit einer Prozessgas-Zusammensetzung von 1%  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in  $\text{H}_2$ ; der Wasserstoff ist bereits bei  $t=0$  dissoziiert. Es sind alle chlorierten Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

# Zusammenfassung

Die Beschreibung der Reaktionskinetik, die für Niedertemperatur-Niederdruck-Diamantabscheidung von Bedeutung ist, ist eine der zentralen Aufgabe der vorliegenden Arbeit. Auf der einen Seite wurde die zeitliche Entwicklung von stabilen Spezies in einem beheizbaren Rohrreaktor mit einer Hochfrequenz-Anregung ( $f=13,56\text{MHz}$ ) des Gases untersucht. Auf der anderen Seiten wurden die Ergebnisse mit theoretischen Modellrechnungen, die durch Simulationen mit dem Programmpaket CHEMKIN erhalten wurden, verglichen und daraus interessante Ergebnisse abgeleitet.

Schwerpunktmäßig wurde die Reaktionskinetik im C-H- und C-H-Cl-System untersucht, im C-H-O-System wurden ergänzende Experimente am Rohrreaktor durchgeführt. Als Kohlenstoffträger im Prozessgas kamen verschiedene C<sub>1</sub>-Spezies (CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) und C<sub>2</sub>-Spezies (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl) zum Einsatz. Die Experimente wurden unter Variation der Plasmaleistung ( $P=200\text{W}$  bis  $800\text{W}$ ), der Ofentemperatur ( $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$ ) und der Prozessgas-Zusammensetzung bei einem Druck von  $p=20\text{mbar}$  durchgeführt. Zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit wurde das Plasma gepulst.

Die experimentellen Messungen wurden mit einem speziell entwickelten Gasextraktions- und Massenspektrometersystems durchgeführt. Dabei wurde Prozessgas aus dem Reaktor mit Hilfe einer mit Helium gespülten Sonde extrahiert und einem Quadrupol-Massenspektrometer zugeführt. Durch konstruktives Trennen des Analyse- und Ionisationsraums des Massenspektrometers konnte das Zeitverhalten des Messsystems entscheidend verbessert werden. Das zeitliche Auflösungsvermögen des gesamten Messsystems „Sonde mit Massenspektrometer“ konnte mit  $\tau=2,6\text{ms}$  durch theoretische Überlegungen gerechnet und durch Experimente bestätigt werden. Für den Vergleich der Ergebnisse aus den Simulationen mit CHEMKIN und den experimentelle Untersuchungen am Rohrreaktor wurden die Modellrechnungen mit einer das Messsystem beschreibenden Instrumentenfunktion  $f_{\text{Sonde\&MS}}(t)$  gefaltet.

Die Modellierungen der Gasphasenkinetik wurde mit CHEMKIN durchgeführt. Ein komplexer Reaktionsmechanismus bestehend aus 158 Elementarreaktion mit insgesamt

40 Spezies wurde für die Simulationen im C-H-Cl-System entwickelt. Simulationen im C-H-System wurden ebenfalls mit diesem Mechanismus durchgeführt. Als „freie Parameter“ sind im Mechanismus nur die Gastemperatur  $T_{\text{Gas}}$  und die Erzeugungsrate  $k_{\text{Dis}}$  der unidirektionale Dissoziations-Reaktion  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$  unter eingeschränkten Bedingungen wählbar. Letzteres beschreibt den Einfluss des Plasmas auf die Gasphase.

In einer großen Anzahl von Simulationen wurde der Quasi-Gleichgewichtszustand unter Plasmabedingungen untersucht. Chloranteil im Prozessgas, Gastemperatur und indirekt der Dissoziationsgrad von Wasserstoff wurden in einem weiten Bereich im C-H- und C-H-Cl-System modelliert. Die Simulationen zeigen, dass mit abnehmender Temperatur der Einfluss von Chlor stark zunimmt. Oberhalb von  $1000^\circ\text{C}$  ist der Einfluss von Chlor vernachlässigbar. Der Großteil des Kohlenstoffs wird in  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  gebunden. Mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Dissoziationsgrad wird  $\text{C}_2\text{H}_2$  stärker gebildet. Chlorierte, stabile Kohlenwasserstoffe treten im Quasi-Gleichgewichtszustand nicht in signifikanten Mengen auf, bei niederen Temperaturen ist  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ihr wichtigster Vertreter. Der Großteil von Chlor wird in  $\text{HCl}$  gebunden.

Die wichtigsten im Quasi-Gleichgewichtszustand auftretenden Radikale sind neben atomarem H auch Cl und  $\text{CH}_3$ . Die Bildung von Cl in der Gasphase wird stark begünstigt und sie ist in etwa doppelt so groß verglichen mit der von H. Unter  $800^\circ\text{C}$  wird die Bildung von  $\text{CH}_3$  bei Zugabe von Chlor sehr stark unterstützt. Atomares Chlor ist wichtig bei der Bildung von freien Radikalstellen an der Diamantoberfläche,  $\text{CH}_3$  ist vermutlich der bedeutenste Precursor für die Diamantabscheidung. Beide Effekte zusammen können das begünstigte Diamantwachstum bei niederen Temperaturen erklären. Das Radikal  $\text{CH}_2\text{Cl}$  ist quantitativ zu gering vorhanden, um eine Rolle in der Diamantabscheidung spielen zu können.

Generell ist die Bedeutung von chlorierten Kohlenwasserstoffen im Quasi-Gleichgewichtszustand sehr gering. Nicht chlorierte Kohlenwasserstoffe spielen als Kohlenstoffträger die entscheidende Rolle. Sehr stark ist jedoch der Einfluss von atomarem Chlor auf die Reaktionskinetik und auf die Nettoumsätze zwischen zwei chemisch benachbarten Kohlenwasserstoffen ausgeprägt. Zum Teil übernehmen die Reaktionen mit Cl die quantitativ dominante Rolle, obwohl Cl mengenmäßig nur als Bruchteil von H in der Gasphase vorhanden ist.

Auch die experimentellen Daten mit ihrer zeitlichen Entwicklung verschiedener Spezies in der Gasphase wurde mit den Modellrechnungen verglichen. Experiment und Modellrechnungen stimmen gut überein. Die Gastemperatur ergibt sich aus den Simulationen mit ca. 200°C bis 300°C höher als die Ofentemperatur von 600°C. Der errechnete Dissoziationsgrad von atomarem Wasserstoff liegt zwischen 0,2% und 1%.

Aus der temporären Entwicklung der Gasphase lassen sich im C-H-Cl-System zwei Phasen unterscheiden:

- In der ersten Phase werden sehr schnell innerhalb weniger Millisekunden alle chlorierten Kohlenwasserstoffe im Prozessgas in einfache Kohlenwasserstoffe und HCl umgesetzt. Während dieses Konversionsprozesses treten in der Gasphase kurzfristig sehr viele chlorierte Kohlenwasserstoffe (Radikale und stabile Spezies) auf, die unter Umständen auch für eine Diamantabscheidung von Bedeutung sein könnten. Geeignete konstruktive Maßnahmen in den Beschichtungsgeräten wären allerdings erforderlich, um chlorierte Methyle wie z.B.  $\text{CH}_2\text{Cl}$  oder  $\text{CHCl}_2$  an die Diamantoberfläche zu bringen. Die genauen Reaktionspfade für die verschiedenen Prozessgase sind in der vorliegenden Arbeit diskutiert.
- In der zweiten Phase stellt sich das Gleichgewicht zwischen den Kohlenwasserstoffen ein. Insbesondere wird  $\text{CH}_4$  in  $\text{C}_2\text{H}_2$  oder umgekehrt konvertiert. Chlorierte Kohlenwasserstoffe spielen hier nur mehr eine untergeordnete Rolle. Die Rolle von Chlor im Prozessgas beschränkt sich auf die hohe Reaktivität von atomarem Chlor. Das Gleichgewicht ist abhängig vom Chlorgehalt.

# Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> H.O.A. Meyer, M. Seal „Natural Diamond" in: „Handbook of industrial diamonds and diamond films" edited by M.A. Prelas, G. Popovici, L.K. Bigelow, Marcel Dekker Inc. New York (1998)
- <sup>2</sup> A.F. Holleberg, E. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie", Walter de Gruyter Verlag Berlin, New York, 101. Auflage (1995)
- <sup>3</sup> A.F. Holleberg, E. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie", Walter de Gruyter Verlag Berlin, New York, 101. Auflage (1995)
- <sup>4</sup> K.E. Spear, *J. Am. Ceram. Sci.* 72 (1989) 171
- <sup>5</sup> S. Saito, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* 66(20) (1991) 2637
- <sup>6</sup> Abbildung aus <http://www.chem.ox.ac.uk/icl/catcentre/nanogrp.htm>
- <sup>7</sup> Bild der Wissenschaft, Deutsche Verlags-Anstalt Stuttgart, 6 (1999) 48
- <sup>8</sup> M.N. Yoder „The Vision of Diamond as an Engineered Material" in: „Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology" edited by K.E. Spear, J.P. Dismukes, John Wiley & Sons Inc. New York (1994)
- <sup>9</sup> S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka, „Vapor deposition of diamond particles from methane", *Jpn. J. Appl. Phys.* 21 (1982) L183-L185
- <sup>10</sup> S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsatsumi, N. Setaka, „Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas", *J. Mat. Sci.* 17 (1982) 3106-3112
- <sup>11</sup> S. Matsumoto, „Chemical vapor deposition of diamond in RF glow discharge", *J. Mater. Sci. Lett.* 4 (1985) 600-602
- <sup>12</sup> M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka, *J. Crystal Growth* 62 (1983) 642-644
- <sup>13</sup> K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, N. Koshino, „High rate synthesis of diamond by dc plasma jet chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 437-438
- <sup>14</sup> D.G. Goodwin, J.E. Butler „Theory of diamond chemical vapor deposition" in: „Handbook of industrial diamonds and diamond films" edited by M.A. Prelas, G. Popovici, L.K. Bigelow, Marcel Dekker Inc. New York (1998)
- <sup>15</sup> M. Frenklach, K.E. Spear, „Growth mechanism of vapor-deposited diamond", *J. Mat. Res.* 3 (1988) 133-140
- <sup>16</sup> D.G. Goodwin, „Scaling laws for diamond chemical vapor deposition I: Diamond surface chemistry", *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 6888-6894
- <sup>17</sup> P.K. Bachmann, D. Leers, H. Lydtin, „Towards a general concept of diamond chemical vapor deposition", *Diamond and Related Materials* 1 (1991) 1-12

- 
- <sup>18</sup> M. Asmann, J. Heberlein, E. Pfender, „A review of diamond CVD utilizing halogenated precursors", *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 1-16
- <sup>19</sup> N.J. Komplin, B.J. Bai, C.J. Chu, J.L. Magrave, R.H. Hauge in Proc. Of the 3<sup>rd</sup> Int. Symp. On Diamond Materials, Honolulu 1993, Electrochemical Society, Pennington 1993, 385
- <sup>20</sup> B.J. Bai, C.J. Chu, D.E. Patterson, R.H. Hauge, J.L. Magrave", *J. Mater. Res.* 8 (1993) 233
- <sup>21</sup> P.W. Atkins, „Physikalische Chemie", VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1. Auflage (1987)
- <sup>22</sup> G. Adam, O. Hittmair, „Wärmetheorie", Vieweg Verlag Braunschweig, 3. Auflage (1988)
- <sup>23</sup> R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, „The Chemkin Thermodynamic Database", Sandia National Laboratories Report SAND 87-8215 (1987)
- <sup>24</sup> S. Gordon, B.J. McBride, „Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks and Chapman-Jouguet Detonations", NASA SP-273 (1971)
- <sup>25</sup> P.W. Atkins, „Physikalische Chemie", VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1. Auflage (1987)
- <sup>26</sup> F.A. Lindemann, *Trans. Faraday Soc.* 17 (1922) 598
- <sup>27</sup> C.N. Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc. A* 113 (1927) 230
- <sup>28</sup> K.A. Holbrook, M.J. Pilling, S.H. Robertson, „Unimolecular Reactions", John Wiley & Sons Chichester, 2. Auflage (1996)
- <sup>29</sup> R.G. Gilbert, K. Luther, J. Troe, „Theory of Unimolecular Reactions in the Fall-Off Range", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87 (1983) 169-177
- <sup>30</sup> R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, „Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics", Sandia National Laboratories Report SAND 89-8009 (1989)
- <sup>31</sup> A.E. Lutz, R.J. Kee, J.A. Miller, „SENKIN: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis", Sandia National Laboratories Report SAND 87-8248 (1987)
- <sup>32</sup> T. Lang, „Reaktionskinetik von Kohlenwasserstoffen in Wasserstoffplasmen", Dissertation, Technische Universität Wien (1993)
- <sup>33</sup> A. von Engel, „Electric Plasmas: Their Nature and Uses", International Publication Service Taylor & Francis Inc. New York (1983)
- <sup>34</sup> C.G. Schwärzler, „Analytik und Modellierung der Gasphase bei der plasmaunterstützten Diamantsynthese", Dissertation, Technische Universität Wien (1997)
- <sup>35</sup> E.Meeks, R.J. Kee, D.S. Dandy, M.E. Coltrin, *Combustion and Flame* 92 (1993) 144
- <sup>36</sup> C. Wolden, K.K. Gleason, J.B. Howard, *Combustion and Flame* 96 (1994) 75
- <sup>37</sup> C.G. Schwärzler, O. Schnabl, J. Laimer, H. Störi, *Plasma Chem. Plasma Process.* 16 (1996) 173
- <sup>38</sup> A.M. Dean, J.W. Bozzelli, E.R. Ritter, „CHEMACT: A Computer Code to Estimate Rate Constants for Chemically-Activated Reactions", *Combust. Sci. and Tech.* 80 (1991) 63-85
- <sup>39</sup> J. Falbe, M. Regitz, „Römpp Chemie Lexikon", Georg Thieme Verlag Stuttgart, 9. Auflage (1991)

- 
- <sup>40</sup> W. Putz, „Abscheidung von Diamantschichten im Hochfrequenzplasma“, Diplomarbeit, Technische Universität Wien (1989)
- <sup>41</sup> J. Laimer, W. Putz, H. Störi, P. Janz, Proc. Int. Symp. Fine Ceramics Arita (1990) 194
- <sup>42</sup> L. Störi, „Plasmachemical reactions of methane and acetylene during diamond deposition“, Dissertation, Technische Universität Wien (1993)
- <sup>43</sup> D. Metzler, „Spektroskopische Temperaturbestimmung an Wasserstoff-Kohlenwasserstoff-Plasmen“, Diplomarbeit, Technische Universität Wien (1993)
- <sup>44</sup> F. Huber, „Rotationstemperaturen in Wasserstoffplasmen mit Methanzusatz“, Diplomarbeit, Technische Universität Wien (1994)
- <sup>45</sup> O. Schnabl, „Zeitaufgelöste Massenspektrometrie von plasmachemischen Reaktionen“, Diplomarbeit, Technische Universität Wien (1995)
- <sup>46</sup> J. Laimer, O. Schnabl, C.G. Schwärzler and H. Störi, „Time-resolved mass spectrometry in rough vacuum environment“, J. Vac. Sci. Technol. A 14(4) (1996) 2315-2324
- <sup>47</sup> J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, „Molecular Theory of gases and liquids“, John Wiley & Sons, New York, London, 2<sup>nd</sup> edition (1963)
- <sup>48</sup> J.H. Kerspe, „Vakuumtechnik in der industriellen Praxis“, Expert Verlag, 2. Auflage (1993)
- <sup>49</sup> C.G. Schwärzler, „Analytik und Modellierung der Gasphase bei der plasmaunterstützten Diamantsynthese“, Dissertation, Technische Universität Wien (1997)
- <sup>50</sup> O. Schnabl, „Zeitaufgelöste Massenspektrometrie von plasmachemischen Reaktionen“, Diplomarbeit, Technische Universität Wien (1995)
- <sup>51</sup> A.F. Holleberg, E. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, Walter de Gruyter Verlag Berlin, New York, 101. Auflage (1995)
- <sup>52</sup> B.J. Bai, C.J. Chu, D.E. Patterson, R.H. Hauge, J.L. Margrave, „Methyl halides as carbon sources in a hot-filament diamond CVD reactor: A new gas phase growth species“, J. Mat. Res. 88 (1993) 233-236
- <sup>53</sup> 84WAR aus NIST Chemical Kinetics Database 17-2Q98; Gaithersburg (1998)
- <sup>54</sup> 92BAU/COB aus NIST Chemical Kinetics Database 17-2Q98; Gaithersburg (1998)
- <sup>55</sup> M. Frenklach, H. Wang, Phys. Rev. B43(2) (1991) 1520
- <sup>56</sup> J. Laimer, F. Huber, G. Misslinger, H. Störi, „Rotational Temperature Measurements in Hydrogen Discharges“, Vacuum 47 (1996) 183-186
- <sup>57</sup> H. Pauser, „Plasmajet zur Diamantsynthese“, Dissertation, Technische Universität Wien (1996)
- <sup>58</sup> B.J. Bai, C.J. Chu, D.E. Patterson, R.H. Hauge, J.L. Margrave“, J. Mater. Res. 8 (1993) 233

## **Wasserstoff H<sub>2</sub>**

Gebinde: 50l Stahlflasche, Reinheit 5.0 (≥99,999%)

Siedepunkt (bei 1,013bar): -253°C

Eigenschaften:

Leicht brennbares (Zündbereich in Luft: 4,0 bis 75 Vol%), farbloses und geruchloses Gas.

Gesundheitsrisiken:

Ungiftig. Gesundheitsgefahr besteht nur durch Sauerstoffmangel.

## **Methan CH<sub>4</sub>**

Gebinde: 10l Stahlflasche, Reinheit 4.5 (≥99,995%)

Siedepunkt (bei 1,013bar): -161°C

Eigenschaften:

Leicht brennbares (Zündbereich in Luft: 5 bis 15 Vol%), farbloses und geruchloses Gas.

Gesundheitsrisiken:

Methan wirkt sehr schwach betäubend. Gesundheitsgefahr besteht durch Sauerstoffmangel.

## **Azetylen C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>**

Acetylen, Ethin

Gebinde: 10l Stahlflasche in Azeton gelöst, Reinheit 2.6 (≥99,6%)

Siedepunkt (bei 1,013bar): -84°C, Dampfdruck (bei 20°C): 43,4bar

Eigenschaften:

Leicht brennbares (Zündbereich in Luft: 1,5 bis 82Vol%), farbloses Gas mit Äthergeruch (in Reinstform). Bei Drücken von über 1 bar ist eine spontane Zersetzung möglich. Ein Kontakt mit Kupfer soll vermieden werden.

Gesundheitsrisiken:

Gesundheitsgefahr besteht durch Sauerstoffmangel. Azetylen wirkt leicht narkotisierend und wurde früher unter der Bezeichnung Narcylen zu Narkosen verwendet.

## **Ethen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>**

Ethylen

Gebinde: Kleinstahlflasche, Reinheit 3.5 (≥99,95%)

Siedepunkt (bei 1,013bar): -104°C

Eigenschaften:

Leicht brennbares (Zündbereich in Luft: 2,7 bis 28,6 Vol%), farbloses, schwach süßlich riechendes Gas. Ethen ist ein Pflanzenhormon (Phytohormon), das vielfältige Wirkungen auf den Pflanzenstoffwechsel hat.

Gesundheitsrisiken:

Ethen ist wenig giftig, wirkt aber in hohen Konzentrationen narkotisch und erstickend. Gesundheitsgefahr besteht durch Sauerstoffmangel.

## Ethan $C_2H_6$

Gebinde: Kleinstahlflasche, Reinheit 2.0 ( $\geq 99\%$ )

Siedepunkt (bei 1,013bar):  $-89^\circ C$ , Dampfdruck (bei  $20^\circ C$ ): 37,8bar

Leicht brennbar, Zündbereich in Luft: 3 bis 12,4 Vol%

Eigenschaften:

Leicht brennbares (Zündbereich in Luft: 3 bis 15,5 Vol%), farbloses und geruchloses Gas mit Flüssigphase.

Gesundheitsrisiken:

Ethan wirkt schwach betäubend. Gesundheitsgefahr besteht durch Sauerstoffmangel.

## Chlormethan $CH_3Cl$

Methylchlorid

Gebinde: Kleinstahlflasche, Reinheit 2.8 ( $\geq 99,8\%$ )

Siedepunkt (bei 1,013bar):  $-24^\circ C$ , Dampfdruck (bei  $20^\circ C$ ): 5,0bar

Eigenschaften:

Leicht brennbares (Zündbereich in Luft: 7,1 bis 18,5 Vol%) farbloses, schwach süßlich riechendes Gas mit Flüssigphase.

Gesundheitsrisiken:

Chlormethan wird als mindergiftig eingestuft und wirkt betäubend. Es kann schwere Störungen des Zentralnervensystems sowie mit Verzögerung Leber-, Nieren- und Herzschäden verursachen. Das Einwirken von hohen Dosen führt schnell zum Tod. Das Gas hat nur sehr geringe Geruchs- oder andere Warneigenschaften. Bei Beginn der Geruchswahrnehmung kann eine Gesundheitsschädigung schon eingetreten sein. Chlormethan steht unter begründeten Verdacht karzinogen zu wirken.

MAK-Wert: 50 ppm oder 105 mg/l

## Dichlormethan $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Methylenchlorid

Flüssigkeit unter Normalbedingungen, Reinheit: puriss. ( $\geq 99,9\%$ )

Siedepunkt (bei 1,013bar):  $40,7^\circ\text{C}$

Eigenschaften:

Nicht brennbare, farblose Flüssigkeit mit chloroformartigen Geruch. Dichlormethan wird als Lösungs- und Extraktionsmittel in der Lebensmittel-, Textil-, Leder-, Metall- und Kunststoffindustrie eingesetzt.

Gesundheitsrisiken:

Dichlormethan wird als mindergiftig eingestuft. Die Dämpfe reizen die Augen. Fortgesetztes Einatmen der Dämpfe führt zu Rausch und Bewusstlosigkeit. Bei starker Erhitzung kann Zersetzung unter Bildung giftiger Phosgen- und Chlorwasserstoffgase eintreten. Eine Vergiftung führt zu Kopfschmerzen, Schwindel, Rausch und Narkose. Dichlormethan steht unter Verdacht karzinogen zu wirken. Die tödliche Dosis liegt bei etwa 18 ml.

MAK-Wert: 100 ppm oder  $360 \text{ mg/m}^3$

## **Chloroform CHCl<sub>3</sub>**

Trichlormethan

Flüssigkeit unter Normalbedingungen, Reinheit: purum ( $\geq 99,5\%$ )

Siedepunkt (bei 1,013bar): 61,7°C

Eigenschaften:

Nicht brennbare, farblose Flüssigkeit mit süßlichem Geruch. Chloroform wird als Lösungsmittel für Öle, Harze und Kautschuk in der Technik eingesetzt. Die Anwendung als Narkosemittel und als Pflanzenschutzmittel ist seit 1977 verboten.

Gesundheitsrisiken:

Chloroform wird als mindergiftig eingestuft. Es wirkt bei Inhalation und bei oraler Aufnahme narkotisch, in größeren Mengen atemlähmend. Bei chronischer Einwirkung ruft Chloroform Leberschäden hervor. Unter dem Einfluss von Licht und Sauerstoff geht Chloroform in Phosgen und HCl über. Chloroform steht unter Verdacht karzinogen zu wirken.

MAK-Wert: 10 ppm

## **Tetrachlormethan CCl<sub>4</sub>**

Tetrachlorkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid

Flüssigkeit unter Normalbedingungen, Reinheit: puriss. (≥99,9%)

Siedepunkt (bei 1,013bar): 76,7°C

Eigenschaften:

Nicht brennbare, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Tetrachlormethan ist bei Raumtemperatur sehr reaktionsträge und wird weder von Basen noch von Säuren angegriffen. Tetrachlormethan zersetzt sich unter Einwirkung von Wärme und Licht, insbesondere bei Anwesenheit von Feuchtigkeit, unter Bildung von Phosgen, weshalb seine Verwendung als Feuerlöschmittel seit 1964 verboten ist. Wegen seiner Toxizität darf seit 1981 Tetrachlormethan nicht mehr als Entfettungs-, Reinigungs-, Lösungs- und Verdünnungsmittel verwendet werden. Eine weitere Gefahr im Umgang mit Tetrachlormethan besteht in seiner starken Reaktionsfähigkeit mit Alkali- und Leichtmetallen (z.B. Al, Mg).

Gesundheitsrisiken:

Tetrachlormethan ist giftig. Es ist ein ausgeprägtes Zellgift mit der Hauptwirkung auf Leber und Nieren, seine Dämpfe wirken narkotisch. Das Einatmen von Dämpfen bewirkt zunächst Kopfschmerzen, Übelkeit, Schwindel und kann zu schweren Schäden des Zentralnervensystems mit Taubheit, Herabsetzung der Sehschärfe und dgl. führen. Bei länger andauernder Exposition und gelegentlich auch schon nach einmaliger, kurz andauernder Einwirkung ruft Tetrachlormethan schwere Leber- und Nierenschäden hervor. Auf die Haut wirkt Tetrachlormethan stark entfettend, wodurch die Haut trocken und rissig wird. Tetrachlormethan steht unter Verdacht karzinogen zu wirken.

MAK-Wert: 10 ppm oder 65 mg/m<sup>3</sup>

## **Chlorethen $C_2H_3Cl$**

Chlorethylen, Vinylchlorid, VC, Vinylchloridmonomer, VCM

Gebinde: Kleinstahlflasche, Reinheit 3.7 ( $\geq 99,97\%$ )

Siedepunkt (bei 1,013bar):  $-13,7^\circ C$ , Dampfdruck (bei  $20^\circ C$ ): 3,37bar

Eigenschaften:

Leicht brennbares (Zündbereich in Luft: 3,8 bis 31 Vol%) farbloses, in hohen Konzentrationen angenehm süß riechendes Gas mit Flüssigphase. Polymerisiert in Luft oder Sonnenlicht. Chlorethen wird zur Herstellung von Polyvinylchlorid (PVC) verwendet.

Gesundheitsrisiken:

Chlorethen ist giftig. Lange Zeit galt Chlorethen als relativ wenig giftig mit lediglich leicht anästhetischer Wirkung und Reizung der Augen. Die akute Toxizität ist gering. Bei zu lang andauernder Exposition entsteht eine charakteristische Schädigung der Leber mit Speiseröhren und Magenfundusvarizen, Milzvergrößerung, Thrombozytopenie sowie Schädigung der arteriellen Handdurchblutung, des Handskeletts und der Haut. Chlorethen ist karzinogen und kann zu Leberkrebs führen.

MAK-Wert:  $5\text{mg}/\text{m}^3$

## **Chlorethan C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl**

Ethylchlorid, Chlorethyl

Gebinde: Kleinstahlflasche, Reinheit 2.8 (≥99,8%)

Siedepunkt (bei 1,013bar): 12,3°C, Dampfdruck (bei 20°C): 1,33bar

Eigenschaften:

Leicht brennbares (Zündbereich in Luft: 3,6 bis 14,8 Vol%) farbloses, schwach süßlich riechendes Gas oder Flüssigkeit. Chlorethan wird in der Medizin als Lokalanästhetikum verwendet. Als feiner Strahl auf die Haut gesprüht, entzieht es dieser durch Verdunstung Wärme, wodurch die betreffende Hautpartie empfindungslos („vereist“) wird.

Gesundheitsrisiken:

Chlorethan wird als mindergiftig eingestuft und wirkt narkotisierend. Bereits bei einem Anteil von 4% Chlorethan in der Atemluft tritt tiefe Betäubung ein.

MAK-Wert: 1000 ppm

## **Chlorwasserstoff HC1**

Hydrogenchlorid, Salzsäuregas

Gebinde: Kleinstahlflasche, Reinheit 2.8 (≥99,8%)

Siedepunkt (bei 1,013bar): -85,1°C, Dampfdruck (bei 20°C): 43,0bar

Eigenschaften:

Nicht brennbares, farbloses, stechend riechendes Gas mit Flüssigphase. Chlorwasserstoff bildet in feuchter Luft weiße Dämpfe aus feinen Salzsäuretröpfchen und ist bei Feuchtigkeit sehr korrosiv und stark ätzend.

Gesundheitsrisiken:

Chlorwasserstoff ist stark ätzend, greift Augen und Schleimhäute an und kann Lungenschäden verursachen. Aufgrund der sehr guten Geruchswarnung gehören tödliche Vergiftungen zu den Seltenheiten. Es kommt höchstens zu einer akuten Bronchitis, die nach einigen Tagen wieder abklingt.

MAK-Wert: 7 mg/m<sup>3</sup>

## **Kohlendioxid CO<sub>2</sub>**

Gebinde: 10l Stahlflasche, Reinheit 4.5 ( $\geq 99,995\%$ )

Sublimationstemperatur (bei 1,013bar):  $-78,5^{\circ}\text{C}$

Eigenschaften:

Nicht brennbares, farb- und geruchloses Gas mit Flüssigphase

Gesundheitsrisiken:

Gesundheitsgefahr besteht durch Sauerstoffmangel. Eine erhöhte Konzentration in der Atemluft führt zu einer Atemfrequenzsteigerung von ca. 5%.

MAK-Wert:  $9000 \text{ mg/m}^3$

## **Helium He**

Gebinde: 50l Stahlflasche, Reinheit 6.0 ( $\geq 99,9999\%$ )

Helium wurde als Sondengas in den Experimenten verwendet.

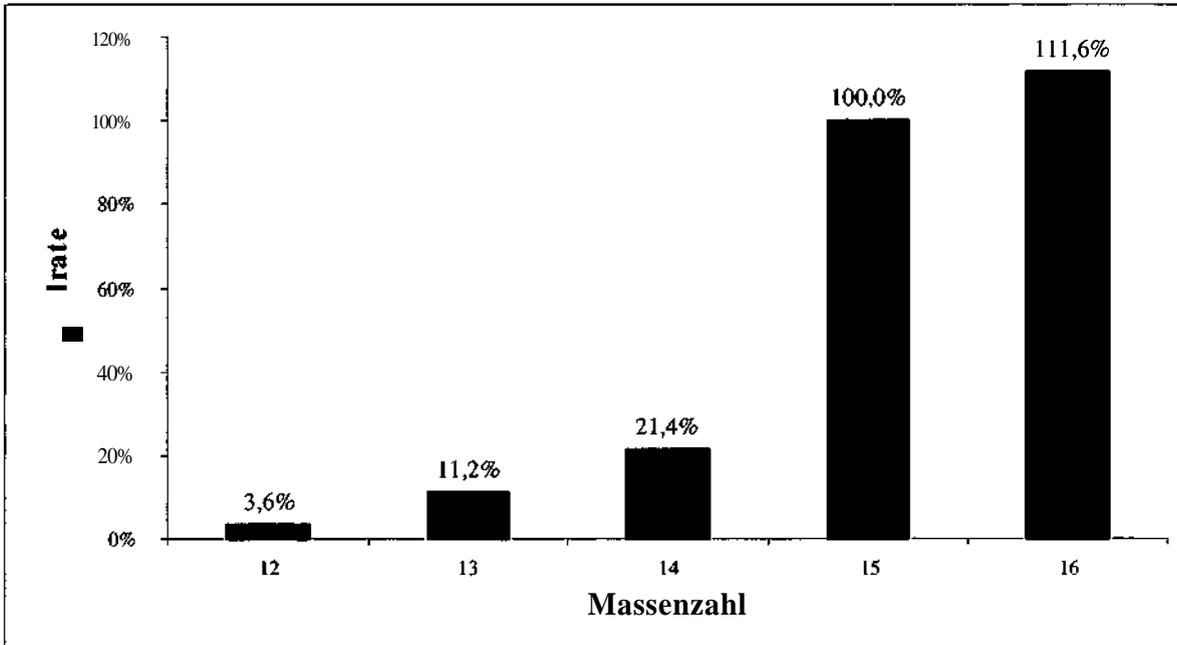
Eigenschaften:

Farb- und geruchloses Gas. Helium ist chemisch inert, es sind keine Heliumverbindungen bekannt.

Gesundheitsrisiken:

Gesundheitsgefahr besteht durch Sauerstoffmangel.

### Methan CH<sub>4</sub>



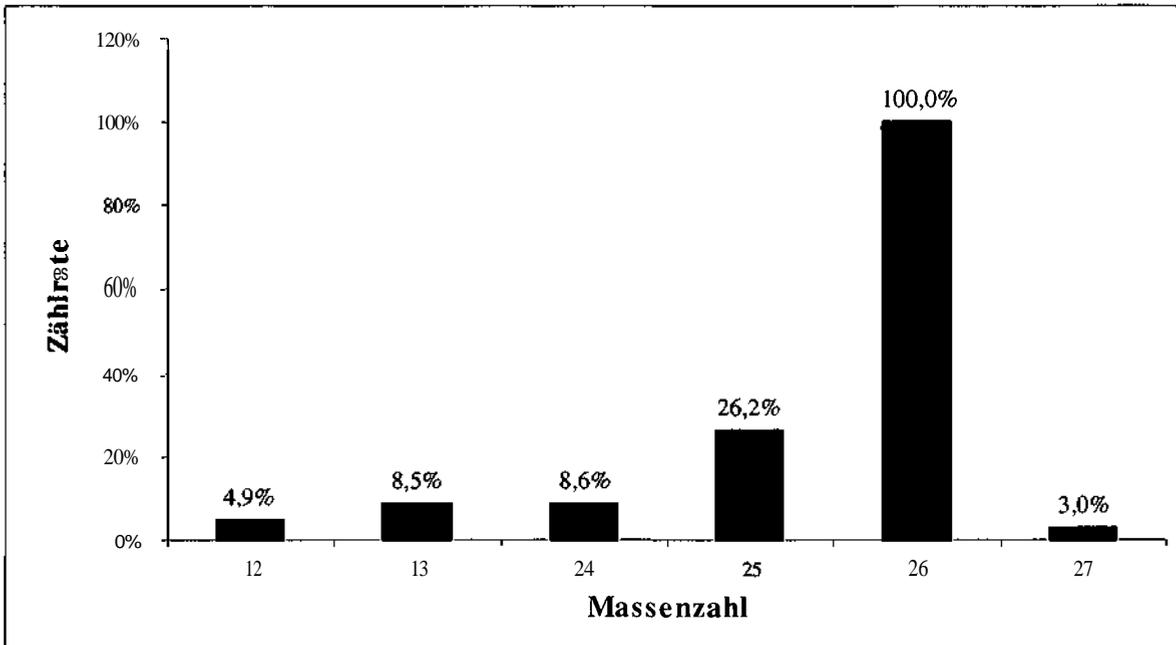
Bruchstückmuster von CH<sub>4</sub> bezogen auf Massenzahl 15

Massenzahl	Zählrate [cts/s]	Zählrate [%]	Rel. Empfindlichkeit
15	942400	100,00	1,5746
26			
27			
28			
30			
44			

Zählrate und Empfindlichkeit von CH<sub>4</sub>. Die relative Empfindlichkeit bezieht sich auf Kohlendioxid (Bruchstück bei MZ 44)

Empfindlichkeit von CH<sub>4</sub> (MZ 15) zu CO<sub>2</sub> (MZ 44): 157,46 %

### Azetylen C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>



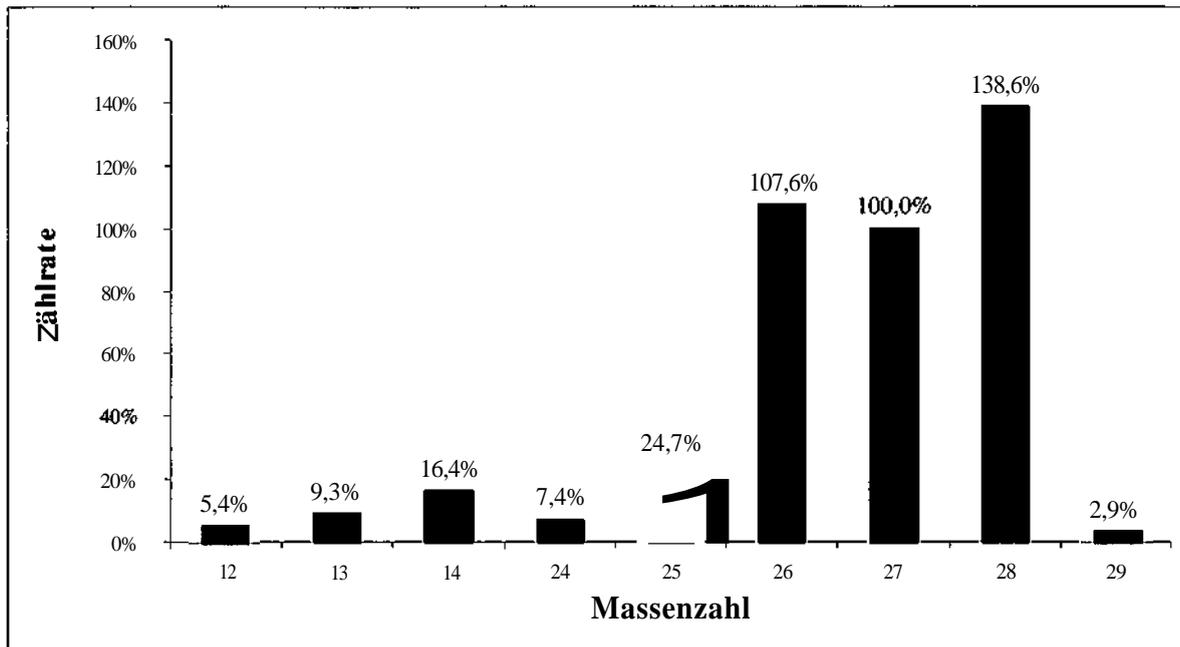
Bruchstückmuster von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bezogen auf Massenzahl 26

Massenzahl	Zählrate [cts/s]	Zählrate [%]	Rel. Empfindlichkeit
15			
26	990700	100,00	2,2886
27	29800	3,01	0,0688
28			
30			
44			

Zählrate und Empfindlichkeit von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Die relative Empfindlichkeit bezieht sich auf Kohlendioxid (Bruchstück bei MZ 44)

Empfindlichkeit von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (MZ 26) zu CO<sub>2</sub> (MZ 44): 228,9 %

### Ethen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>



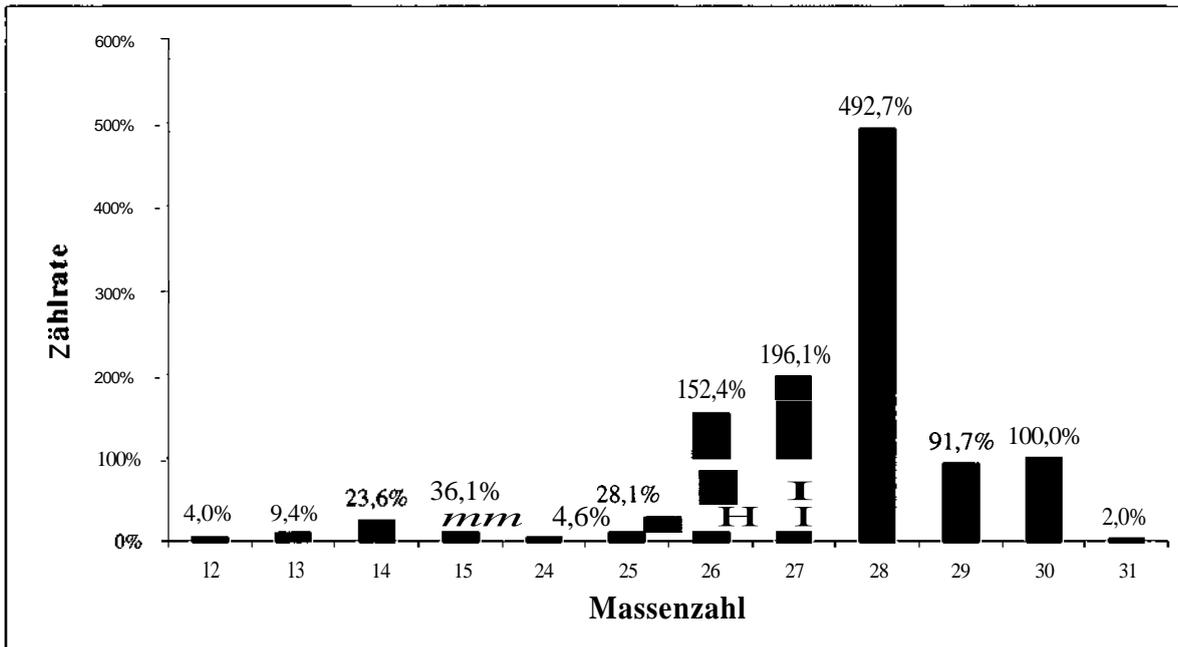
Bruchstückmuster von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bezogen auf Massenzahl 27

Massenzahl	Zählrate [cts/s]	Zählrate [%]	Rel. Empfindlichkeit
15			
26	784600	107,55	0,9936
27	729500	100,00	0,9344
28	1011200	138,62	1,3140
30			
44			

Zählrate und Empfindlichkeit von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Die relative Empfindlichkeit bezieht sich auf Kohlendioxid (Bruchstück bei MZ 44)

Empfindlichkeit von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (MZ 27) zu CO<sub>2</sub> (MZ 44): 93,44 %

### Ethan C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>



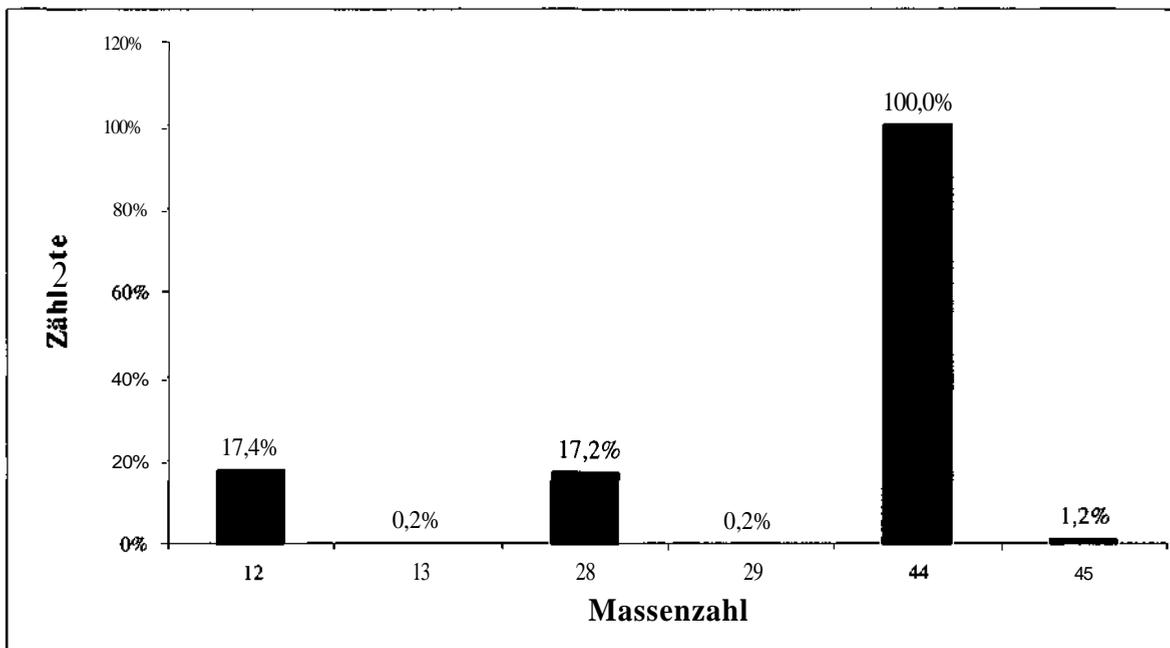
Bruchstückmuster von C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bezogen auf Massenzahl 30

Massenzahl	Zählrate [cts/s]	Zählrate [%]	Rel. Empfindlichkeit
15	114200	36,14	0,1516
26	481600	152,43	0,6264
27	619600	196,11	0,8175
28	1556700	492,70	2,100
30	315950	100,00	0,4323
44			

Zählrate und Empfindlichkeit von C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Die relative Empfindlichkeit bezieht sich auf Kohlendioxid (Bruchstück bei MZ 44)

Empfindlichkeit von C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (MZ 30) zu CO<sub>2</sub> (MZ 44): 43,23 %

## Kohlendioxid CO<sub>2</sub>

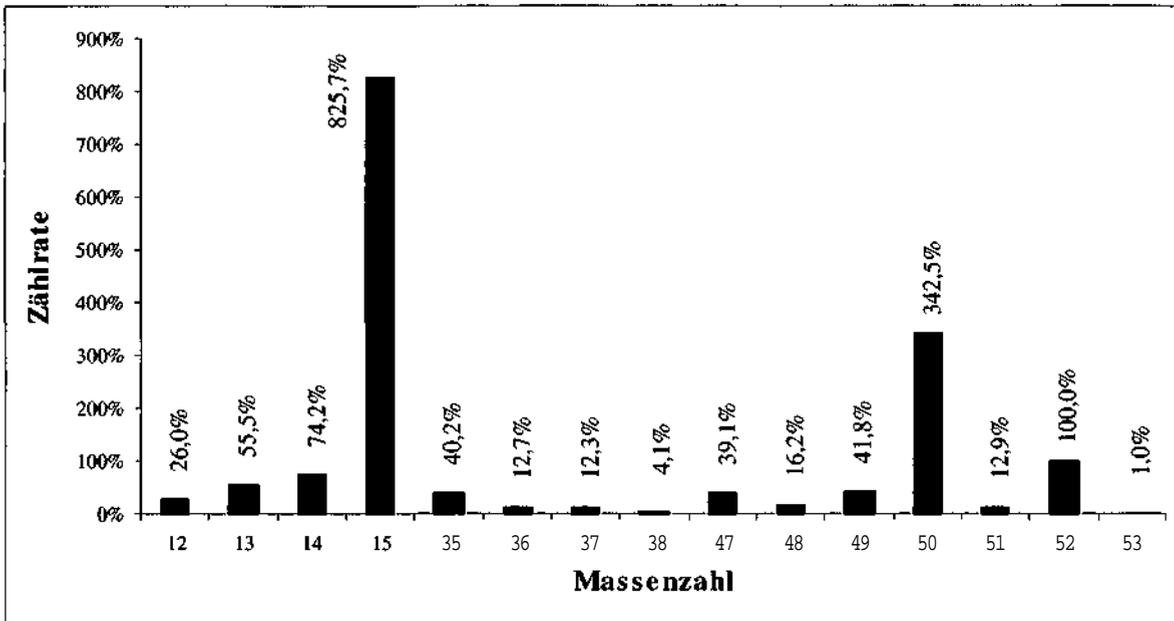


Bruchstückmuster von CO<sub>2</sub> bezogen auf Massenzahl 44

Massenzahl	Zählrate [cts/s]	Zählrate [%]	Rel. Empfindlichkeit
15			
26			
27			
28	114200	17,19	0,1719
30			
44	664500	100,00	1

Zählrate und Empfindlichkeit von CO<sub>2</sub>. Die relative Empfindlichkeit bezieht sich auf den Wert bei MZ 44

### Chlormethan CH<sub>3</sub>Cl



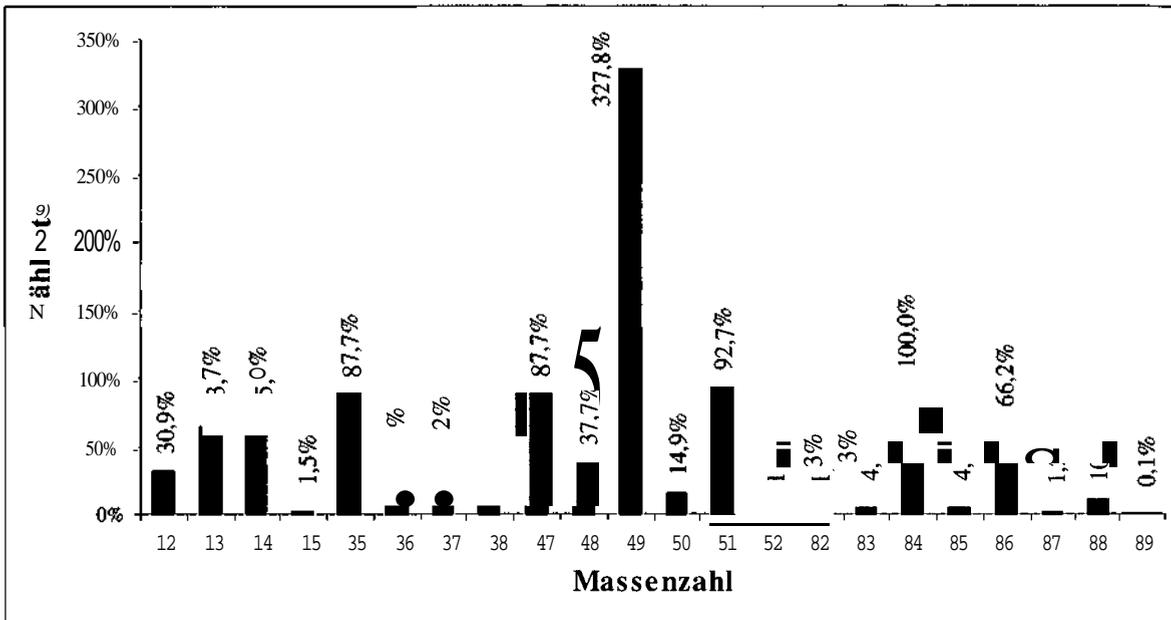
Bruchstückmuster von CH<sub>3</sub>Cl bezogen auf Massenzahl 52

Massenzahl	Zählrate [cts/s]	Zählrate [%]	Rel. Empfindlichkeit
15	559000	825,70	1,1873192
26			
27			
30			
52	67700	100,00	0,1437952
62			
66			
84			
96			
117			
118			

Zählrate und Empfindlichkeit von CH<sub>3</sub>Cl. Die relative Empfindlichkeit bezieht sich auf Methan (Bruchstück bei MZ 15)

Empfindlichkeit von CH<sub>3</sub>Cl (MZ 52) zu CH<sub>4</sub> (MZ 15): 14,37 %

## Dichlormethan CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



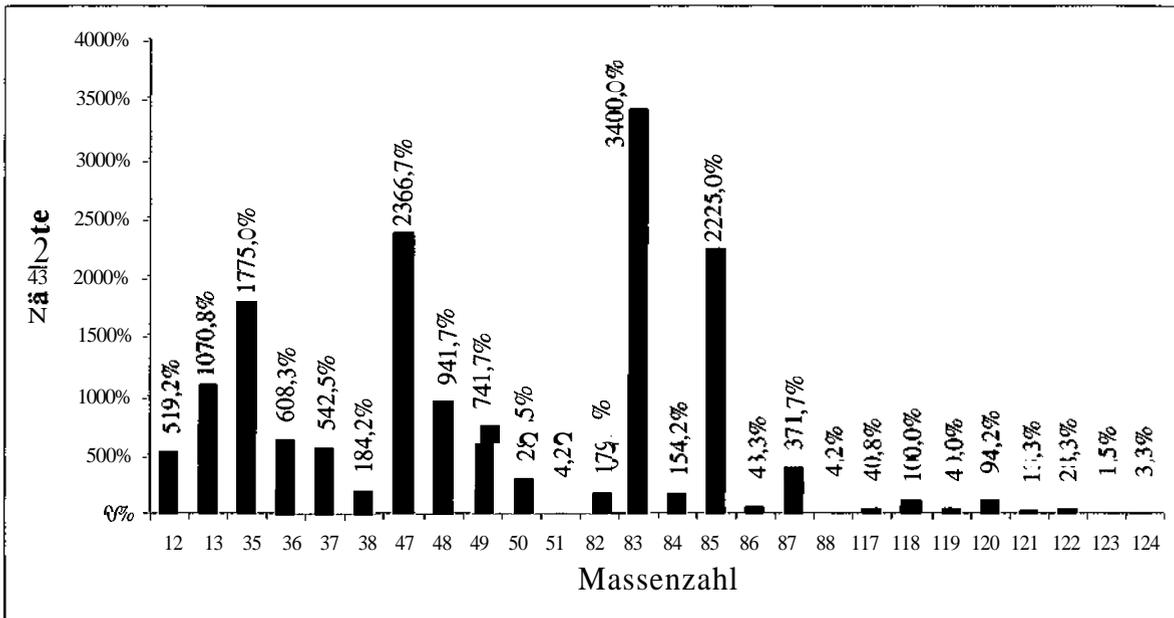
Bruchstückmuster von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bezogen auf Massenzahl 84

Massenzahl	Zählrate [cts/s]	Zählrate [%]	Rel. Empfindlichkeit
15	4600	1,52	0,0029949
26			
27			
30			
52	3000	0,99	0,0019532
62			
66			
84	302000	100,00	0,1966213
96			
117			
118			

Zählrate und Empfindlichkeit von CH<sub>3</sub>Cl. Die relative Empfindlichkeit bezieht sich auf Methan (Bruchstück bei MZ 15)

Empfindlichkeit von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (MZ 84) zu CH<sub>4</sub> (MZ 15): 19,66 %

### Chloroform $\text{CHCl}_3$



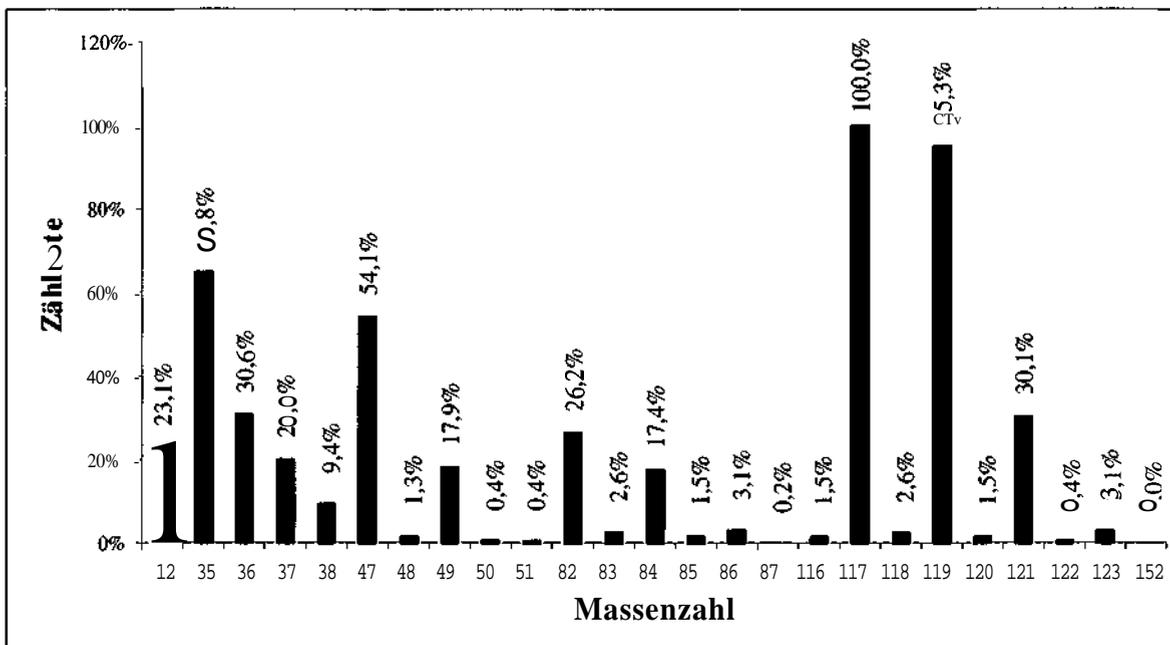
Bruchstückmuster von  $\text{CHCl}_3$  bezogen auf Massenzahl 118

Massenzahl	Zählrate [cts/s]	Zählrate [%]	Rel. Empfindlichkeit
15			
26			
27			
30			
52			
62			
66			
84	18500	154,17	0,0269045
96			
117	4900	40,83	0,0071261
118	12000	100,00	0,0174516

Zählrate und Empfindlichkeit von  $\text{CHCl}_3$ . Die relative Empfindlichkeit bezieht sich auf Methan (Bruchstück bei MZ 15)

Empfindlichkeit von  $\text{CHCl}_3$  (MZ 118) zu  $\text{CH}_4$  (MZ 15): 1,75 %

### Tetrachlormethan CCl<sub>4</sub>



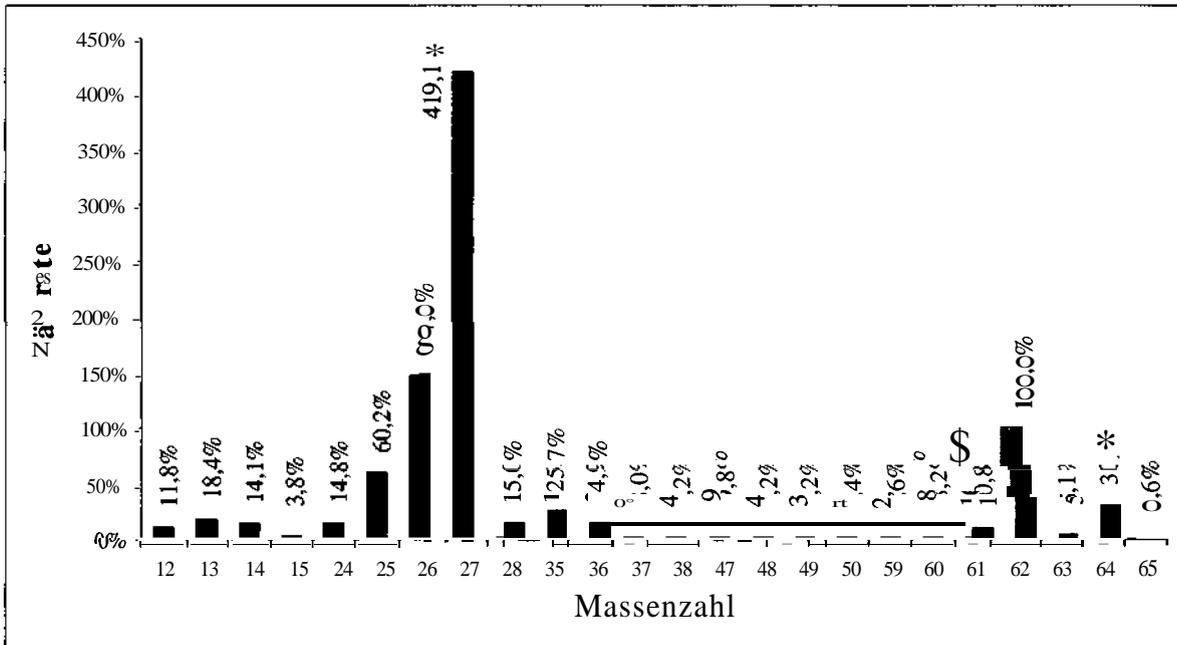
Bruchstückmuster von CCl<sub>4</sub> bezogen auf Massenzahl 117

Massenzahl	Zählrate [cts/s]	Zählrate [%]	Rel. Empfindlichkeit
15			
26			
27			
30			
52			
62			
66			
84	67000	17,36	0,1082461
96			
117	386000	100,00	0,6236267
118	10000	2,59	0,0161561

Zählrate und Empfindlichkeit von CCl<sub>4</sub>. Die relative Empfindlichkeit bezieht sich auf Methan (Bruchstück bei MZ 15)

Empfindlichkeit von CCl<sub>4</sub> (MZ 117) zu CH<sub>4</sub> (MZ 15): 62,36 %

### Chlorethen C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl



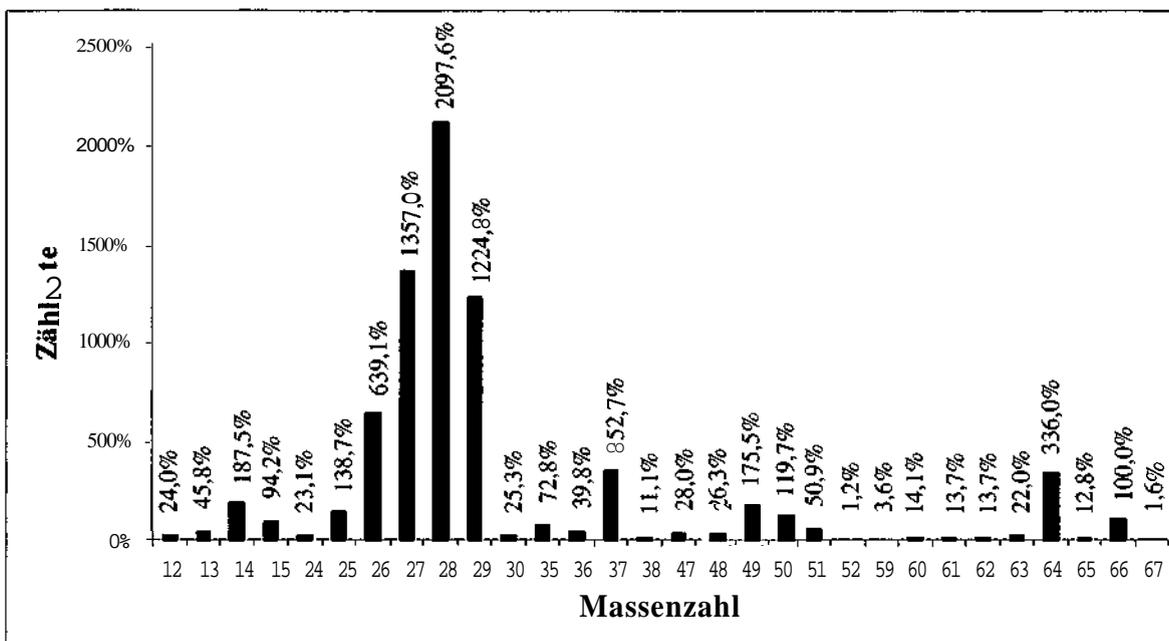
Bruchstückmuster von C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl bezogen auf Massenzahl 62

Massenzahl	Zählrate [cts/s]	Zählrate [%]	Rel. Empfindlichkeit
15	8100	3,78	0,0107585
26	315200	147,01	0,4186527
27	898500	419,08	1,1933994
30			
52			
62	214400	100,00	0,2847689
66			
84			
96			
117			
118			

Zählrate und Empfindlichkeit von C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl . Die relative Empfindlichkeit bezieht sich auf Methan (Bruchstück bei MZ 15)

Empfindlichkeit von C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl (MZ 62) zu CH<sub>4</sub> (MZ 15): 28,47 %

## Chlorethan C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl



Bruchstückmuster von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl bezogen auf Massenzahl 66

Massenzahl	Zählrate [cts/s]	Zählrate [%]	Rel. Empfindlichkeit
15	22000	94,18	0,0324612
26	149300	639,13	0,2202936
27	317000	1357,02	0,4677365
30	5900	25,26	0,0087055
52	290	1,24	0,0004279
62	3190	13,66	0,0047069
66	23360	100,00	0,0344679
84	0		
96	0		
117	0		
118	0		

Zählrate und Empfindlichkeit von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl . Die relative Empfindlichkeit bezieht sich auf Methan (Bruchstück bei MZ 15)

Empfindlichkeit von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl (MZ 66) zu CH<sub>4</sub> (MZ 15): 3,45 %

# Anhang C

## Reaktionsmechanismus im **C-H-Cl-System**

	Reaktion	A	$\beta$	E	Bmkg., Lit.
R 1	$H_2 \Rightarrow H+H$	variabel			H-Erzeugung
R 2	$H \Rightarrow 0,5H_2$	1,00E+03	0	0	Wandrekomb.
R 3	$H+H+M \rightleftharpoons H_2+M$	1,00E+18	-1	0	a, [1]
R 4	$H+H+H_2 \rightleftharpoons H_2+H_2$	9,00E+16	-0,6	0	[1]
R 5	$H+CH_2(+M) \rightleftharpoons CH_3(+M)$	2,50E+16	-0,8	0	b, [1]
	Low pressure limit:	3,20E+27	-3,14	1230	
	Troe centering:	/ 6,800E-01 / 7,800E+01 / 1,995E+03 / 5,590E+03 /			
R 6	$H+CH_2(S) \rightleftharpoons H_2+CH$	3,00E+13	0	0	[1]
R 7	$H_2+CH \rightleftharpoons H+CH_2$	1,11E+08	1,8	1670	[1]
R 8	$H+CH_3(+M) \rightleftharpoons CH_4(+M)$	1,27E+16	-0,6	383	b, [1]
	Low pressure limit:	2,48E+33	-4,76	2440	
	Troe centering:	/ 7,830E-01 / 7,400E+01 / 2,941E+03 / 6,964E+03 /			
R 9	$H_2+CH_2 \rightleftharpoons H+CH_3$	5,00E+05	2	7230	[1]
R 10	$H_2+CH_2(S) \rightleftharpoons H+CH_3$	7,00E+13	0	0	[1]
R 11	$H+CH_4 \rightleftharpoons H_2+CH_3$	6,60E+08	1,6	10840	[1]
R 12	$H+C_2H(+M) \rightleftharpoons C_2H_2(+M)$	1,00E+17	-1	0	b, [1]
	Low pressure limit:	3,75E+33	-4,8	1900	
	Troe centering:	/ 6,464E-01 / 1,320E+02 / 1,315E+03 / 5,566E+03 /			
R 13	$H_2+C_2H \rightleftharpoons H+C_2H_2$	4,07E+05	2,4	200	[1]
R 14	$H+C_2H_2(+M) \rightleftharpoons C_2H_3(+M)$	5,60E+12	0	2400	b, [1]
	Low pressure limit:	3,80E+40	-7,27	7220	
	Troe centering:	/ 7,507E-01 / 9,850E+01 / 1,302E+03 / 4,167E+03 /			
R 15	$H+C_2H_3(+M) \rightleftharpoons C_2H_4(+M)$	6,08E+12	0,3	280	b, [1]
	Low pressure limit:	1,40E+30	-3,86	3320	
	Troe centering:	/ 7,820E-01 / 2,075E+02 / 2,663E+03 / 6,095E+03 /			
R 16	$CH+CH_3 \rightleftharpoons H+C_2H_3$	3,00E+13	0	0	[1]
R 17	$H+C_2H_3 \rightleftharpoons H_2+C_2H_2$	3,00E+13	0	0	[1]
R 18	$H+C_2H_4(+M) \rightleftharpoons C_2H_5(+M)$	1,08E+12	0,5	1820	b, [1]
	Low pressure limit:	1,20E+42	-7,62	6970	
	Troe centering:	/ 9,753E-01 / 2,100E+02 / 9,840E+02 / 4,374E+03 /			
R 19	$H+C_2H_4 \rightleftharpoons H_2+C_2H_3$	1,33E+06	2,5	12240	[1]
R 20	$CH_2+CH_3 \rightleftharpoons H+C_2H_4$	4,00E+13	0	0	[1]
R 21	$CH_2(S)+CH_3 \rightleftharpoons H+C_2H_4$	1,20E+13	0	-570	[1]
R 22	$CH+CH_4 \rightleftharpoons H+C_2H_4$	6,00E+13	0	0	[1]
R 23	$H+C_2H_5(+M) \rightleftharpoons C_2H_6(+M)$	5,21E+17	-1	1580	b, [1]
	Low pressure limit:	1,99E+41	-7,08	6685	
	Troe centering:	/ 8,422E-01 / 1,250E+02 / 2,219E+03 / 6,882E+03 /			
R 24	$H+C_2H_5 \rightleftharpoons H_2+C_2H_4$	2,00E+12	0	0	[1]
R 25	$CH_3+CH_3 \rightleftharpoons H+C_2H_5$	4,99E+12	0,1	10600	[1]
R 26	$H+C_2H_6 \rightleftharpoons H_2+C_2H_5$	1,15E+08	1,9	7530	[1]

Reaktion	A	$\beta$	E	Bmkg., Lit.	
R 27	$\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	2,46E+06	2	8270	[1]
R 28	$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	1,60E+13	0	-570	[1]
R 29	$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	4,00E+13	0	-550	[1]
R 30	$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{M}$	1,00E+13	0	0	[6]
R 31	$\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$	1,81E+13	0	0	[4]
R 32	$\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	1,81E+13	0	0	[4]
R 33	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$	2,12E+16	-1	620	b, [1]
	Low pressure limit:	1,77E+50	-9,67	6220	
	Troe centering: / 5,325E-01 / 1,510E+02 / 1,038E+03 / 4,970E+03 /				
R 34	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}$	1,81E+11	0	17289	[4]
R 35	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$	3,92E+11	0	0	[4]
R 36	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3$	2,27E+05	2	9200	[1]
R 37	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	1,95E+13	-0,5	0	[4]
R 38	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	6,14E+06	1,7	10450	[1]
R 39	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6$	2,71E+11	0	23449	[4]
R 40	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	9,64E+11	0	0	[4]
R 41	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$	6,32E+02	3,1	18010	[4]
R 42	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	4,82E+14	0	71539	[4]
R 43	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	1,39E+12	0	0	[4]
R 44	$\text{HCl} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{Cl} + \text{M}$	4,40E+13	0	81753	[3]
R 45	$\text{H} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Cl}$	1,69E+13	0	4137	[3]
R 46	$\text{H} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{HCl}$	8,59E+13	0	1172	[3]
R 47	$\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{M}$	2,51E+14	0	-1800	[3]
R 48	$\text{H} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CH}_3$	9,55E+13	0	7620	[2]
R 49	$\text{H}_2 + \text{CH}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CH}_3\text{Cl}$	3,20E+12	0	13060	[7]
R 50	$\text{H} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CH}_2\text{Cl}$	1,07E+13	0	6100	[2]
R 51	$\text{H}_2 + \text{CHCl}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{CH}_2\text{Cl}_2$	4,30E+12	0	15300	[7]
R 52	$\text{H} + \text{CHCl}_3 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CHCl}_2$	3,60E+12	0	6200	[5]
R 53	$\text{H}_2 + \text{CCl}_3 \rightleftharpoons \text{H} + \text{CHCl}_3$	5,01E+12	0	14300	[3]
R 54	$\text{H} + \text{CCl}_4 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CCl}_3$	1,20E+12	0	5000	[5]
R 55	$\text{H} + \text{CH}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CH}_3$	6,95E+15	-0,6	810	[7]
R 56	$\text{H} + \text{CHCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl}$	1,25E+14	0	570	[9]
R 57	$\text{H} + \text{CCl}_3 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CHCl}_2$	1,00E+14	0	400	estimated
R 58	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{CH}_3$	1,00E+14	0	25000	[2]
R 59	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CH}_2\text{Cl}$	3,16E+13	0	3300	[2]
R 60	$\text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CHCl}_2$	2,51E+13	0	3100	[2]
R 61	$\text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{CH}_2\text{Cl}$	1,00E+14	0	21400	[2]
R 62	$\text{Cl} + \text{CHCl}_3 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CCl}_3$	1,58E+13	0	3300	[2]
R 63	$\text{Cl} + \text{CHCl}_3 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{CHCl}_2$	1,00E+14	0	21000	[2]
R 64	$\text{Cl}_2 + \text{CCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CCl}_3$	5,01E+12	0	3000	[10]

Reaktion	A	$\beta$	E	Bmkg., Lit.	
R 65	$\text{Cl} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CH}_2$	2,20E+13	0	8245	[3]
R 66	$\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CH}_3$	3,09E+13	0	3600	[2]
R 67	$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}$	1,58E+14	0	16901	[3]
R 68	$\text{H} + \text{CH}_2\text{CCl} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_3$	1,02E+14	0	76,2	[11]
R 69	$\text{H} + \text{CH}_2\text{CHCl} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4$	1,55E+13	0	5840	[7]
R 70	$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_3$	1,97E+13	0	2660	[3]
R 71	$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_4$	8,30E+13	0	3749	[3]
R 72	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5$	9,27E+19	-2,1	10130	[7]
R 73	$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5$	5,43E+13	0	264	[3]
R 74	$\text{H} + \text{HCCCl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}$	2,00E+13	0	2100	[10]
R 75	$\text{H} + \text{CH}_2\text{CCl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_2$	8,34E+11	0	-2120	[11]
R 76	$\text{H} + \text{CH}_2\text{CHCl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_3$	1,20E+12	0	15000	[6]
R 77	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_4$	3,50E+28	-4,5	9180	[9]
R 78	$\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5$	1,00E+14	0	7900	[9]
R 79	$\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CHCl}$	3,16E+13	0	8795	[3]
R 80	$\text{H} + \text{CH}_2\text{CHCl} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CHClCH}$	5,01E+13	0	15009	[3]
R 81	$\text{H} + \text{CH}_2\text{CCl}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CH}_2\text{CCl}$	1,20E+13	0	5500	[5]
R 82	$\text{H} + \text{CH}_2\text{CCl}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CCl}_2\text{CH}$	1,58E+13	0	6000	[5]
R 83	$\text{H} + \text{CH}_2\text{CCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CH}_2\text{CHCl}$	7,21E+12	0	7510	[7]
R 84	$\text{H} + \text{CHClCHCl} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CH}_2\text{CHCl}$	3,44E+13	0	5890	[7]
R 85	$\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CHCl} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CHClCHCl}$	1,00E+13	0	0	[10]
R 86	$\text{H} + \text{CCl}_2\text{CHCl} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CH}_2\text{CCl}_2$	1,45E+13	0	5830	[7]
R 87	$\text{H} + \text{CCl}_2\text{CHCl} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CHClCHCl}$	7,37E+12	0	9220	[7]
R 88	$\text{H} + \text{CCl}_2\text{CHCl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CHClCCl}$	3,60E+12	0	9200	[5]
R 89	$\text{H} + \text{C}_2\text{Cl}_4 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{C}_2\text{Cl}_3$	1,20E+12	0	15000	[5]
R 90	$\text{H} + \text{C}_2\text{Cl}_4 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CCl}_2\text{CHCl}$	1,40E+13	0	9200	[5]
R 91	$\text{H} + \text{HCCCl} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_2$	2,00E+13	0	2100	[11]
R 92	$\text{H} + \text{ClCCCCl} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{HCCCl}$	2,00E+13	0	2100	estimated
R 93	$\text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	7,59E+12	0	-302	[3]
R 94	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CH}_2\text{ClCH}_2$	5,24E+12	0	0	[3]
R 95	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CH}_3\text{CHCl}$	3,61E+12	0	0	[3]
R 96	$\text{CH}_3 + \text{CHCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CH}_3\text{CHCl}$	2,74E+25	-3,5	12810	[7]
R 97	$\text{Cl} + \text{CH}_2\text{CHCl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CHClCH}$	5,00E+13	0	8500	[9]
R 98	$\text{HCl} + \text{CH}_2\text{CCl} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CH}_2\text{CHCl}$	1,32E+11	0	0	[3]
R 99	$\text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CH}_2\text{CHCl}$	5,25E+12	0	-479	[3]
R 100	$\text{Cl} + \text{CH}_2\text{CCl}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CCl}_2\text{CH}$	2,00E+13	0	8500	[9]
R 101	$\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CH}_2\text{CCl}_2$	8,01E+12	0	0	[5]
R 102	$\text{Cl} + \text{CHClCHCl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CHClCCl}$	5,00E+13	0	8500	[9]
R 103	$\text{Cl} + \text{CCl}_2\text{CHCl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{C}_2\text{Cl}_3$	1,70E+13	0	7500	[9]
R 104	$\text{CHCl}_2 + \text{CCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CCl}_2\text{CHCl}$	3,16E+12	0	0	[5]

	Reaktion	A	$\beta$	E	Bmkg., Lit.
R 105	$\text{CCl}_3 + \text{CCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{C}_2\text{Cl}_4$	6,31E+12	0	0	[5]
R 106	$\text{Cl} + \text{CHClCCl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{ClCCCl}$	7,24E+15	-1	1900	[10]
R 107	$\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{C}_2\text{Cl}_3$	1,09E+14	0	10400	[5]
R 108	$\text{CH}_3 + \text{CHCl}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CH}_2\text{CHCl}$	1,35E+30	-5	11550	[7]
R 109	$\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CH}_2\text{CHCl}$	2,14E+12	0	2540	[11]
R 110	$\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CHCl}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CH}_2\text{CCl}_2$	3,75E+36	-7,2	13620	[7]
R 111	$\text{CH}_3 + \text{CCl}_3 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CH}_2\text{CCl}_2$	1,00E+13	0	0	[10]
R 112	$\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CHCl}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CHClCHCl}$	1,22E+37	-7,2	13640	[7]
R 113	$\text{CHCl}_2 + \text{CHCl}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{Cl}_2\text{CCHCl}$	6,72E+35	-7,1	13210	[7]
R 114	$\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CCl}_3 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CCl}_2\text{CHCl}$	1,00E+13	0	0	[10]
R 115	$\text{CHCl}_2 + \text{CCl}_3 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{C}_2\text{Cl}_4$	6,03E+10	0	700	[5]
R 116	$\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CCl}_3 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{CHClCHCl}$	1,00E+13	0	0	[10]
R 117	$\text{CHCl}_2 + \text{CCl}_3 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{CCl}_2\text{CHCl}$	1,00E+13	0	0	[10]
R 118	$\text{CCl}_3 + \text{CCl}_3 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{Cl}_4$	2,24E+26	-4,4	9000	[10]
R 119	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{Cl} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{Cl}$	3,31E+11	0	9400	[2]
R 120	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl}$	1,40E+11	0	4900	[7]
R 121	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CHCl}_2$	6,76E+10	0	7200	[2]
R 122	$\text{CH}_3 + \text{CCl}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CCl}_3$	1,26E+12	0	9900	[3]
R 123	$\text{CH}_3 + \text{CHCl}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CCl}_3$	1,91E+10	0	5800	[2]
R 124	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CCl}_4 \rightleftharpoons \text{CCl}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	1,66E+12	0	9564	[3]
R 125	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CCl}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CHCl}_3$	1,00E+12	0	14201	[3]
R 126	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CHCl} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{Cl}$	2,67E+11	0	9800	[11]
R 127	$\text{CHCl}_2 + \text{CCl}_2\text{CHCl} \rightleftharpoons \text{CHCl}_3 + \text{CHClCCl}$	2,51E+12	0	5000	[10]
R 128	$\text{H} + \text{CH}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Cl}$	3,15E+27	-4,9	4050	[7]
R 129	$\text{CH}_3\text{Cl} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CH}_3$	1,26E+37	-6,9	90540	[7]
R 130	$\text{H} + \text{CHCl}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{Cl}_2$	4,81E+26	-4,8	3810	[7]
R 131	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl}$	7,41E+40	-8	84240	[7]
R 132	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CHCl}$	1,44E+37	-7,6	86200	[7]
R 133	$\text{H} + \text{CCl}_3 \rightleftharpoons \text{CHCl}_3$	1,00E+26	-4,7	3600	estimated
R 134	$\text{CHCl}_3 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CHCl}_2$	5,70E+12	0	67700	[5]
R 135	$\text{CHCl}_3 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{CCl}_2$	5,20E+12	0	51500	[5]
R 136	$\text{CCl}_4 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CCl}_3$	7,41E+35	-6,5	75400	[10]
R 137	$\text{H} + \text{CCl}_2 \rightleftharpoons \text{CHCl}_2$	1,00E+14	0	0	[5]
R 138	$\text{Cl} + \text{CCl}_2 \rightleftharpoons \text{CCl}_3$	1,58E+13	0	0	[5]
R 139	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	3,27E+40	-8,5	10590	[7]
R 140	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_4$	7,81E+19	-2	60660	[9]
R 141	$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	2,74E+14	0	0	[3]
R 142	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{CH}_2\text{CHCl}$	1,40E+13	0	42099	[3]
R 143	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4$	3,90E+13	0	21698	[3]
R 144	$\text{CH}_3\text{CHCl} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CH}_2\text{CHCl}$	3,50E+13	0	43200	[3]

	Reaktion	A	$\beta$	E	Bmkg., Lit.
R 145	$\text{CH}_2\text{CHCl} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_3$	1,71E+38	-7,1	96370	[7]
R 146	$\text{CH}_2\text{CHCl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_2$	1,62E+28	-4,3	75780	[7]
R 147	$\text{H} + \text{CH}_2\text{CCl} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CHCl}$	1,24E+31	-6,2	4980	[11]
R 148	$\text{CH}_2\text{CCl}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HCCCl}$	3,78E+30	-4,9	77160	[8]
R 149	$\text{CH}_2\text{CCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{CH}_2\text{CCl}$	1,39E+14	0	80600	[5]
R 150	$\text{CHClCHCl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HCCCl}$	1,33E+27	-4	75640	[8]
R 151	$\text{CCl}_2\text{CHCl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{ClCCCl}$	2,70E+13	0	73300	[5]
R 152	$\text{CHCl} + \text{CCl}_2 \rightleftharpoons \text{CCl}_2\text{CHCl}$	1,00E+13	0	0	[10]
R 153	$\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{Cl}_4$	6,38E+11	0	-2500	[5]
R 154	$\text{CH}_2\text{CCl} \rightleftharpoons \text{H} + \text{HCCCl}$	6,00E+13	0	40600	[5]
R 155	$\text{CHClCCl} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{HCCCl}$	2,35E+14	0	19200	[5]
R 156	$\text{CCl}_2\text{CH} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{HCCCl}$	5,72E+14	0	19600	[5]
R 157	$\text{C}_2\text{Cl}_3 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{ClCCCl}$	1,12E+14	0	24500	[5]
R 158	$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_2(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CHClCH}(+\text{M})$	1,63E+20	-2,6	0	[3]
	Low pressure limit:	1,33E+27	-3,5	0	

Einheiten: A [mol-cm-sec-K] E [cal/mol]

Stoßeffizienzen:

- a Enhanced by:  $\text{H}_2/0,0/$   $\text{CH}_4/2,0/$   $\text{C}_2\text{H}_6/3,0/$   
 b Enhanced by:  $\text{H}_2/2,0/$   $\text{CH}_4/2,0/$   $\text{C}_2\text{H}_6/3,0/$

Literaturangaben:

- [1] Bowman C.T. et al; GRI-Mech 2.11; (1995) [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)  
 [2] Kerr J.A., Moss S.J.; Handbook of Bimolecular and Termolecular Gas Reaction; CRC Press Inc., Boca Raton, FL (1981), Vol I & II  
 [3] NIST Chemical Kinetics Database 17-2Q98; Gaithersburg (1998)  
 [4] Tsang W., Hampson R.F.; J. Phys. Chem. Ref. Data 15 (1986) 1087-1279  
 [5] Won Y.S., Bozzelli J.W.; Combust. Sci. and Technol. 85 (1992) 345-373  
 [6] Ho W., Yu C., Bozzelli J.W.; Combust. Sci. and Technol. 85 (1992) 23-63  
 [7] Ho W., Barat R.B., Bozzelli J.W.; Combustion and Flame 88 (1992) 265-295  
 [8] Ho W., Bozzelli J.W.; 24<sup>th</sup> Symp. on Combustion, Pittsburgh, PA (1992) 743-748  
 [9] Ho W., Booty M.R., Magee R.S., Bozzelli J.W.; Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 4185  
 [10] Miller G.P.; Combustion and Flame 101 (1995) 101-112  
 [11] Thomson M.J. et al; Combustion and Flame 98 (1994) 155-169

# Anhang D

## Modellierung des Quasi-Gleichgewichtszustandes mit dem Programmpaket CHEMKIN

### Darstellung der Molenbrüche für verschiedene Spezies

#### Parameter der Simulationen:

Druck  $p = 20\text{mbar}$

Temperatur = variabel

Dissoziation = variabel

Kohlenstoffanteil:

$$\frac{[C]_{ges}}{[C]_{ges} + [H]_{ges} + [Cl]_{ges}} = 0,5\%$$

Chloranteil:

$$\frac{[Cl]_{ges}}{[C]_{ges} + [H]_{ges} + [Cl]_{ges}} = 0 + 2,5\%$$

Stabile Spezies:

$\text{CH}_4$	Abbildung D.1
$\text{C}_2\text{H}_2$	Abbildung D.2
$\text{C}_2\text{H}_4$	Abbildung D.3
$\text{C}_2\text{H}_6$	Abbildung D.4
$\text{CH}_3\text{Cl}$	Abbildung D.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	Abbildung D.6
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	Abbildung D.7
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Abbildung D.8
$\text{CHCl}_3$	Abbildung D.9
$\text{CCl}_4$	Abbildung D.10

Radikale:

$\text{CH}_3$	Abbildung D.11
$\text{Cl}$	Abbildung D.12
$\text{CH}_2$	Abbildung D.13
$\text{CH}_2(\text{S})$	Abbildung D.14
$\text{CH}$	Abbildung D.15
$\text{CH}_2\text{Cl}$	Abbildung D.16
$\text{CHCl}_2$	Abbildung D.17
$\text{CCl}_3$	Abbildung D.18
$\text{C}_2\text{H}_3$	Abbildung D.19
$\text{C}_2\text{H}_5$	Abbildung D.20
$\text{C}_2\text{H}$	Abbildung D.21
$\text{CH}_3\text{CHCl}$	Abbildung D.22
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2$	Abbildung D.23

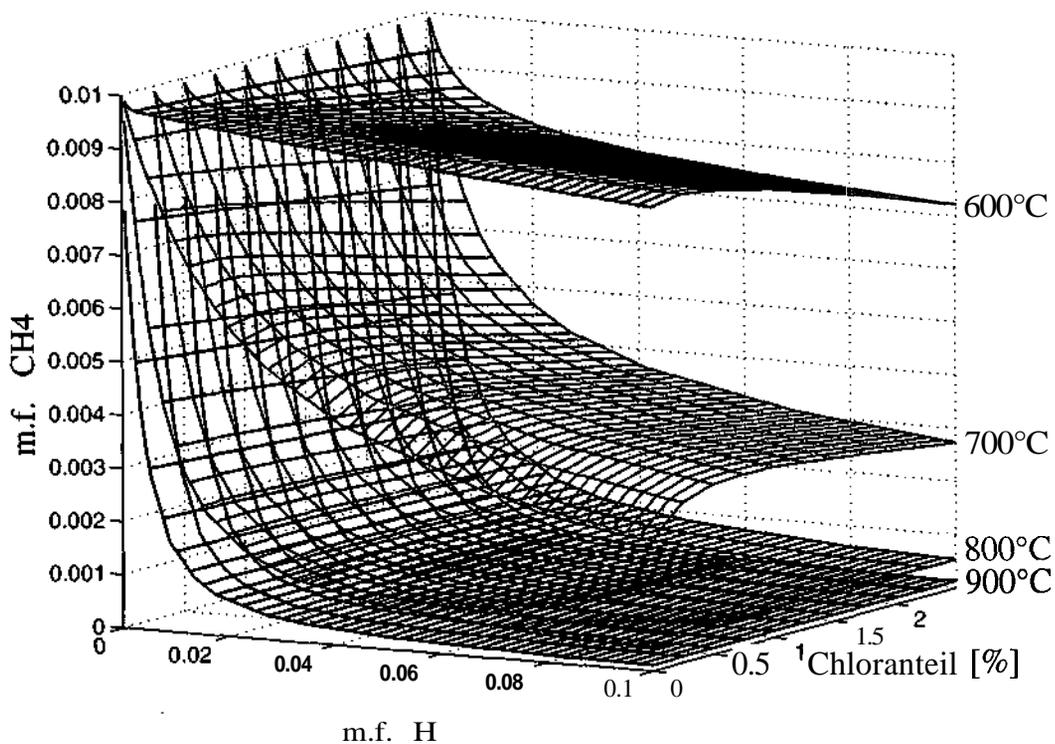


Abb. D.1: Ergebnisse der Modellrechnungen für CH<sub>4</sub>

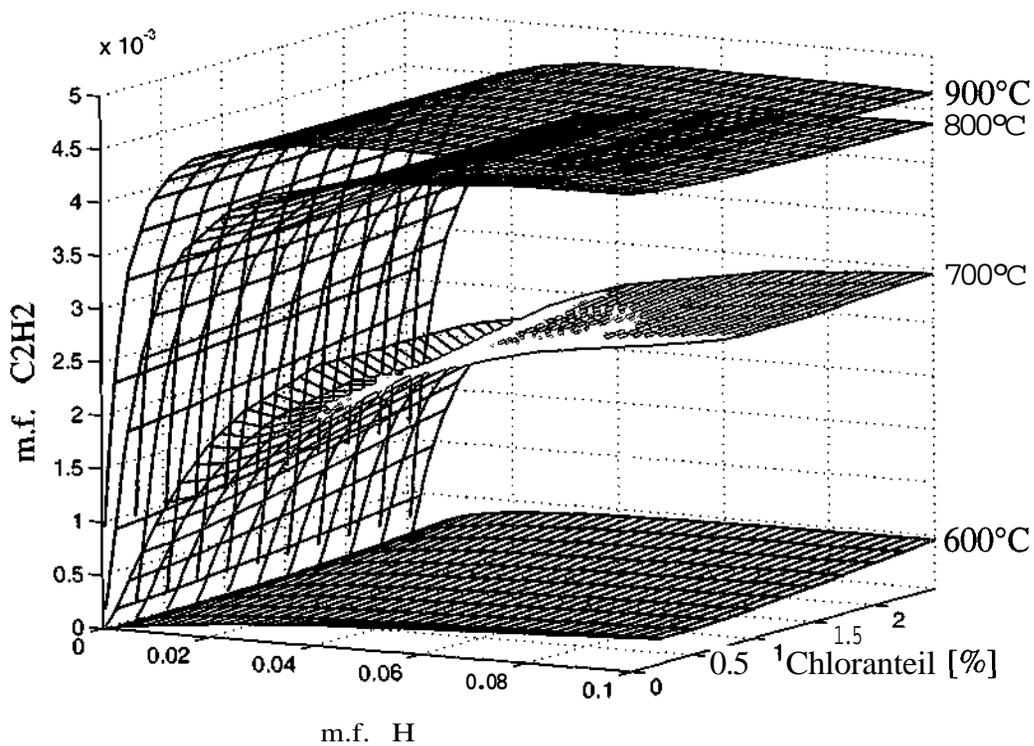


Abb. D.2: Ergebnisse der Modellrechnungen für C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

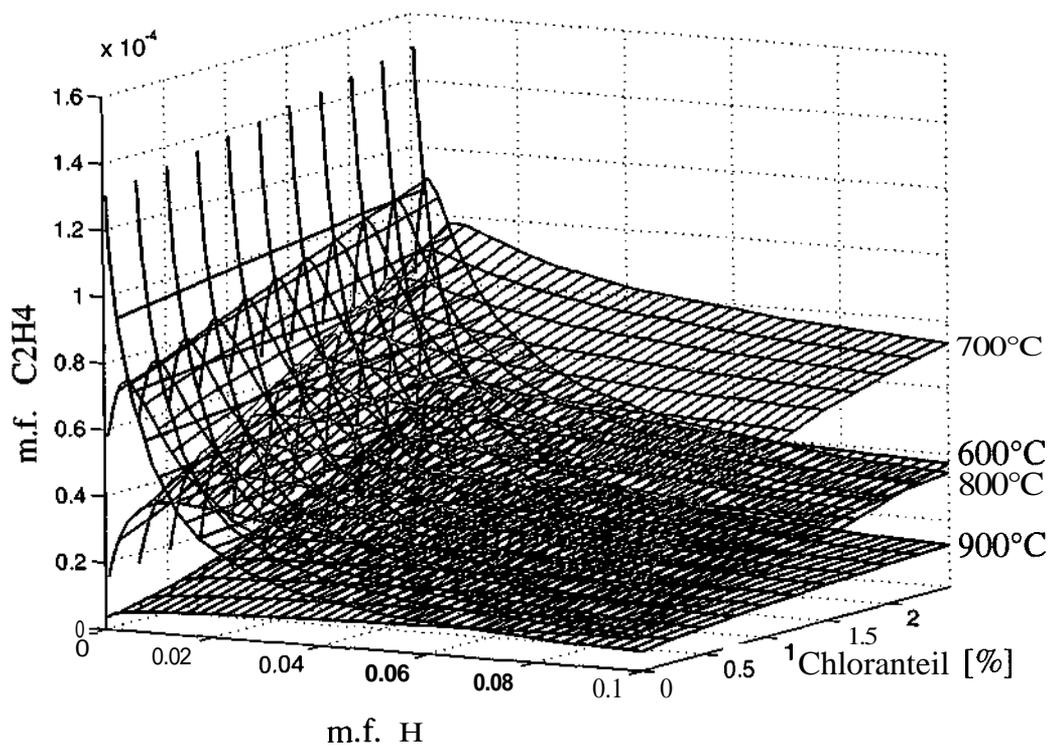


Abb. D.3: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $C_2H_4$

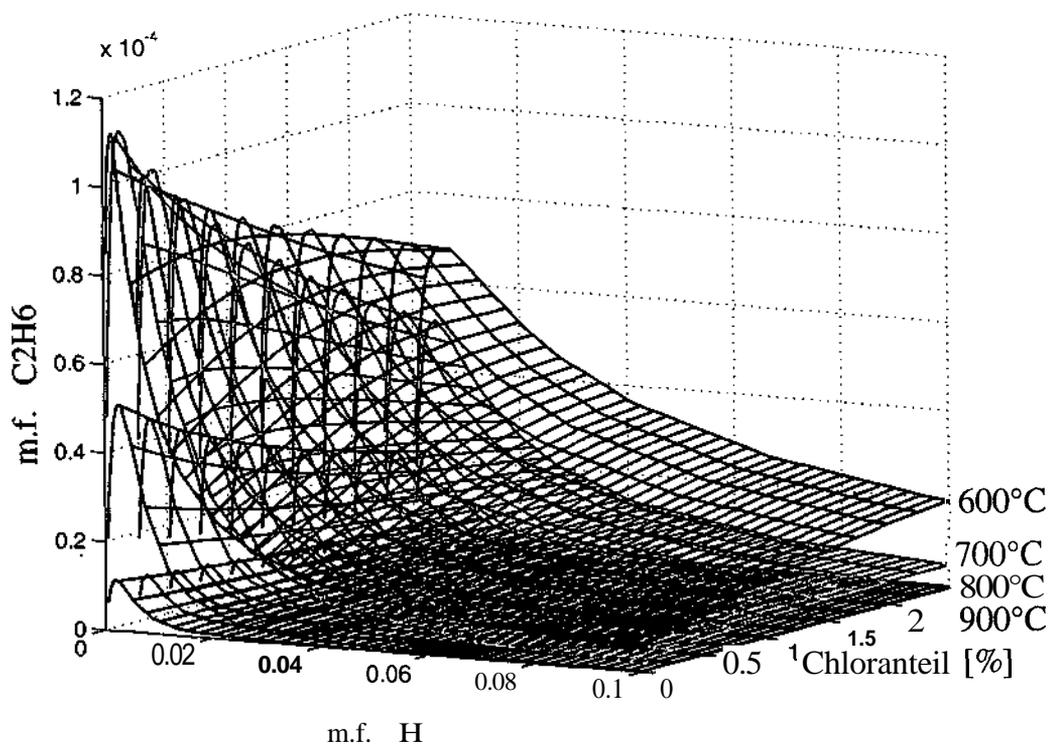


Abb. D.4: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $C_2H_6$

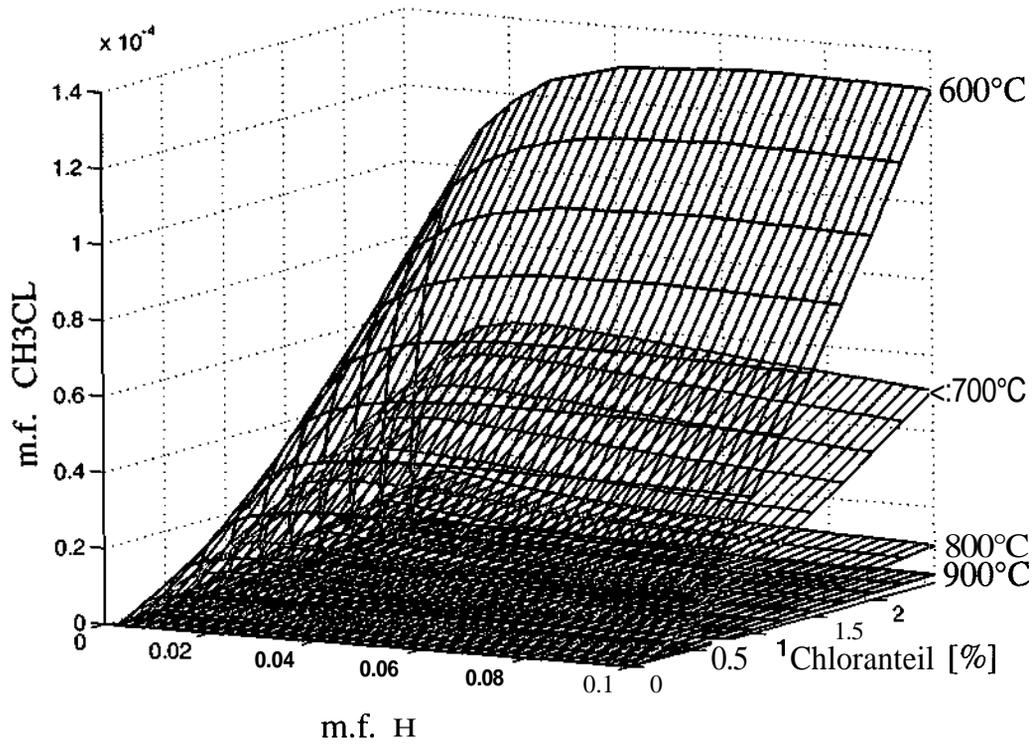


Abb. D.5: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $\text{CH}_3\text{Cl}$

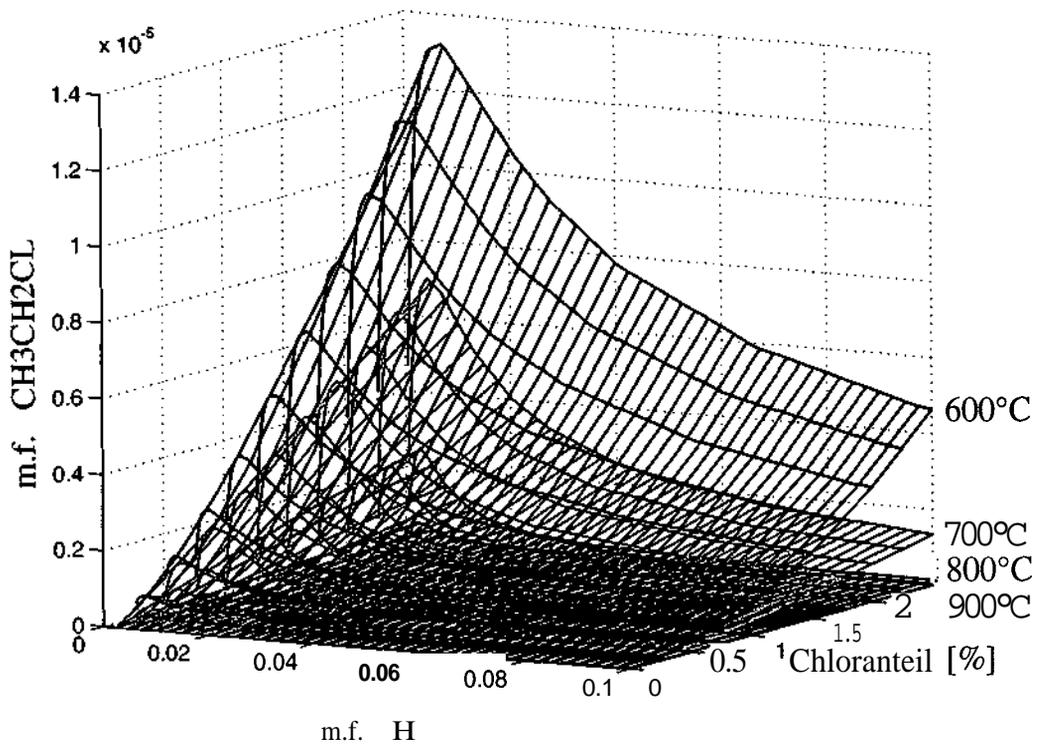


Abb. D.6: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$

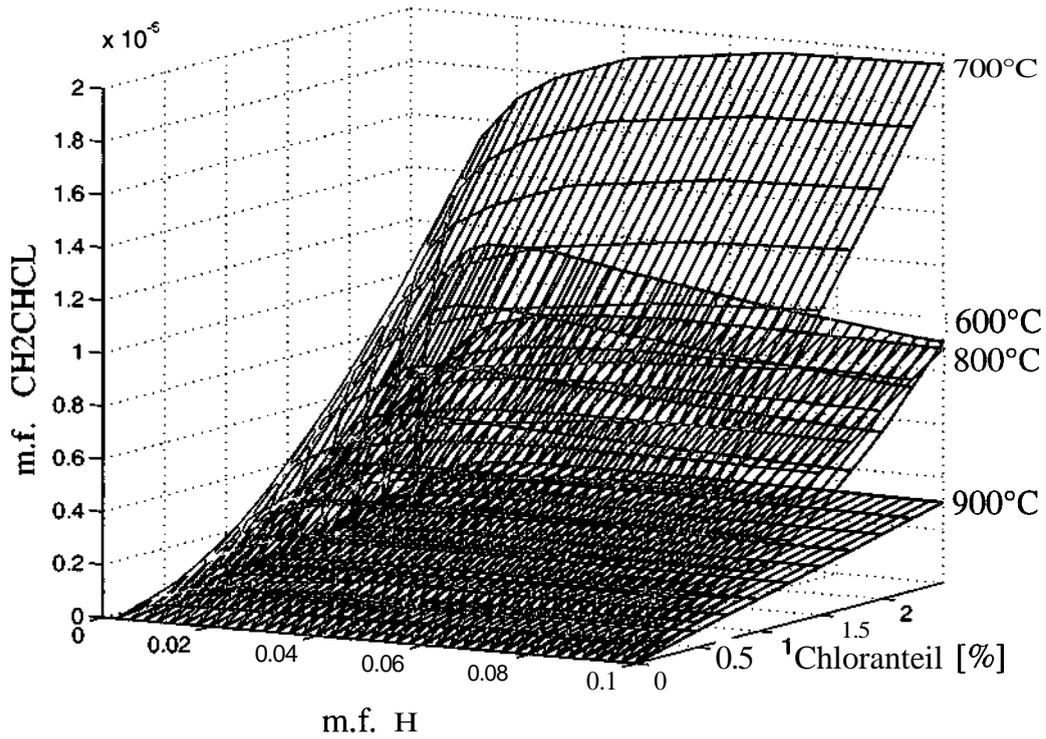


Abb. D.7: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$

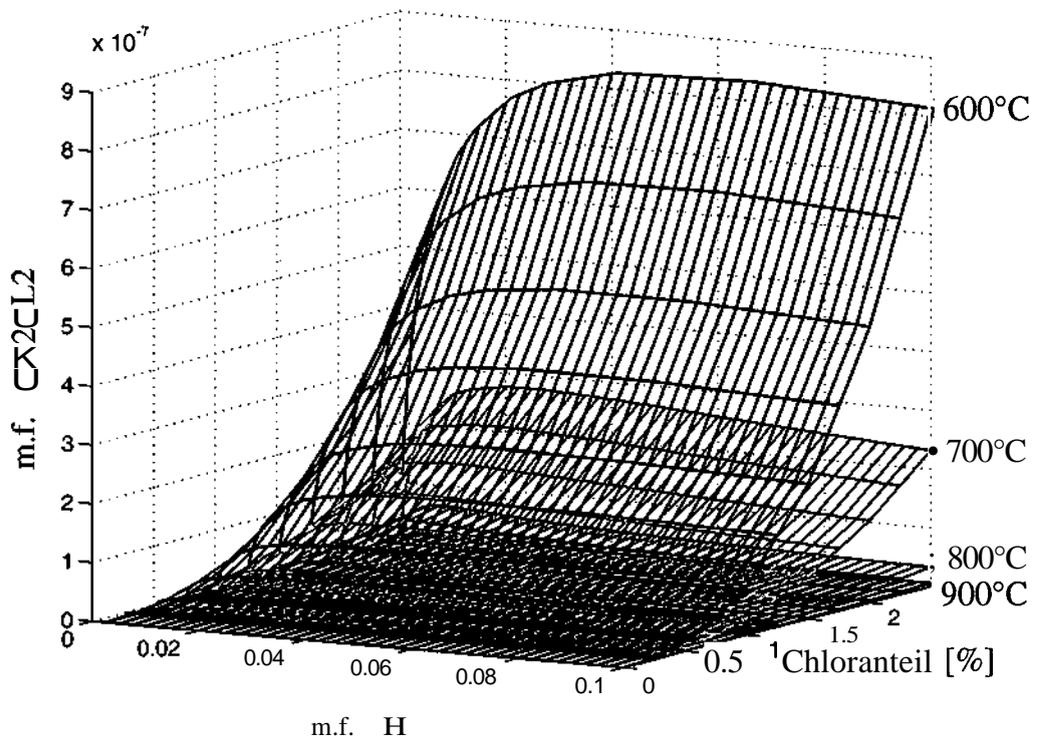


Abb. D.8: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

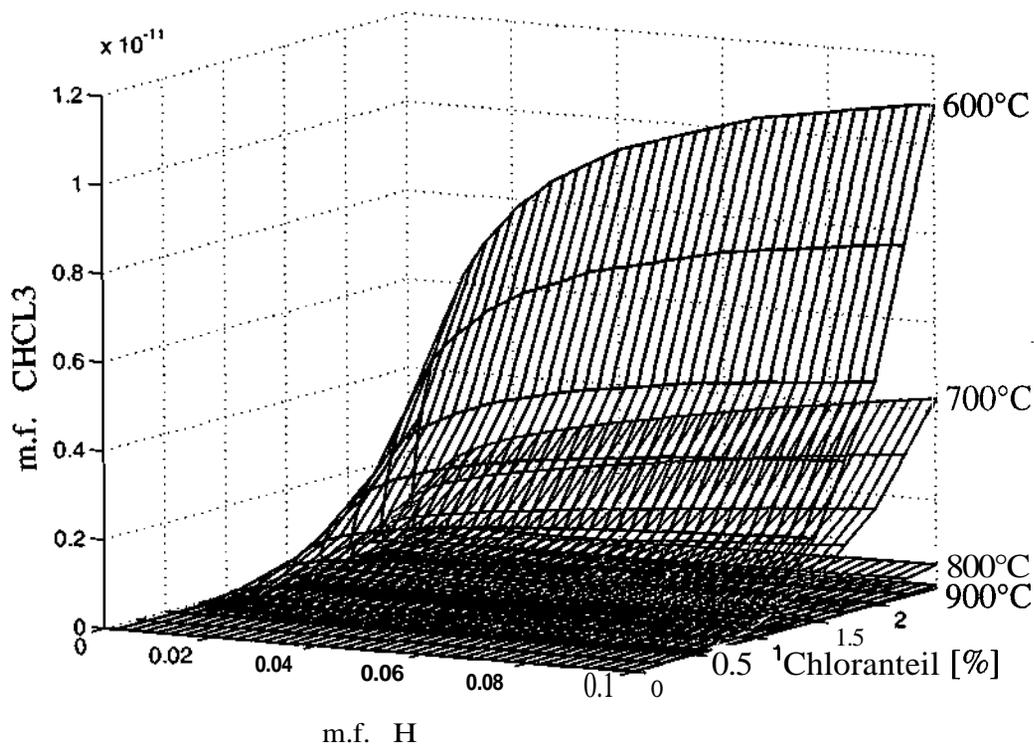


Abb. D.9: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $\text{CHCl}_3$

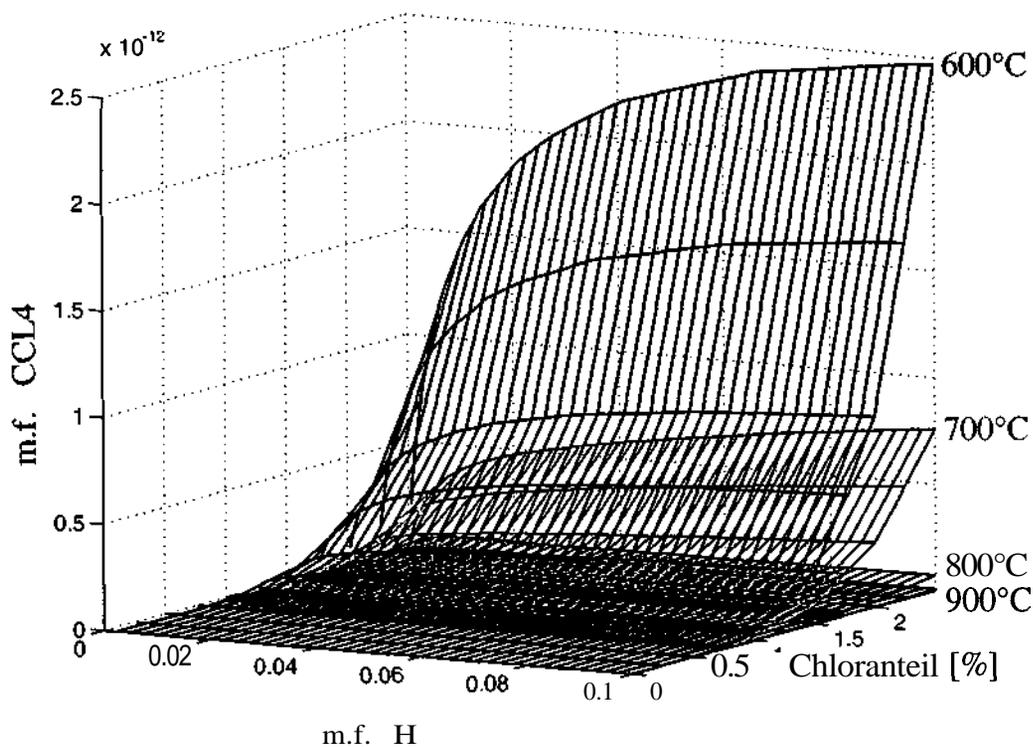


Abb. D. 10: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $\text{CCl}_4$

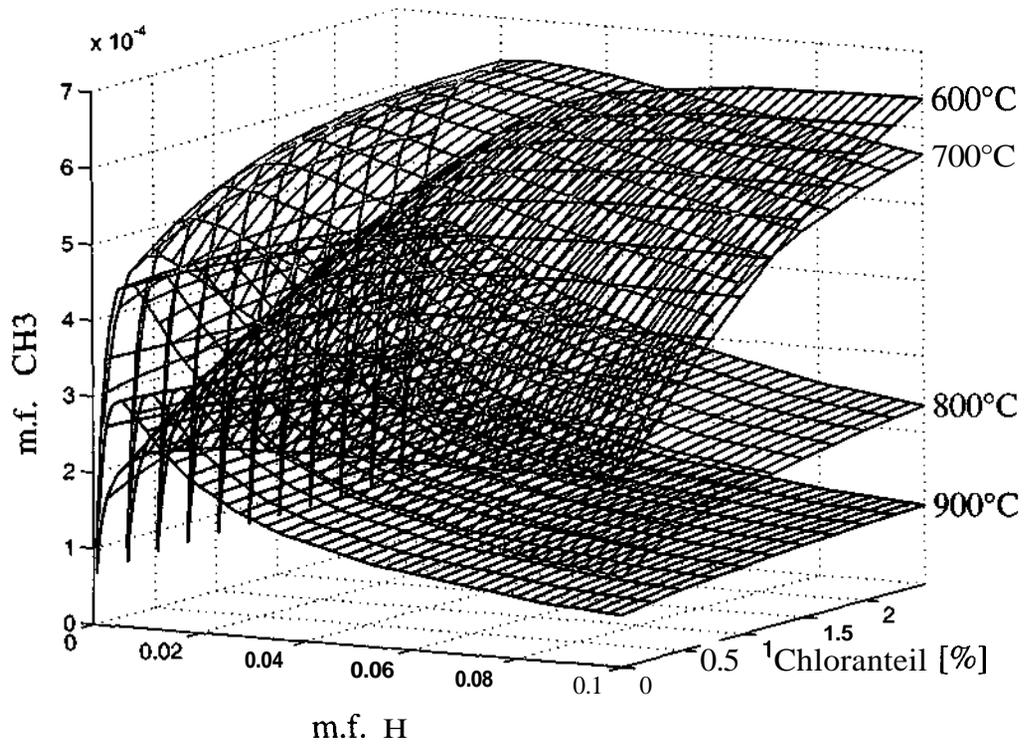


Abb. D.11: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $\text{CH}_3$

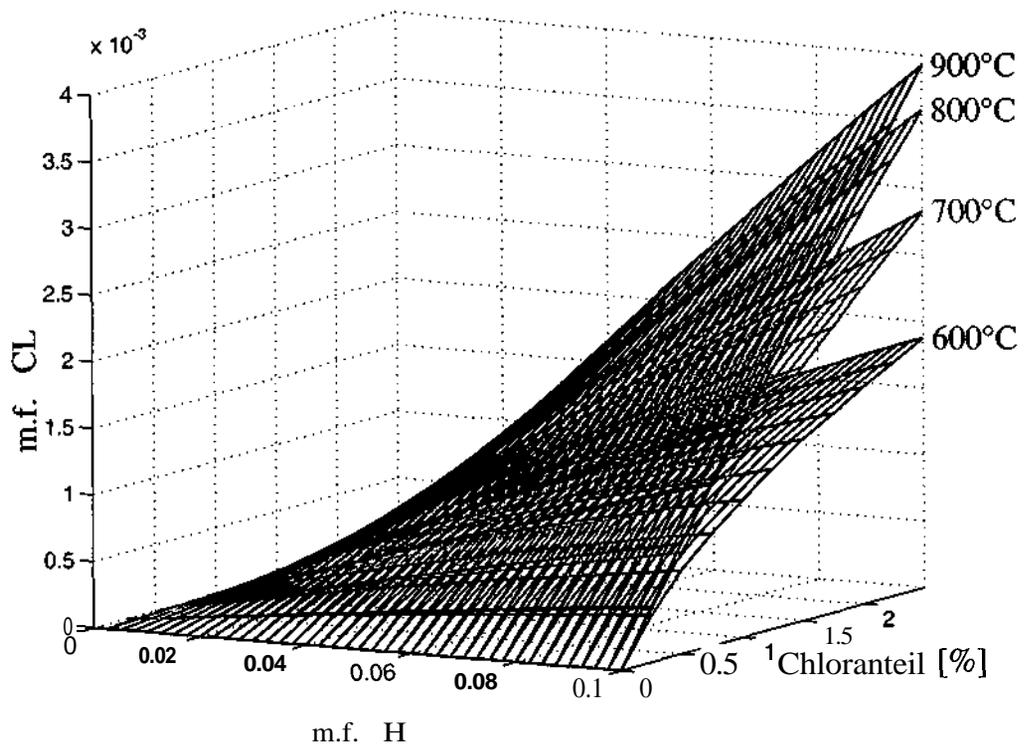


Abb. D.12: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $\text{Cl}$

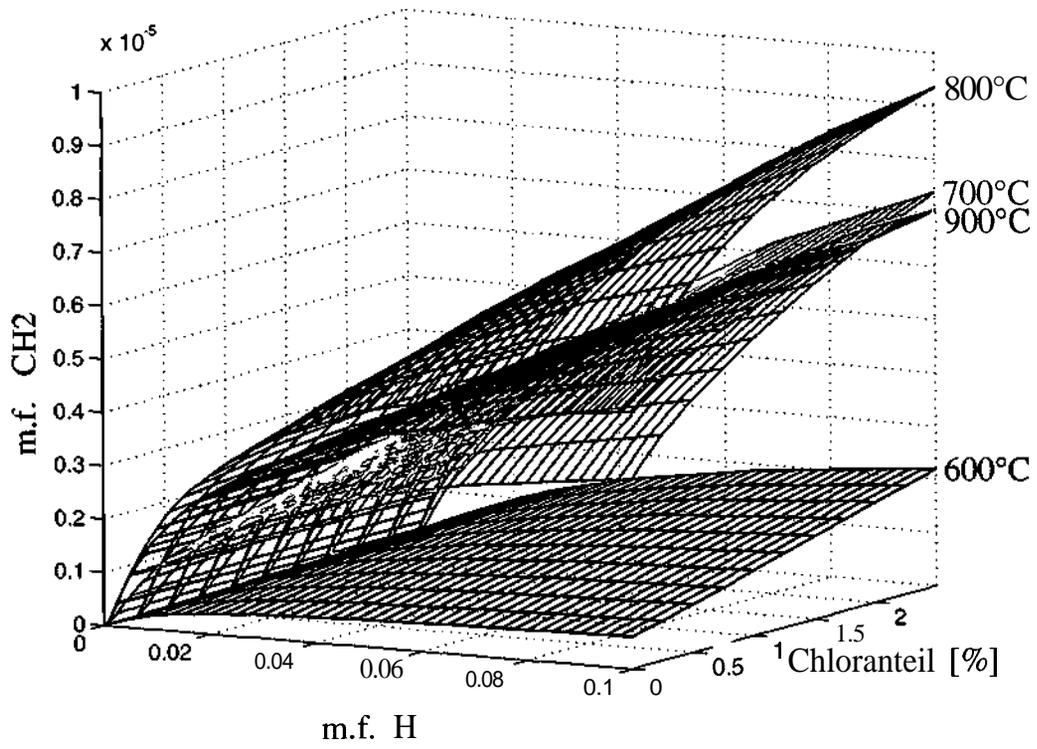


Abb. D.13: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $\text{CH}_2$

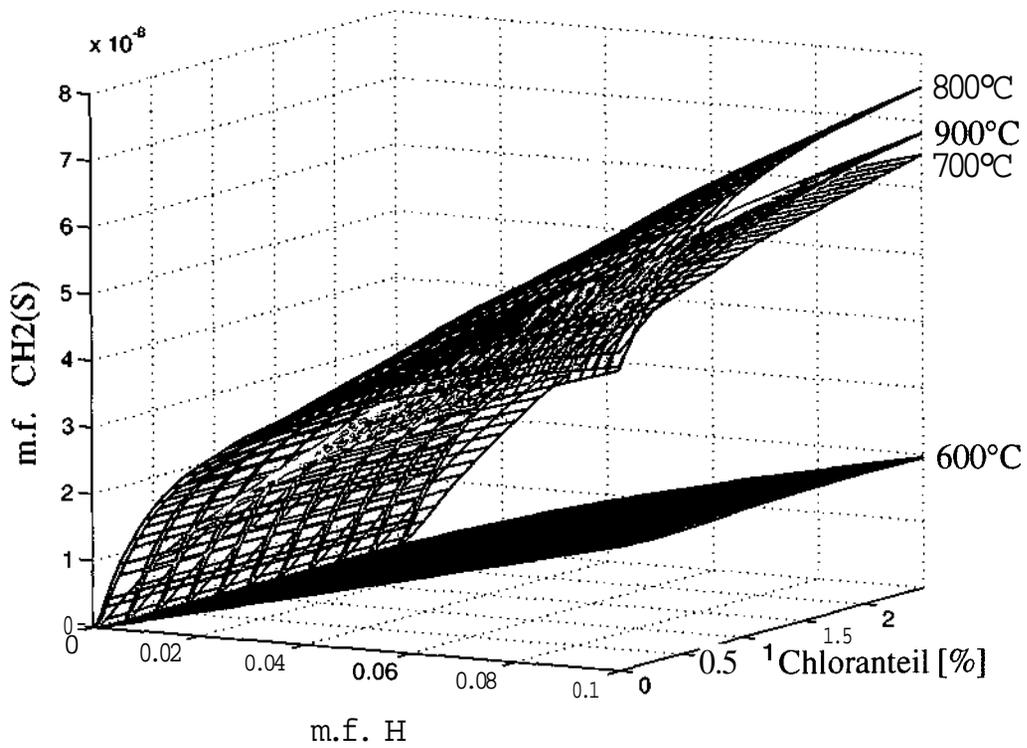


Abb. D.14: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $\text{CH}_2(\text{S})$

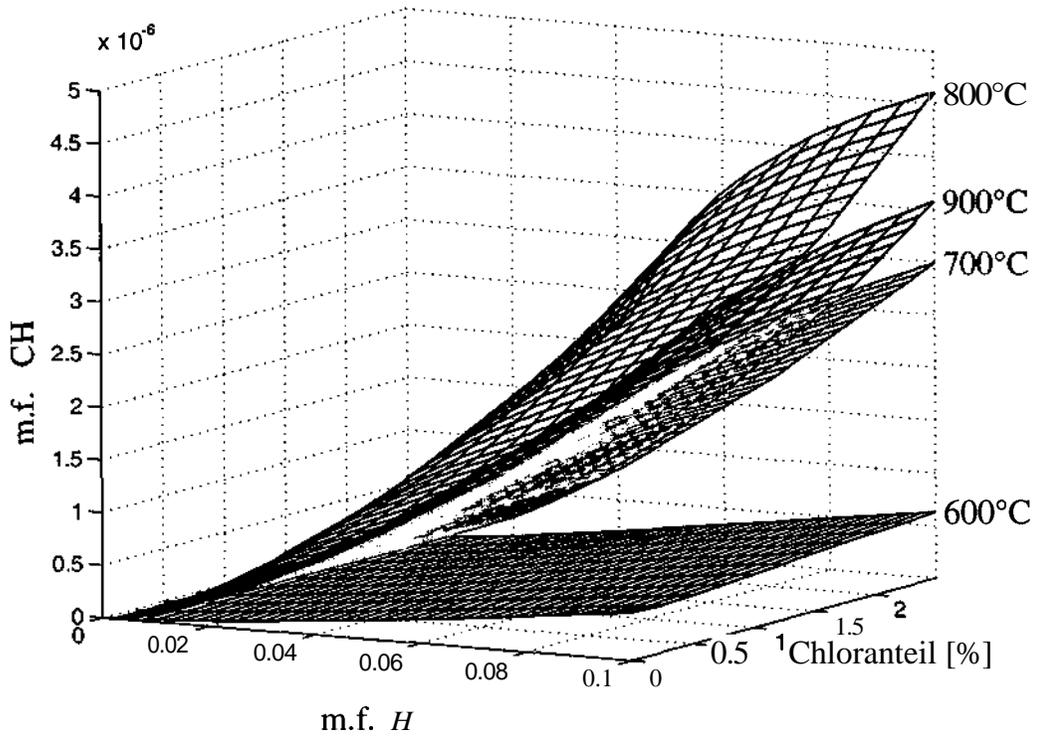


Abb. D.15: Ergebnisse der Modellrechnungen für CH

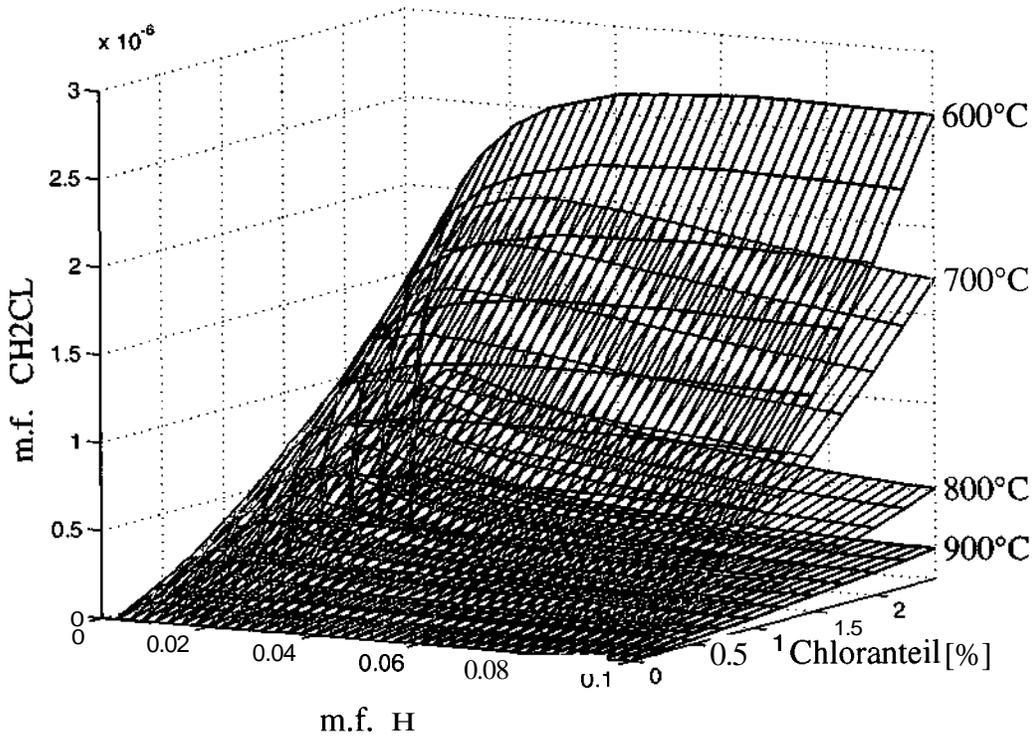


Abb. D.16: Ergebnisse der Modellrechnungen für CH<sub>2</sub>Cl

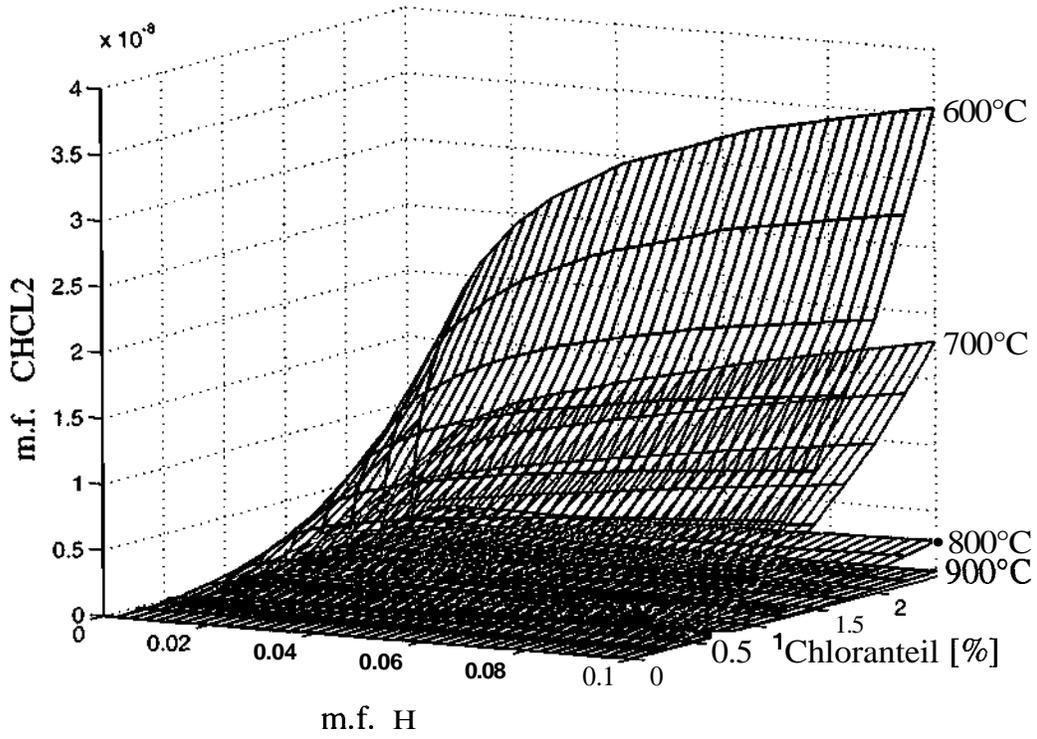


Abb. D. 17: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $\text{CHCl}_2$

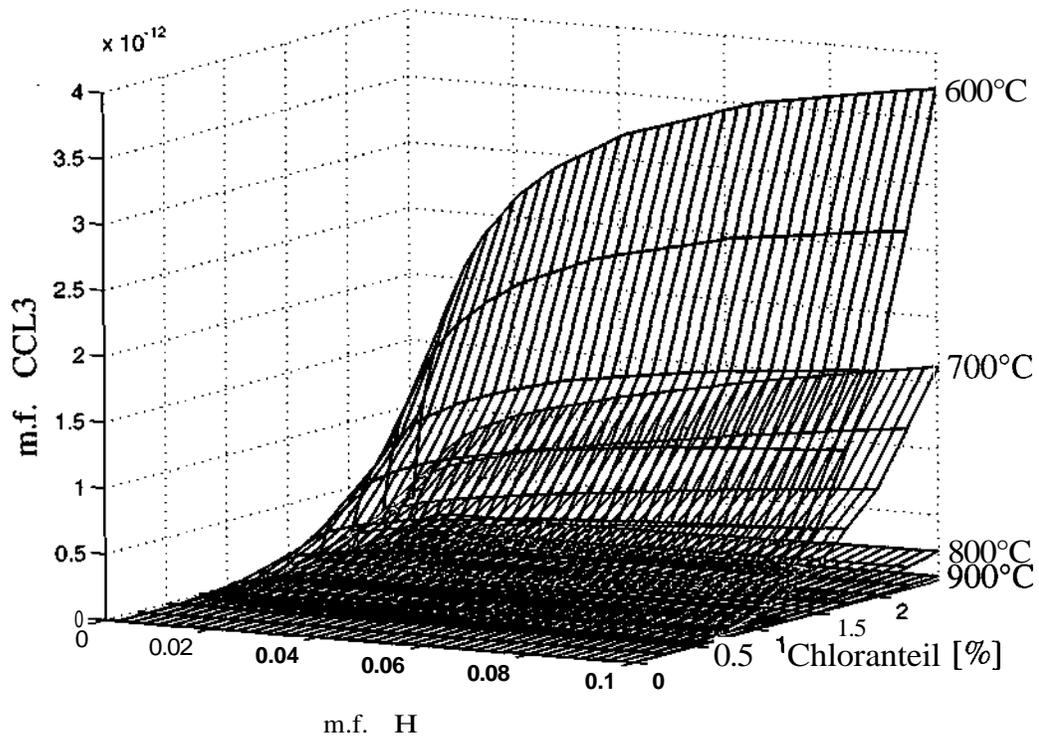


Abb. D. 18: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $\text{CCl}_3$

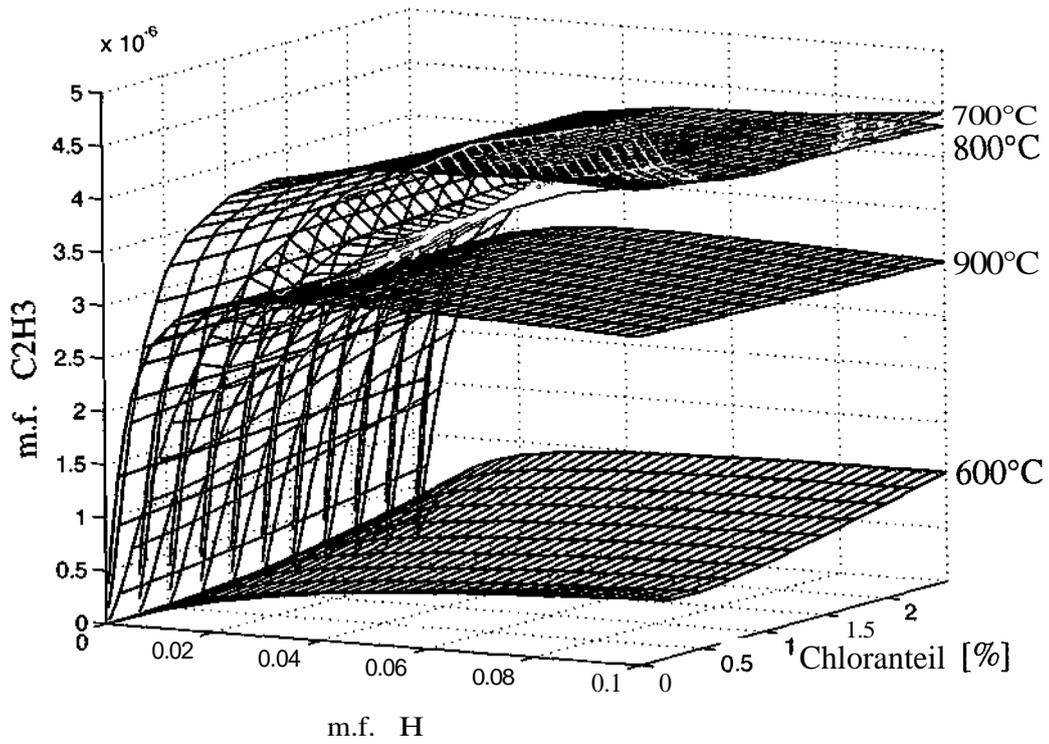


Abb. D.19: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $C_2H_3$

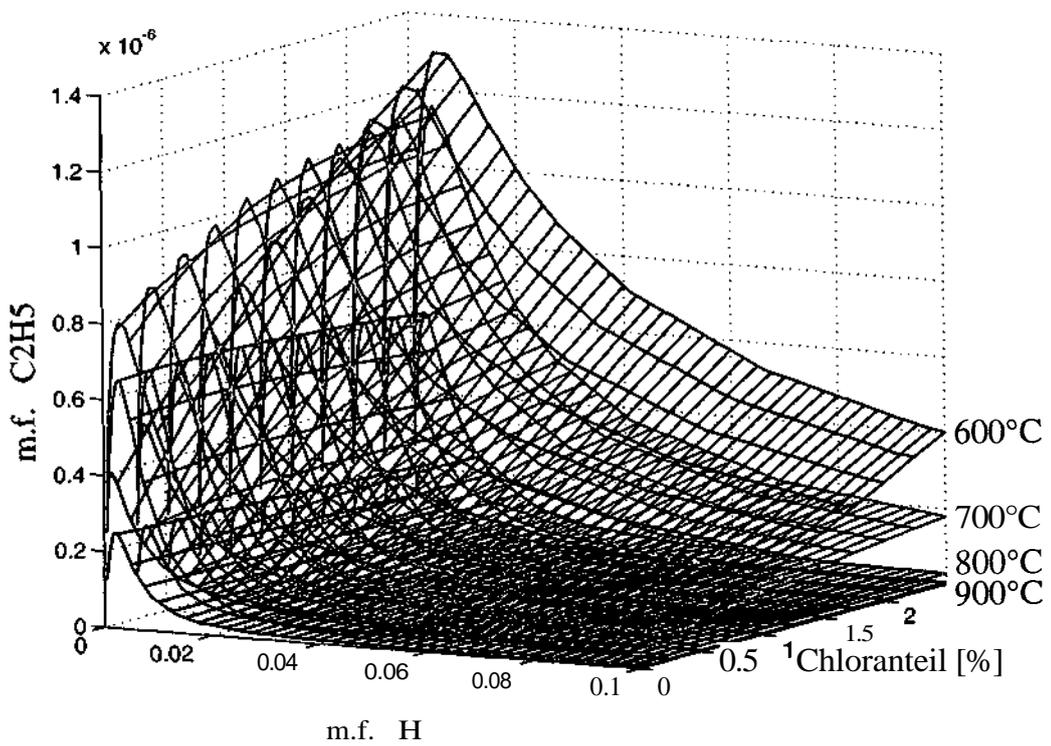


Abb. D.20: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $C_2H_5$

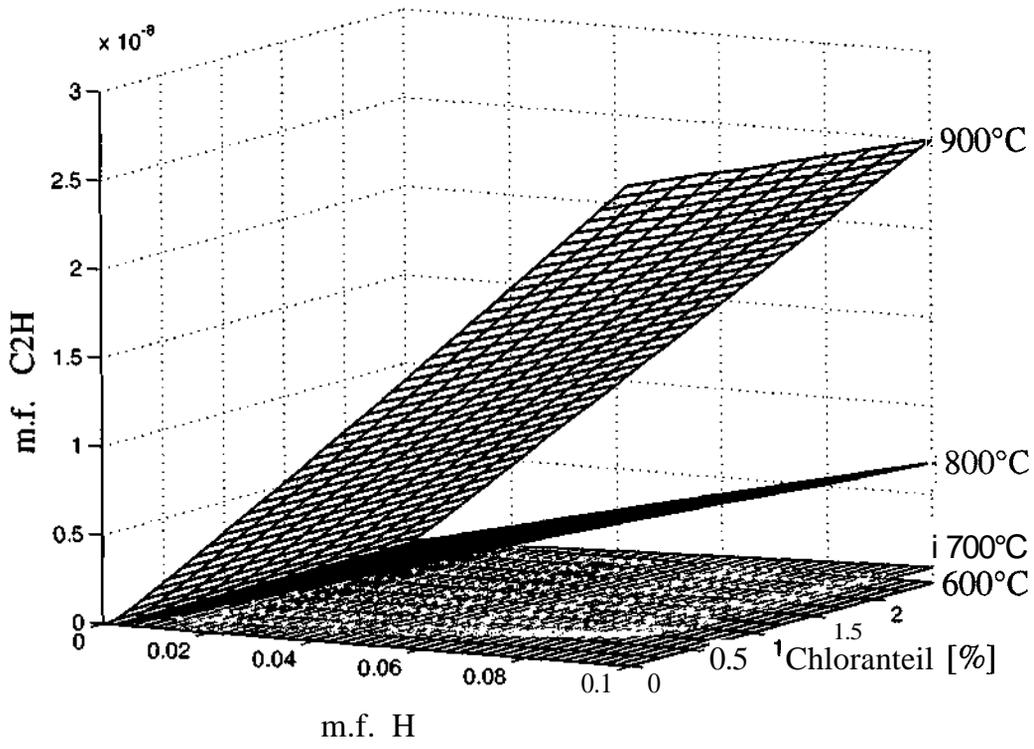


Abb. D.21: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $C_2H$

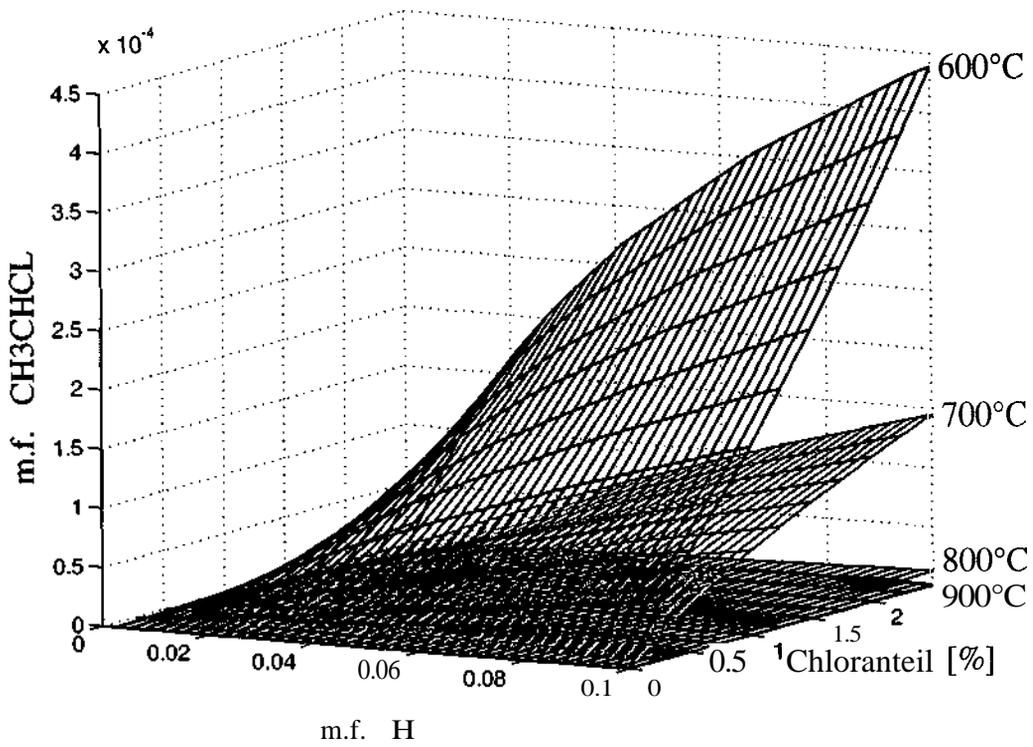


Abb. D.22: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $CH_3CHCL$

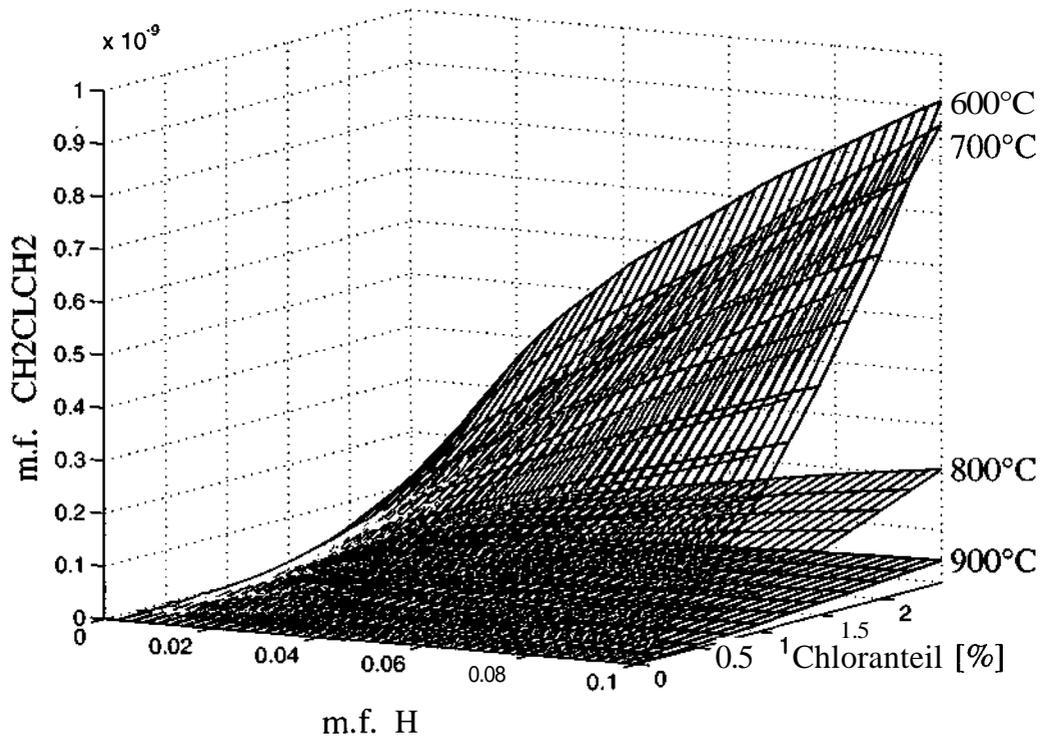


Abb. D.23: Ergebnisse der Modellrechnungen für  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2$ . Die Richtigkeit der Simulationen für diese Spezies ist aber aufgrund des Fehlens einiger Reaktionsdaten nicht gewährleistet.

# Anhang E

## Temporäre Entwicklung der Gasphase

### Experiment und Modellrechnungen

#### Verwendete Prozessgase:

<b>C-H-System:</b>	CH <sub>4</sub>	Abbildungen E.1 bis E.5
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Abbildungen E.6 bis E.9
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Abbildungen E. 10 bis E. 13
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Abbildungen E. 14 bis E. 17
<b>C-H-Cl-System:</b>	CH <sub>3</sub> Cl	Abbildungen E. 18 bis E.22
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Abbildungen E.23 bis E.29
	CHCl <sub>3</sub>	Abbildungen E.30 bis E.35
	CCl <sub>4</sub>	Abbildungen E.36 bis E.38
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	Abbildungen E.39 bis E.45
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	Abbildungen E.46 bis E.51
	HCl	Abbildungen E.52 bis E.53
<b>C-H-O-System:</b>	CO <sub>2</sub>	Abbildungen E.54 bis E.55

#### Normierung:

Alle in diesem Anhang dargestellten Abbildungen sind normiert. Der gesamte Kohlenstoffgehalt wird sowohl bei den Experimenten als auch bei den Simulationen auf eins gesetzt.

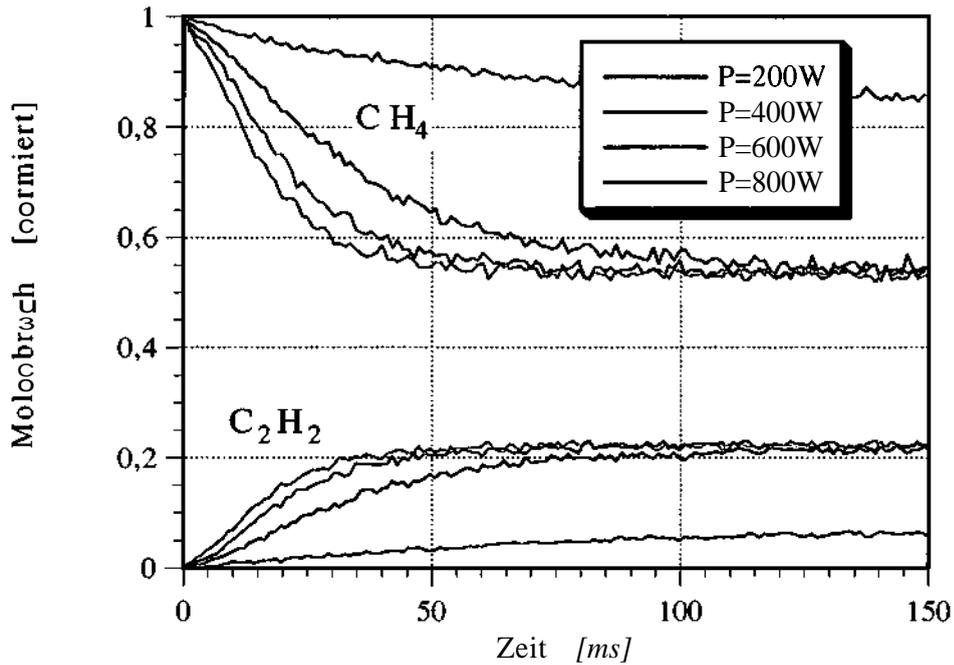


Abb. E.1: Gemessene und normierte Molenbrüche von CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 800W in 200W Abständen); Druck p=20mbar, Ofentemperatur T<sub>Ofen</sub>=900°C, Prozessgas-Zusammensetzung 0,5% CH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>.

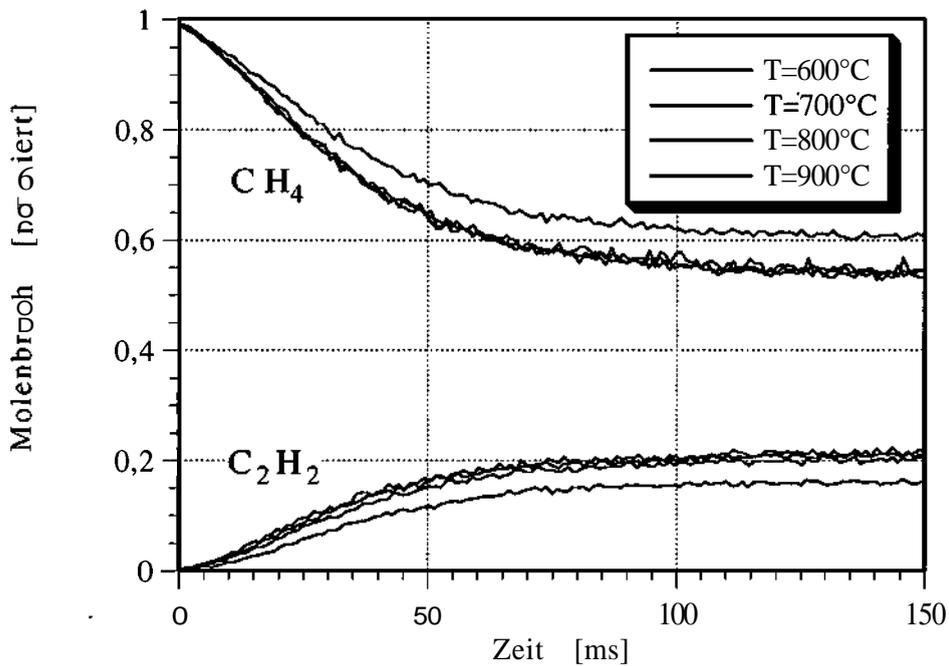


Abb. E.2: Gemessene und normierte Molenbrüche von CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Ofentemperatur (600°C bis 900°C in 100°C Abständen); Druck p=20mbar, Plasmaleistung P=400W, Prozessgas-Zusammensetzung 0,5% CH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>.

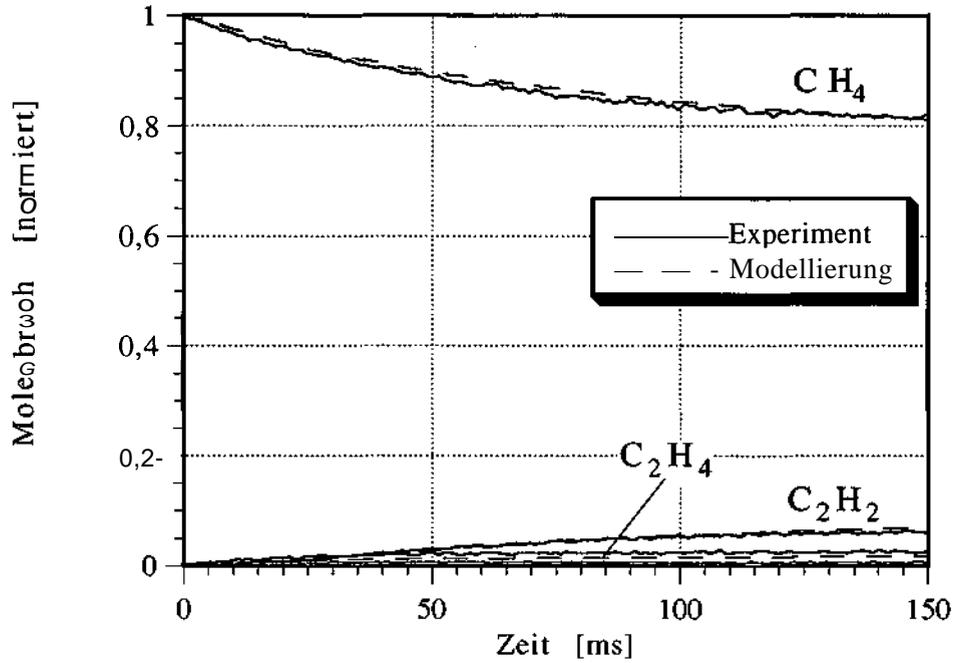


Abb.°E.3a: Vergleich von normierten Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=600\text{;C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=200\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=840\text{;C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=2,0\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,357\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 0,5%  $\text{CH}_4$  in  $\text{H}_2$ .

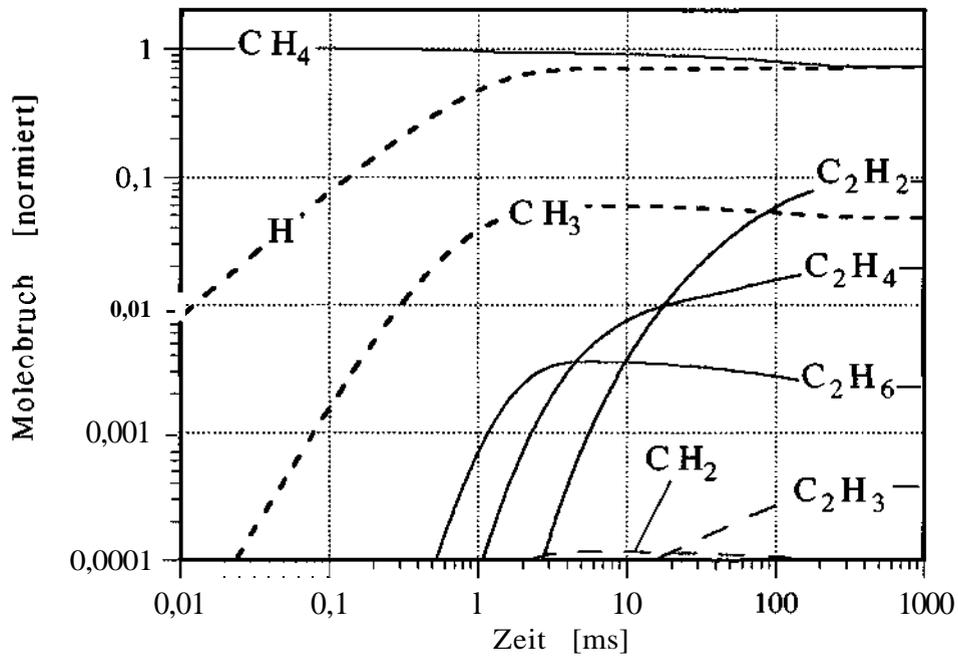


Abb.°E.3b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=840\text{;C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=2,0\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,357\%$ ) zu Experiment aus Abb.°E.3a; es sind alle Spezies im betrachteten Größenbereich dargestellt.

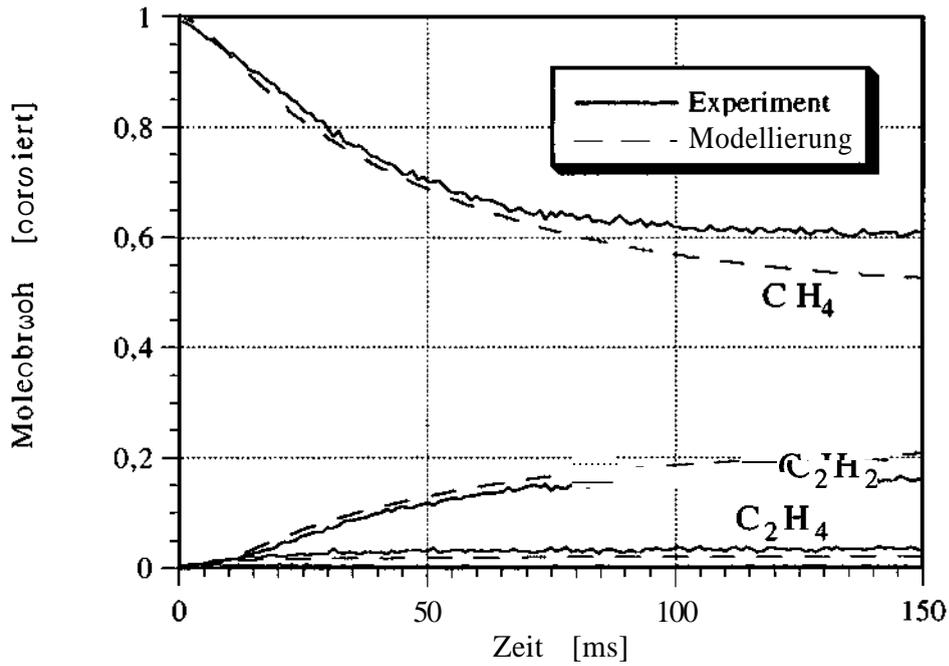


Abb.°E.4a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=600\text{;C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=600\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=870\text{;C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=4,7\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,823\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 0,5% CH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>.

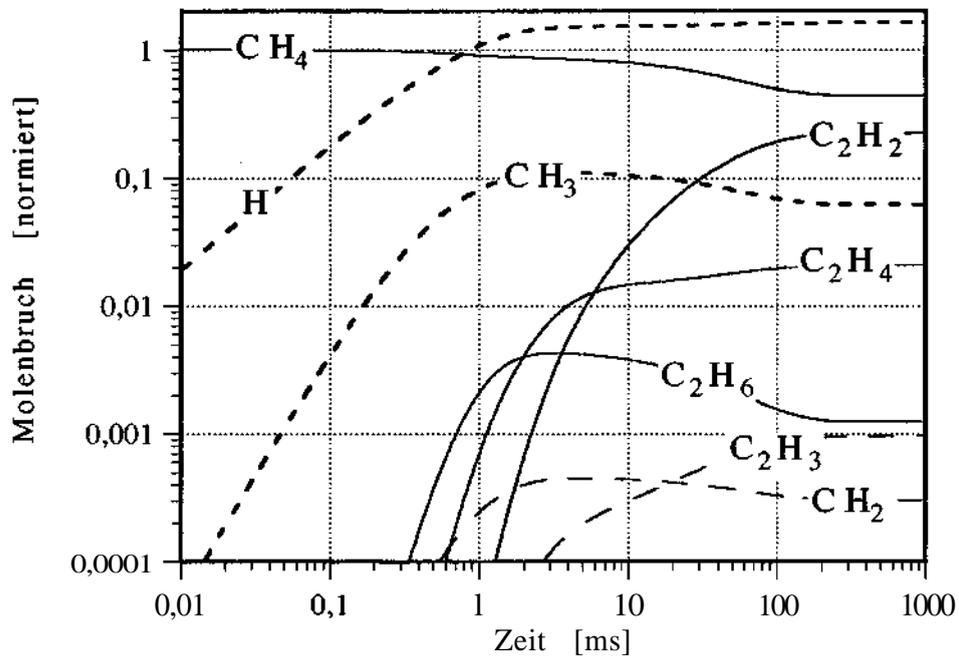


Abb.°E.4b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=870\text{;C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=4,7\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,823\%$ ) zu Experiment aus Abb.°E.4a; es sind alle Spezies im betrachteten Größenbereich dargestellt.

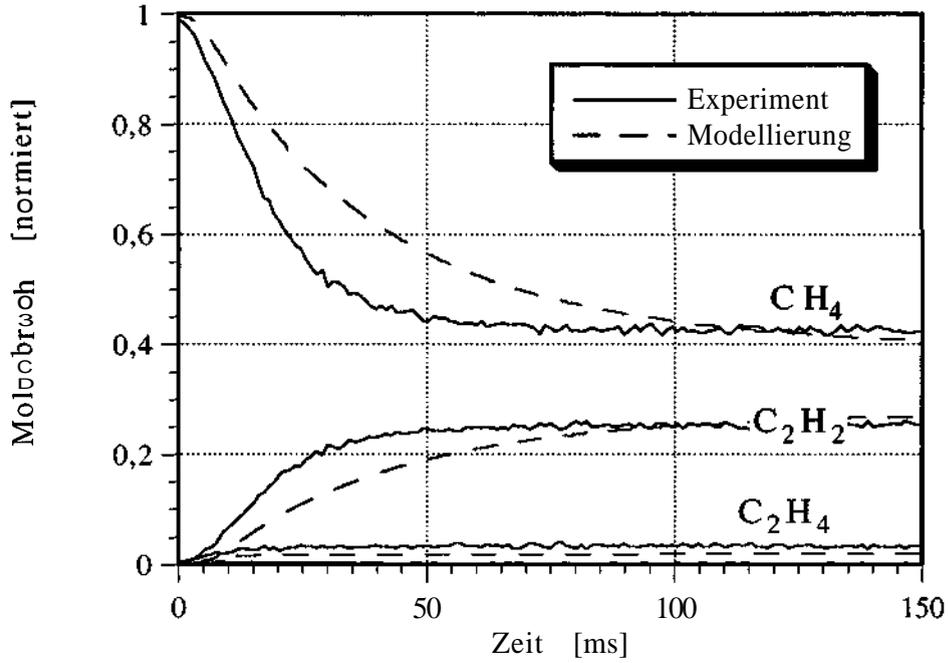


Abb.°E.5a: Vergleich von zeitabh ngigen Molenbr chen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=600\text{;C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=800\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=880\text{;C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=6,0\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=1,07\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 0,5% CH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>.

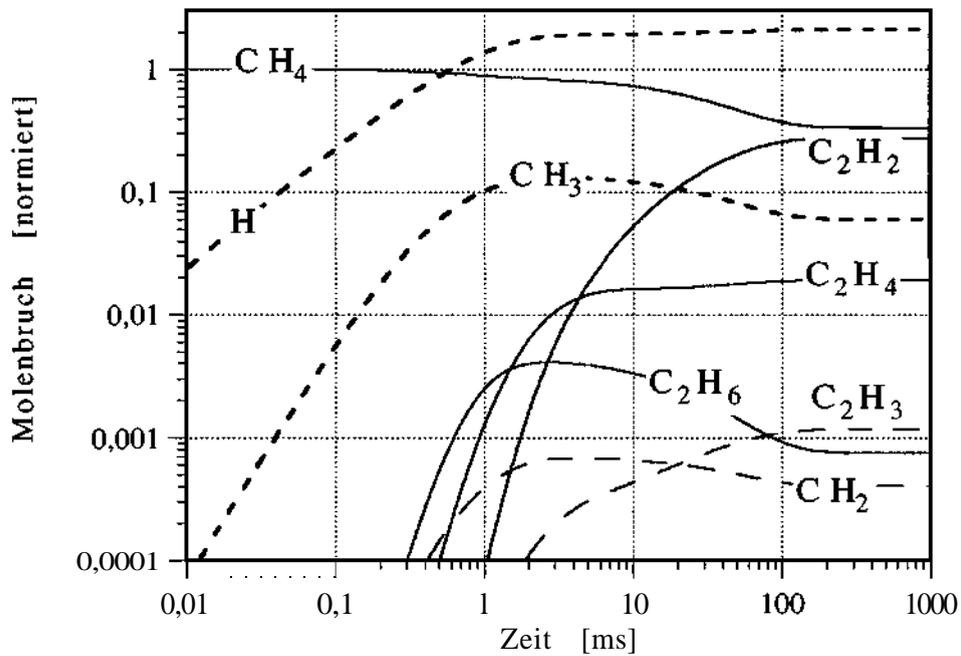


Abb.°E.5b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=880\text{;C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=6,0\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=1,07\%$ ) zu Experiment aus Abb.°E.5a; es sind alle Spezies im betrachteten Gr ßenbereich dargestellt.

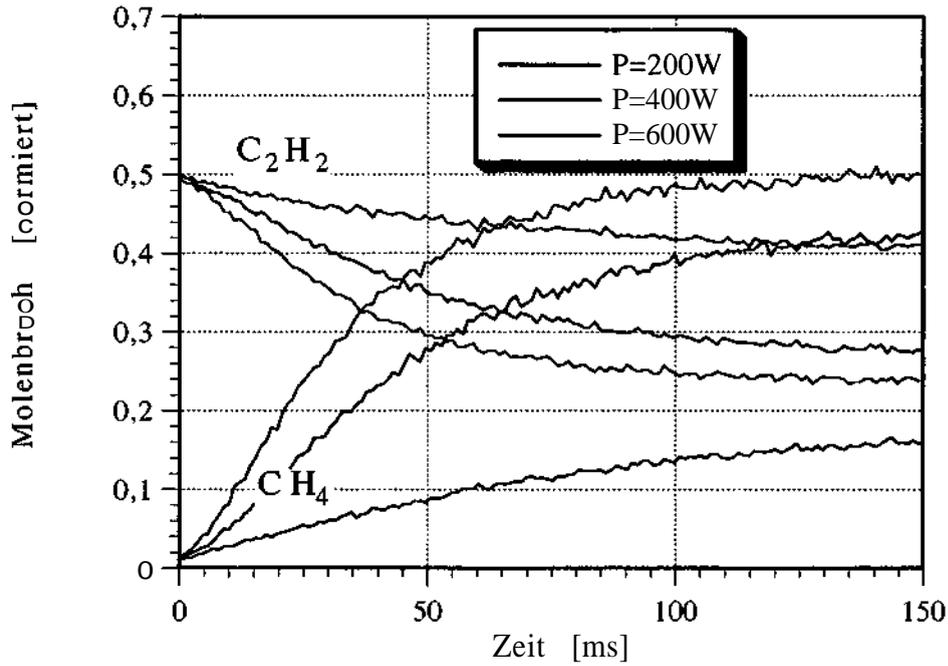


Abb.°E.6: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $CH_4$  und  $C_2H_2$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 600W in 200W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=900\text{°C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 0,5%  $C_2H_2$  in  $H_2$ .

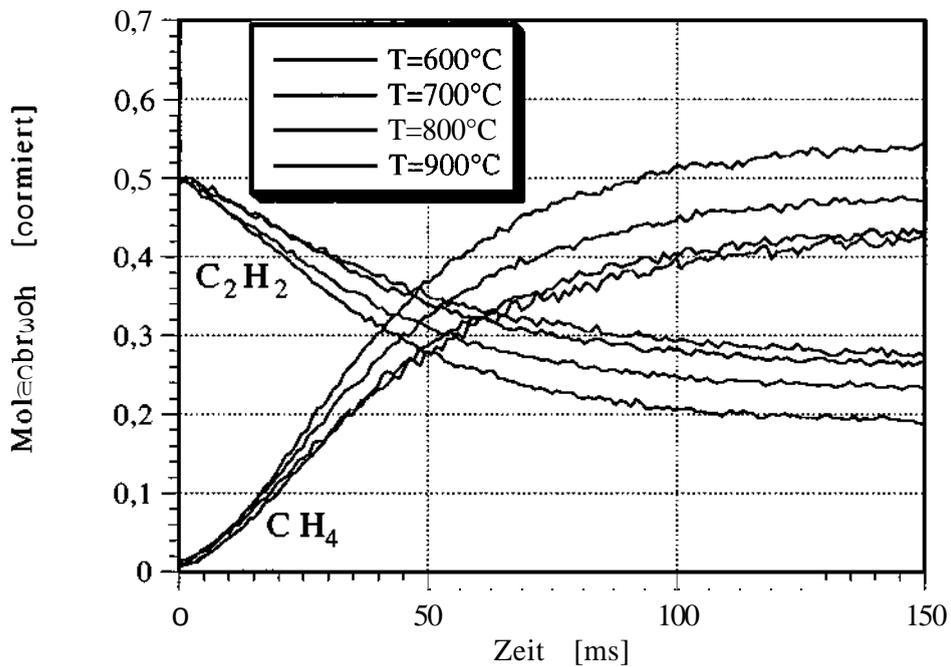


Abb.°E.7: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $CH_4$  und  $C_2H_2$  in Abhängigkeit von der Ofentemperatur (600°C bis 900°C in 100°C Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Plasmaleistung  $P=400W$ , Prozessgas-Zusammensetzung 0,5%  $C_2H_2$  in  $H_2$ .

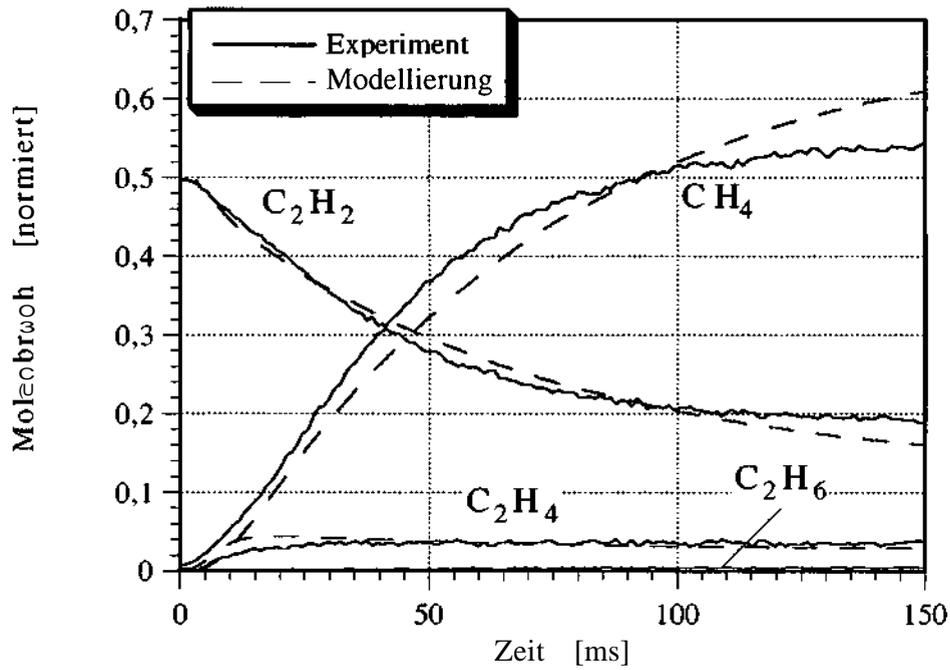


Abb.°E.8a: Vergleich von zeitabh ngigen Molenbr chen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{Ofen}=600;C$ ,  $p=20mbar$ ,  $P=400W$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{Gas}=800;C$ ,  $k_{Diss}=3,0s^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,454\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 0,5%  $C_2H_2$  in  $H_2$ .

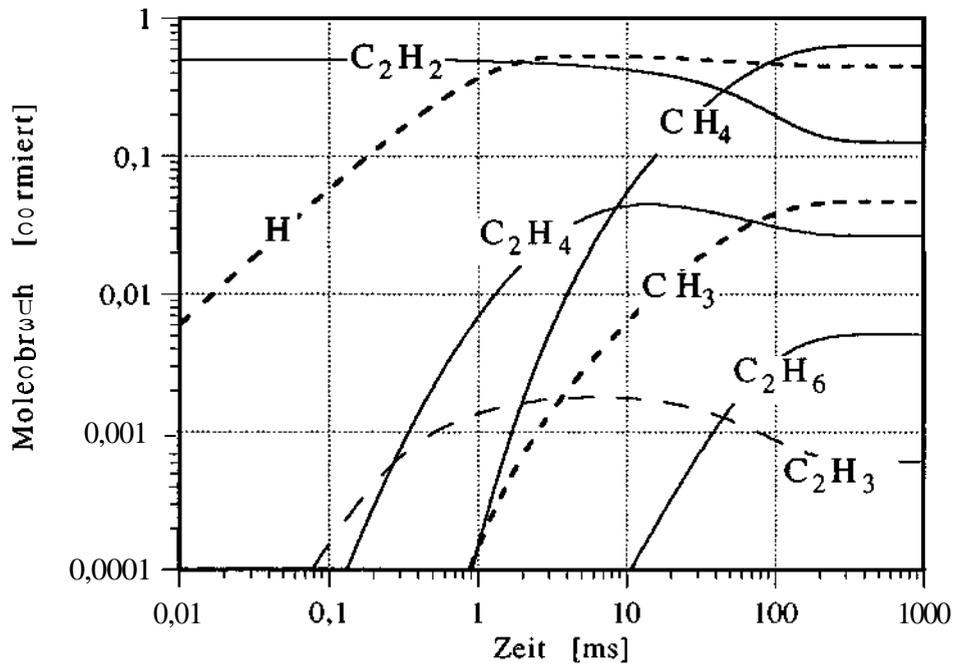


Abb.°E.8b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{Gas}=800;C$ ,  $k_{Diss}=3,0s^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,454\%$ ) zu Experiment aus Abb.°E.8a; es sind alle Spezies im betrachteten Gr ßenbereich dargestellt.

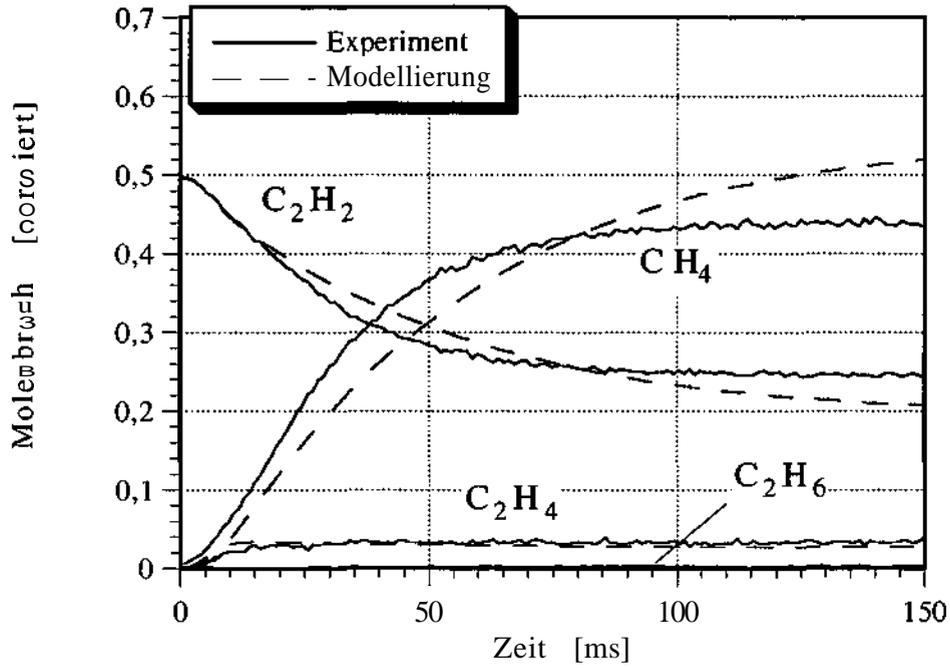


Abb.°E.9a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{Ofen}=600;C$ ,  $p=20mbar$ ,  $P=600W$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{Gas}=820;C$ ,  $k_{Diss}=4,5s^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,678\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 0,5%  $C_2H_2$  in  $H_2$ .

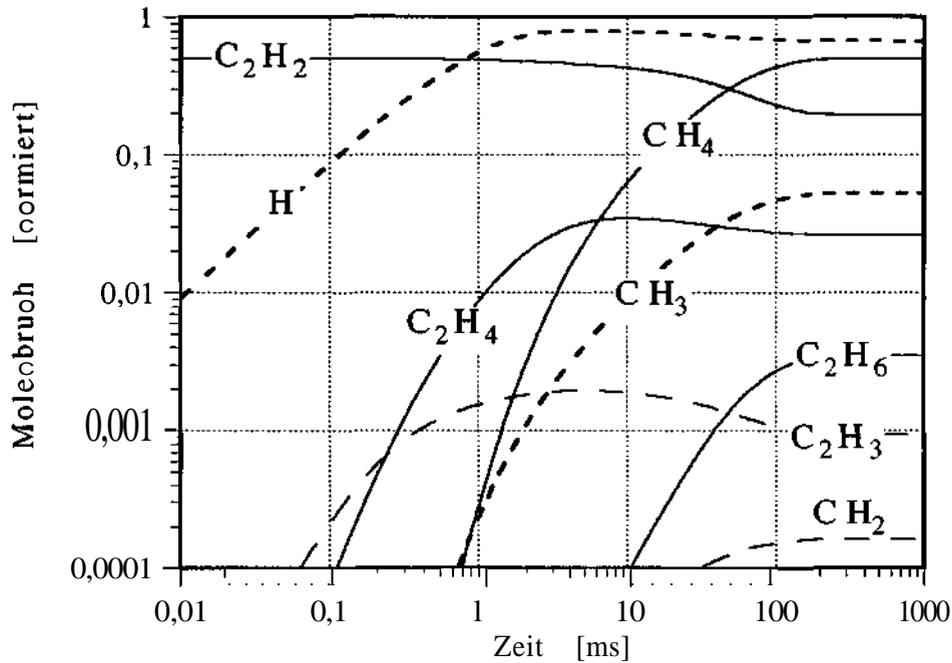


Abb.°E.9b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{Gas}=820;C$ ,  $k_{Diss}=4,5s^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,678\%$ ) zu Experiment aus Abb.°E.9a; Es sind alle Spezies im betrachteten Größenbereich dargestellt.

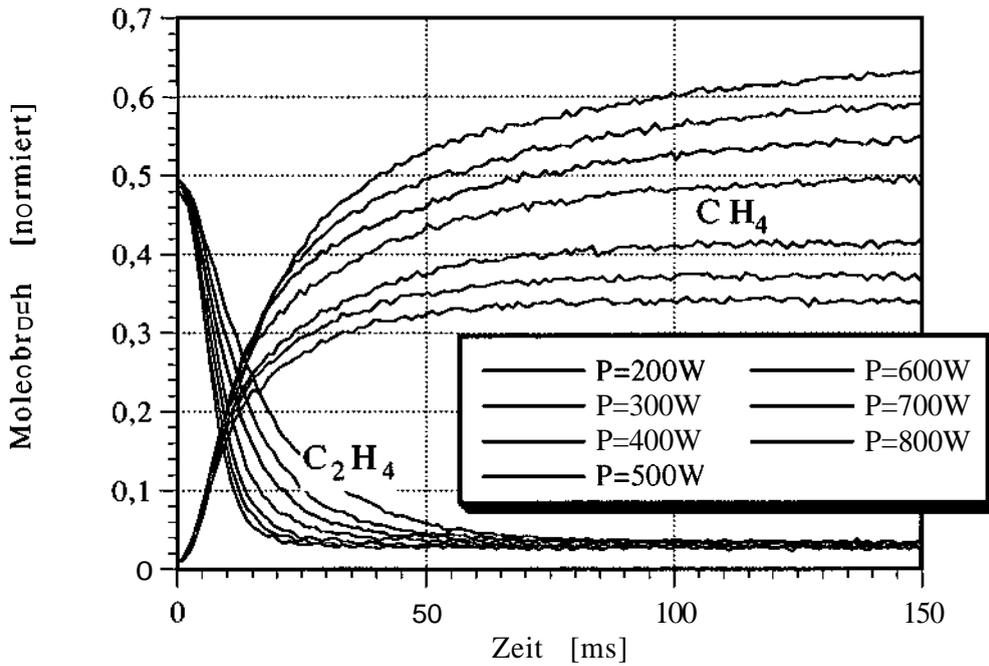


Abb.°E.10a: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 600W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{C}_2\text{H}_4$  in  $\text{H}_2$ .

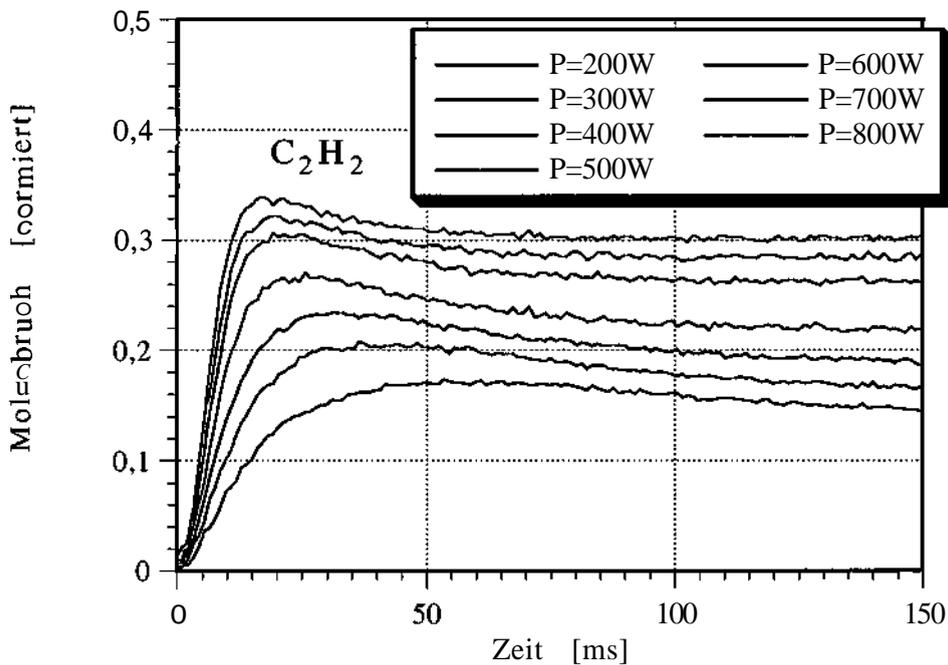


Abb.°E.10b: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{C}_2\text{H}_2$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 600W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{C}_2\text{H}_4$  in  $\text{H}_2$ .

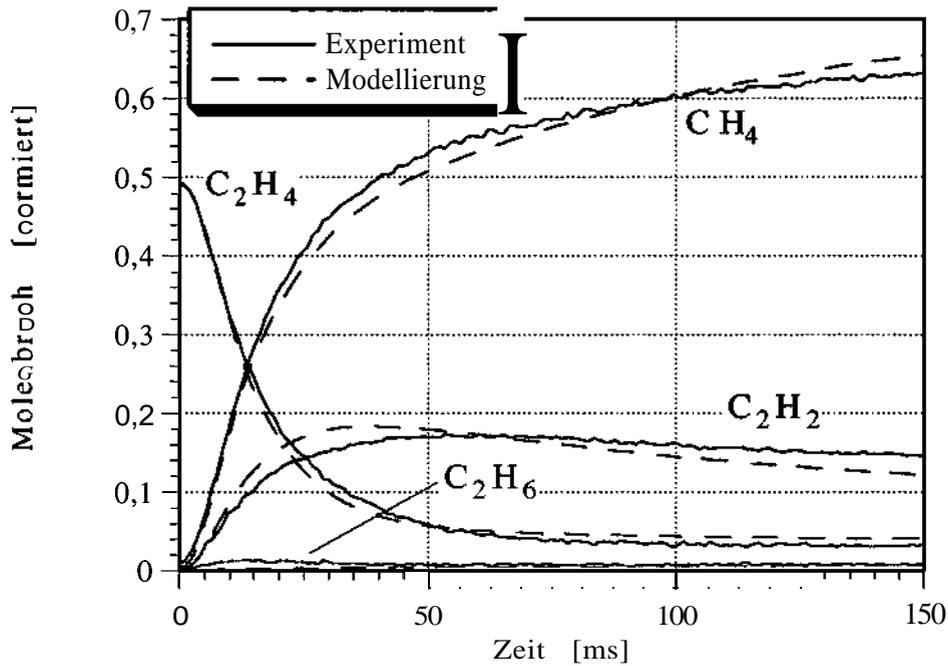


Abb.°E.11a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=600\text{;C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=200\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=800\text{;C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=1,4\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,193\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $C_2H_4$  in  $H_2$ .

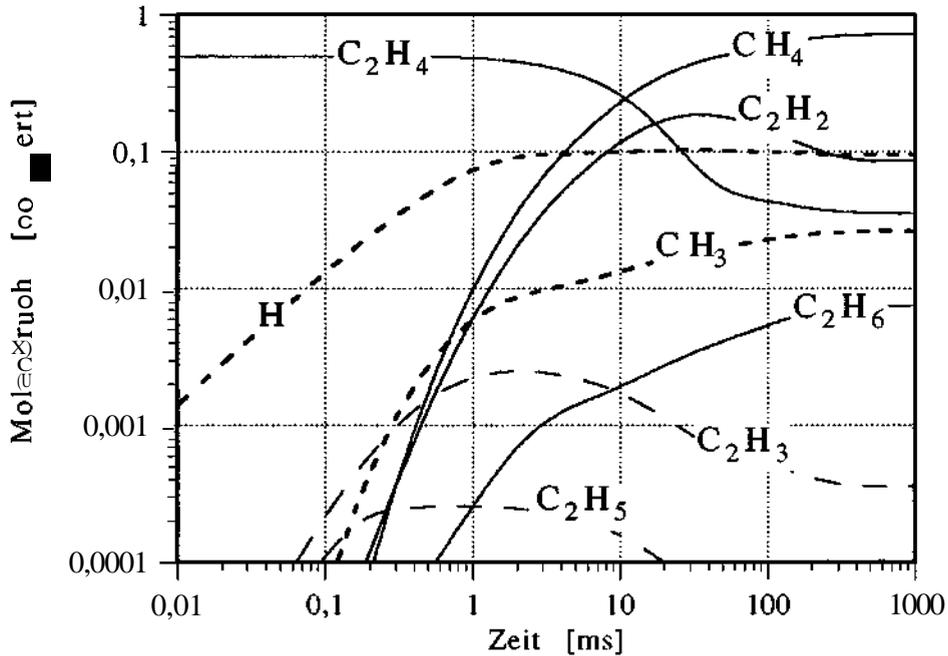


Abb.°E.11b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=800\text{;C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=1,4\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,193\%$ ) zu Experiment aus Abb.°E.11a; es sind alle Spezies im betrachteten Größenbereich dargestellt.

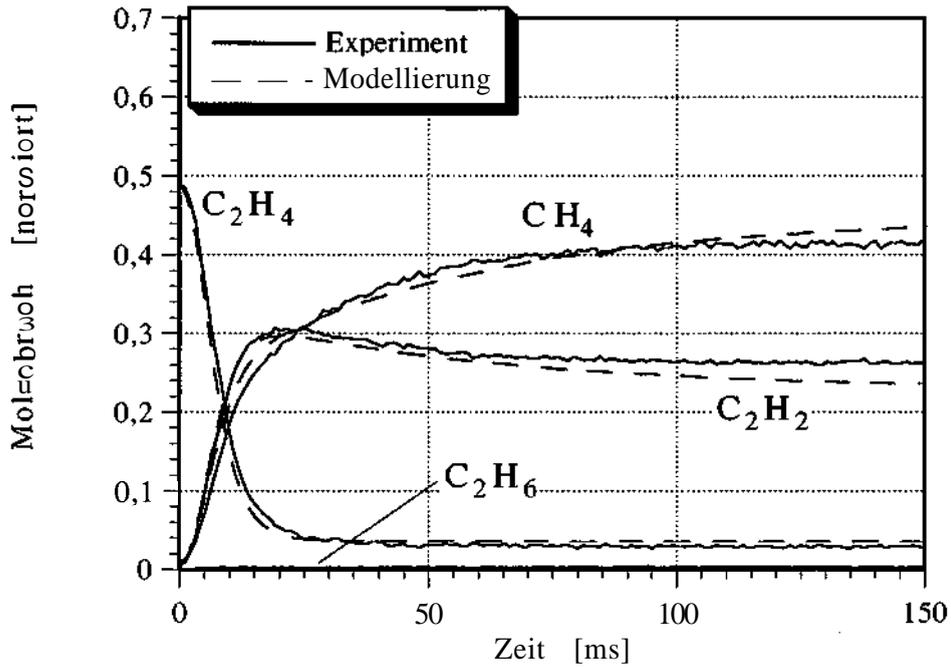


Abb.°E.12a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{Ofen}=600;C$ ,  $p=20mbar$ ,  $P=600W$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{Gas}=850;C$ ,  $k_{Diss}=3,7s^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,499\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $C_2H_4$  in  $H_2$ .

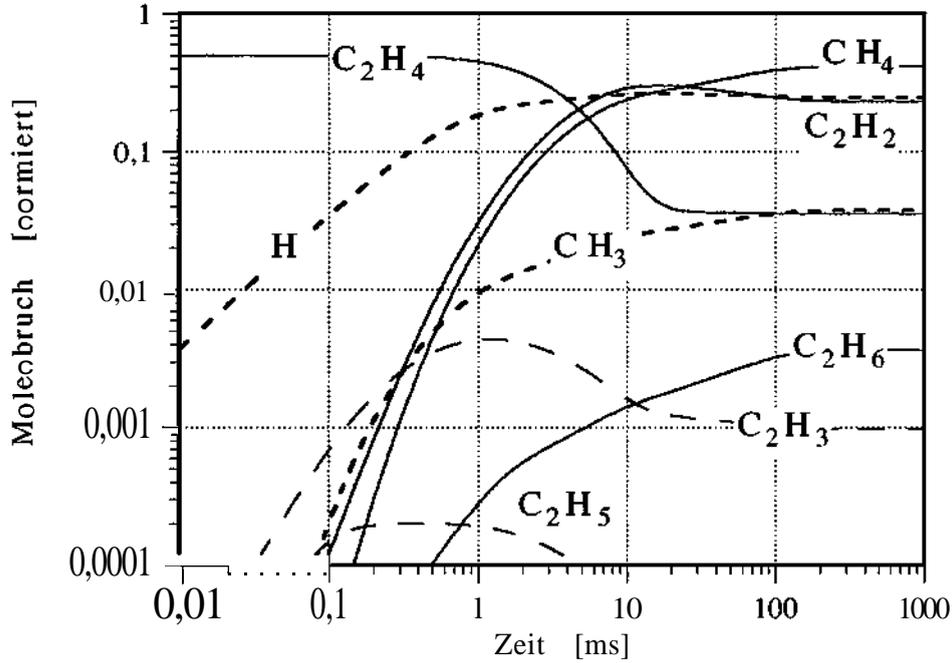


Abb.°E.12b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{Gas}=850;C$ ,  $k_{Diss}=3,7s^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,499\%$ ) zu Experiment aus Abb.°E.12a; es sind alle Spezies im betrachteten Größenbereich dargestellt.

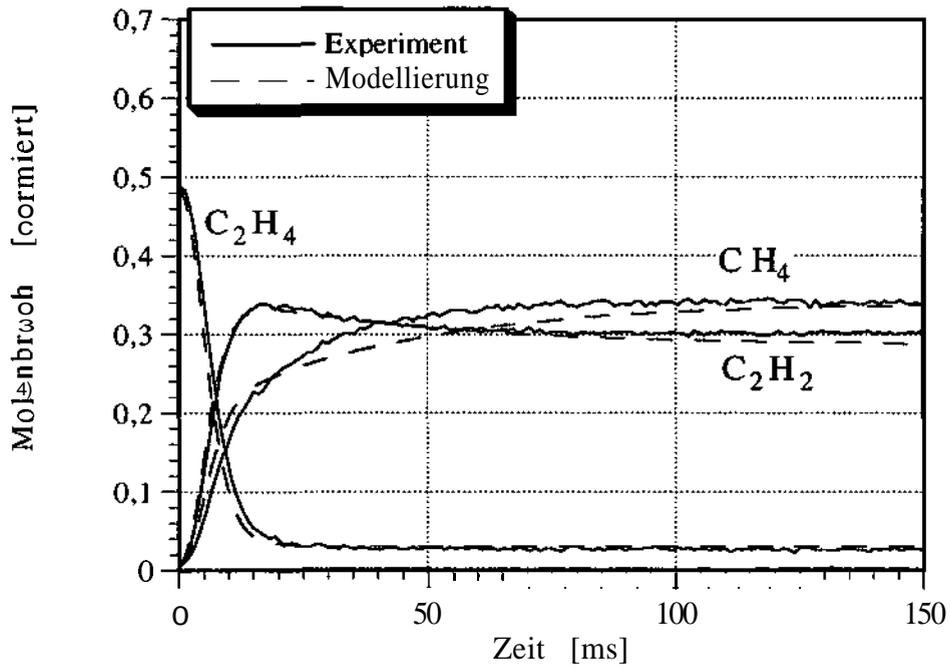


Abb. E.13a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=800\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=870^\circ\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=5,0\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_\infty=0,690\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $C_2H_4$  in  $H_2$ .

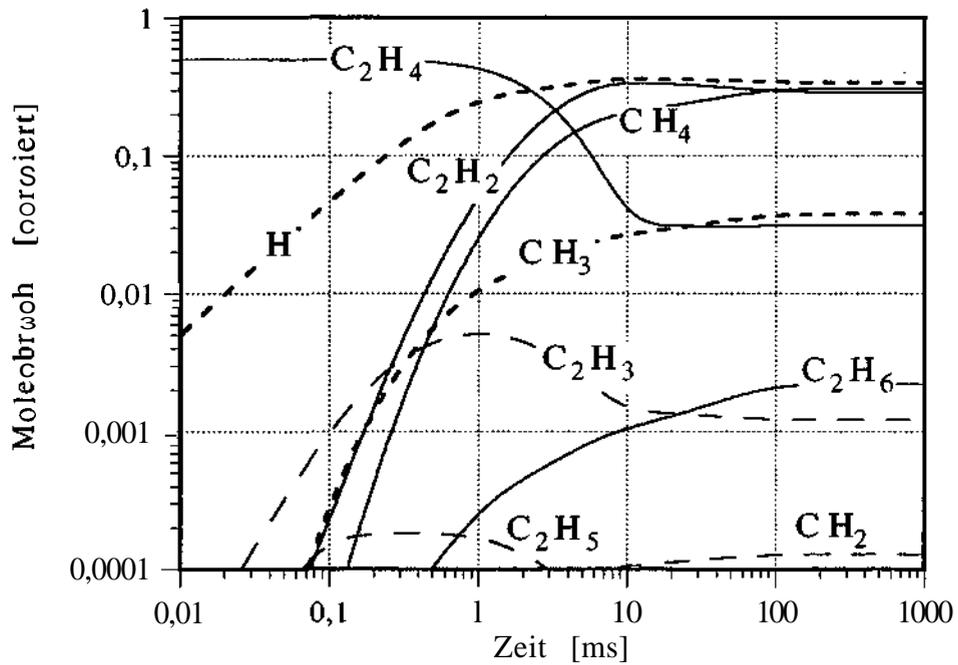


Abb. E.13b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=870^\circ\text{C}$ ;  $k_{\text{Diss}}=5,0\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_\infty=0,690\%$ ) zu Experiment aus Abb. E.13a; es sind alle Spezies im betrachteten Größenbereich dargestellt.

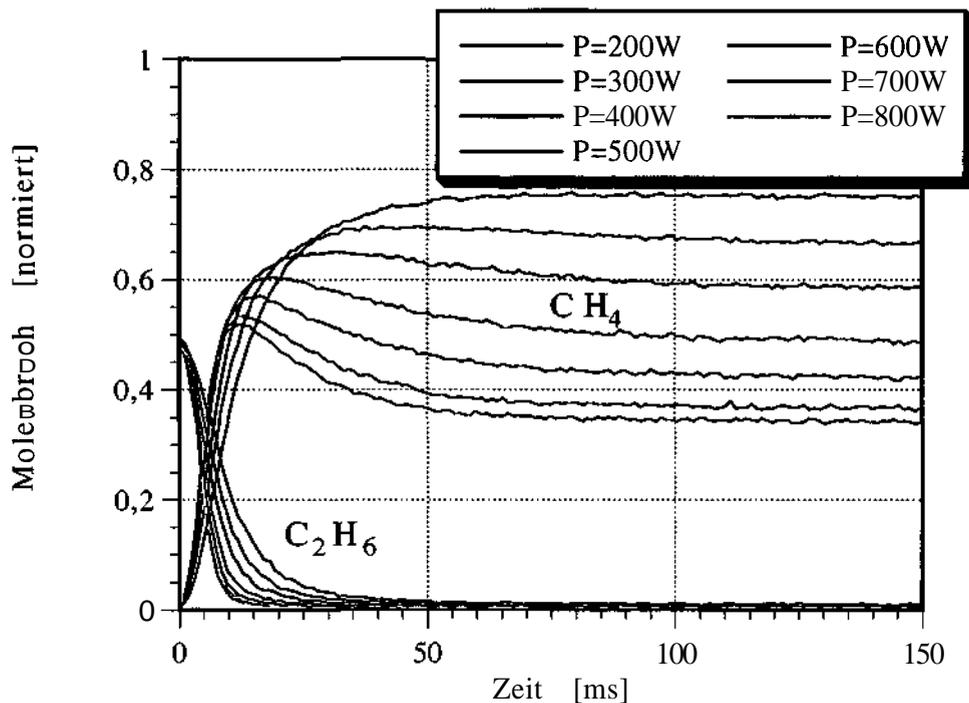


Abb.°E.14a: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 800W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{C}_2\text{H}_6$  in  $\text{H}_2$ .

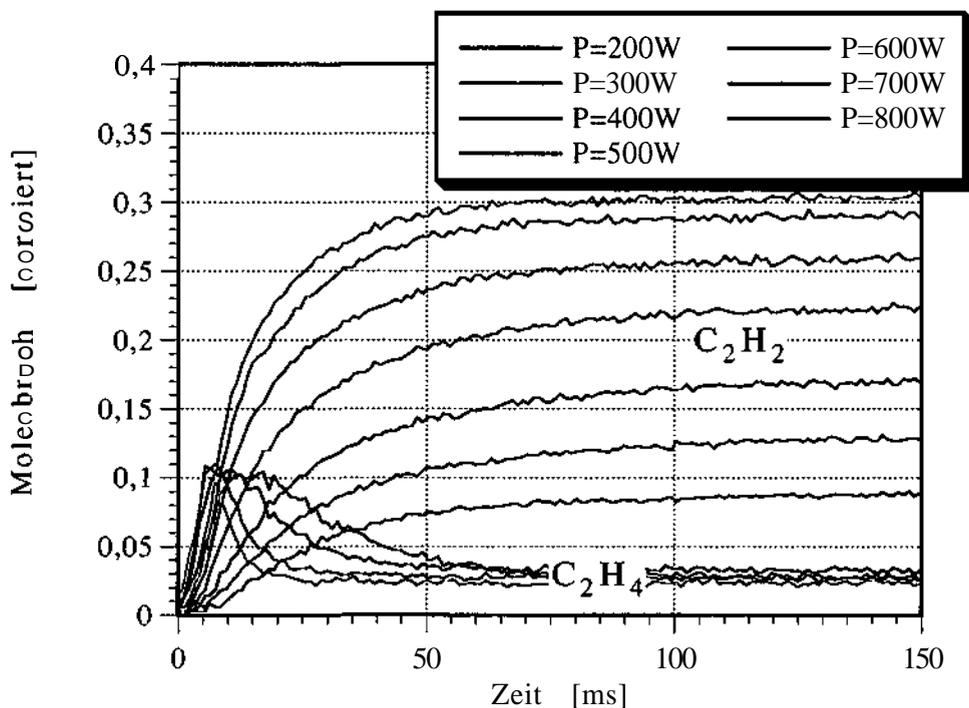


Abb.°E.14b: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 800W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{C}_2\text{H}_6$  in  $\text{H}_2$ .

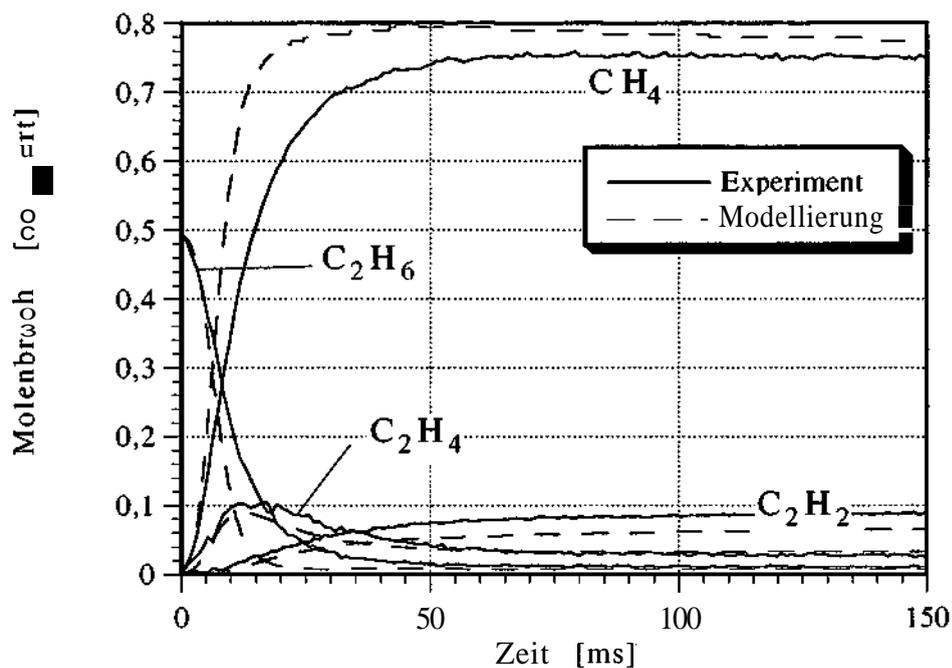


Abb.°E.15a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=600\text{;C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=200\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=800\text{;C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=1,2\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,169\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> in H<sub>2</sub>.

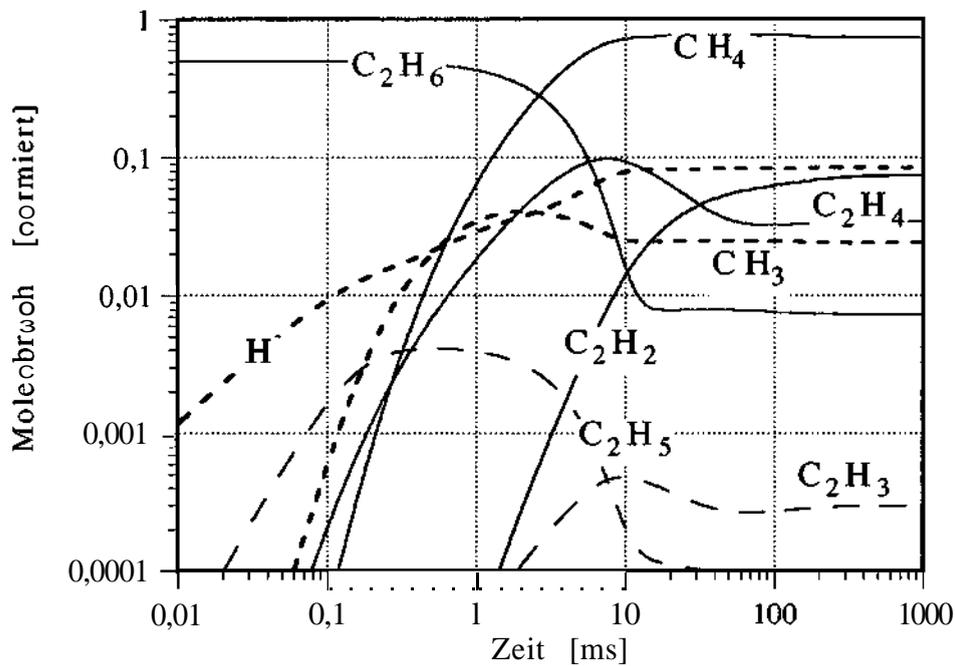


Abb.°E.15b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=800\text{;C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=1,2\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,169\%$ ) zu Experiment aus Abb.°E.15a; es sind alle Spezies im betrachteten Größenbereich dargestellt.

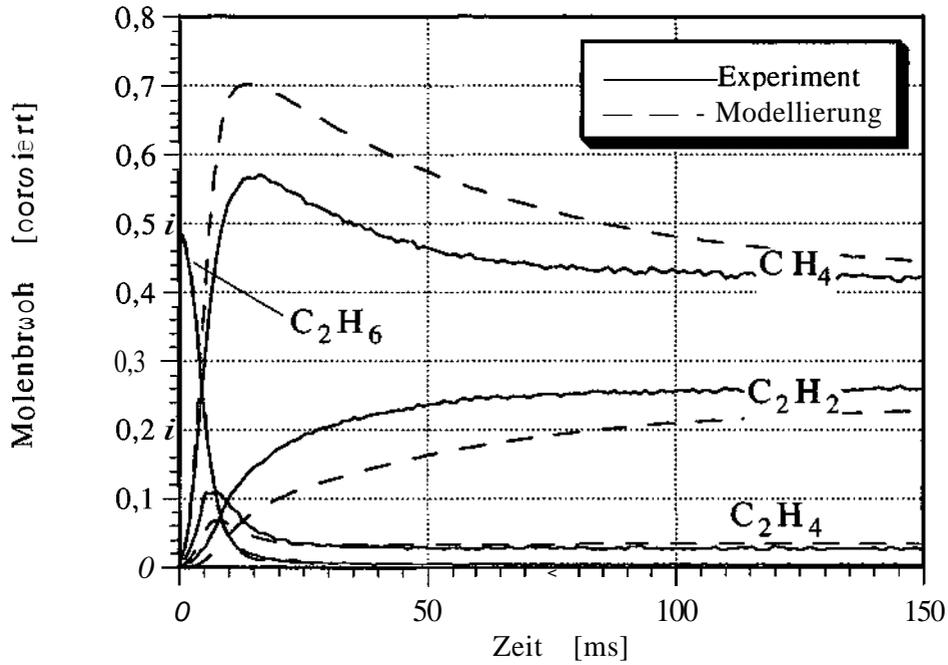


Abb.°E.16a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{Ofen}=600\text{;C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=600\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{Gas}=860\text{;C}$ ,  $k_{Diss}=3,7\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,510\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $C_2H_6$  in  $H_2$ .

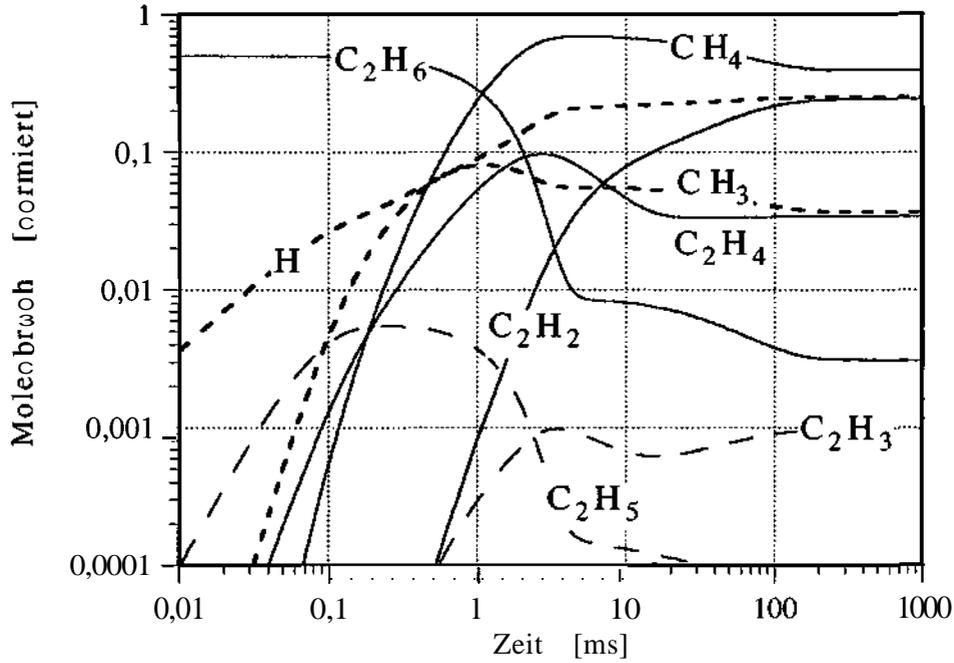


Abb.°E.16b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{Gas}=860\text{;C}$ ,  $k_{Diss}=3,7\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,510\%$ ) zu Experiment aus Abb.°E.16a; es sind alle Spezies im betrachteten Größenbereich dargestellt.

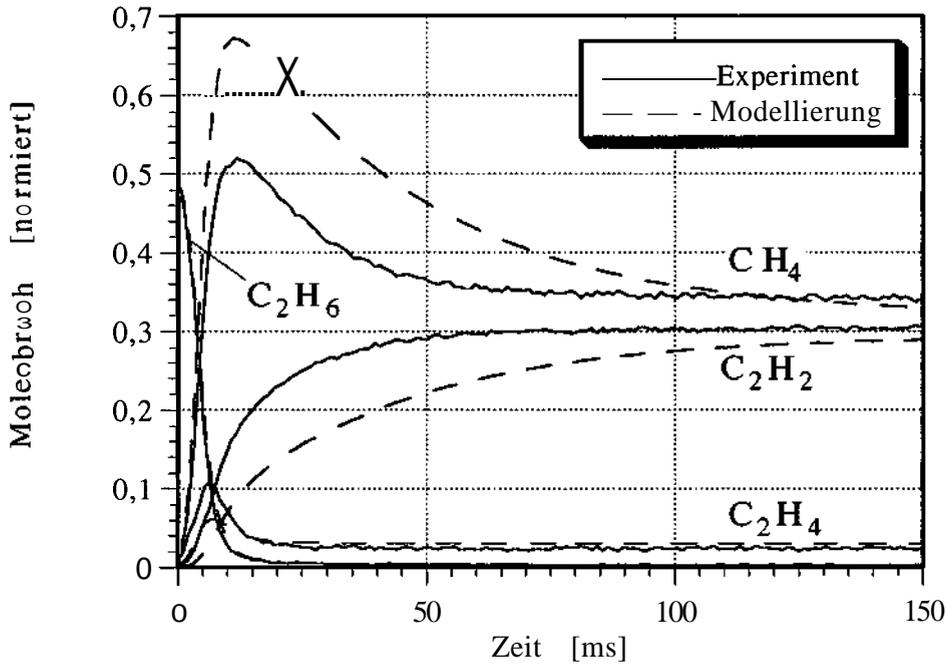


Abb.°E.17a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{Ofen}=600;C$ ,  $p=20mbar$ ,  $P=800W$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{Gas}=880;C$ ,  $k_{Diss}=5,0s^{-1}$ ,  $\alpha_{ss}=0,705\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $C_2H_6$  in  $H_2$ .

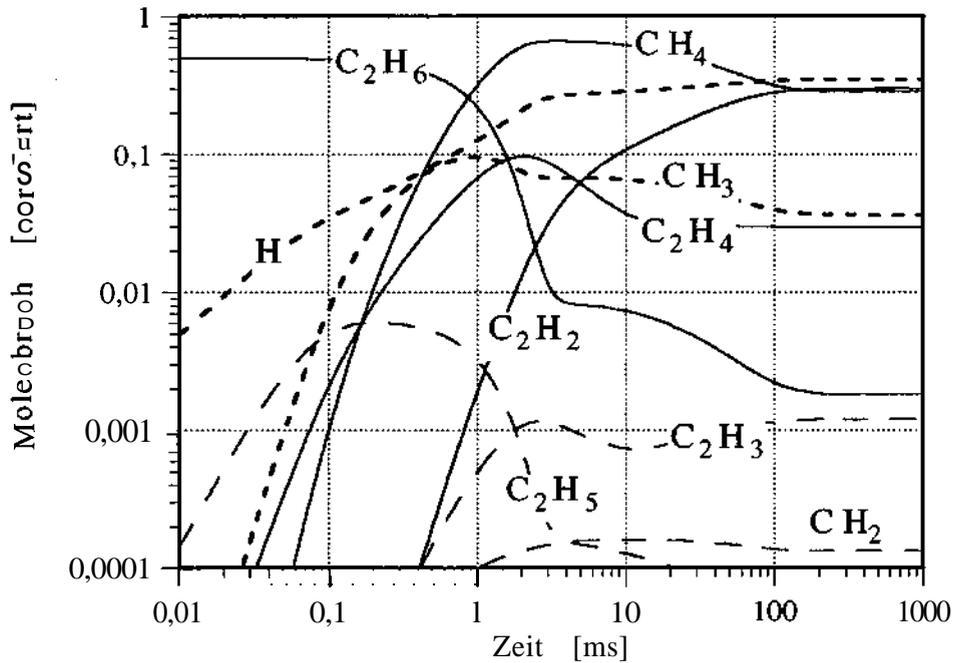


Abb.°E.17b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{Gas}=880;C$ ,  $k_{Diss}=5,0s^{-1}$ ,  $\alpha_{ss}=0,705\%$ ) zu Experiment aus Abb.°E.17a; es sind alle Spezies im betrachteten Größenbereich dargestellt.

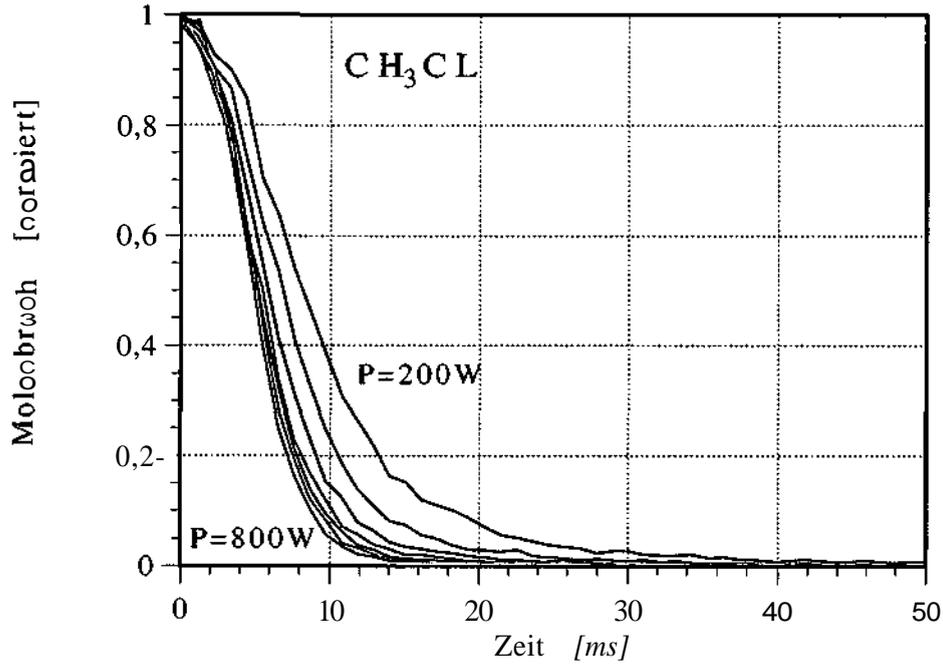


Abb.°E.18: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 800W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in  $\text{H}_2$ .

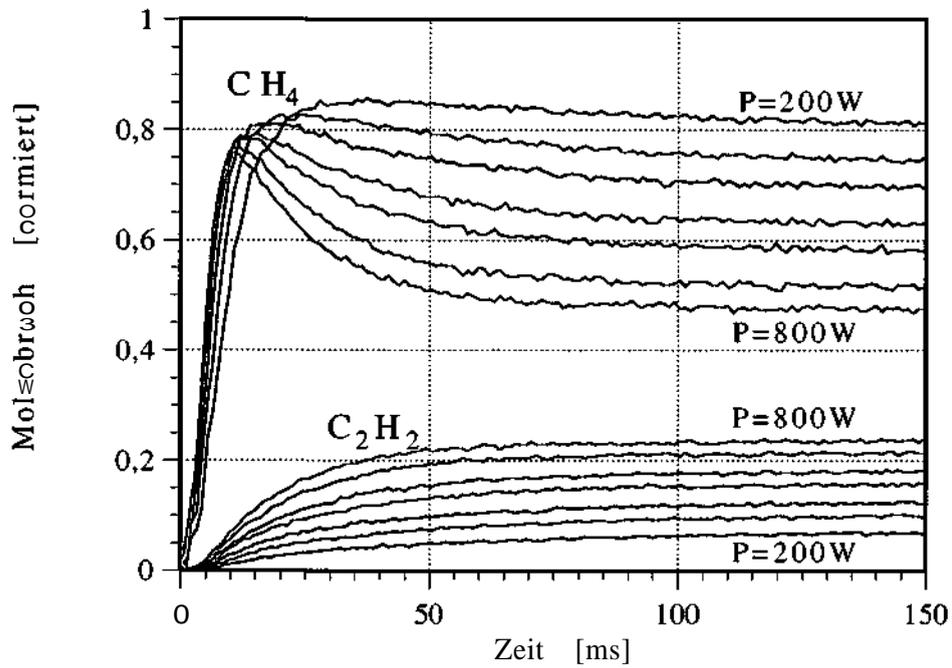


Abb. E. 19: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 800W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in  $\text{H}_2$ .

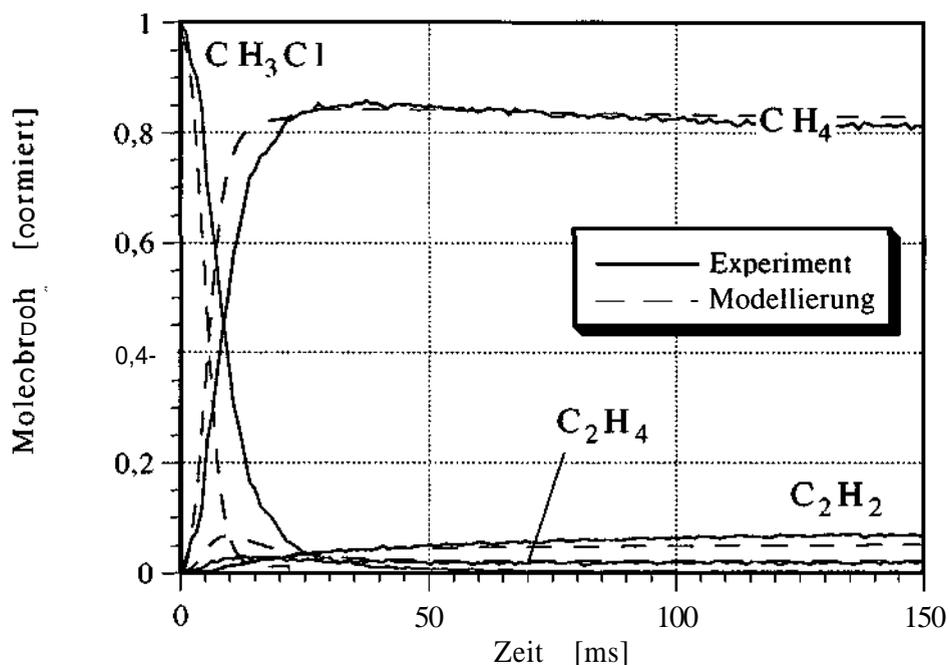


Abb.°E20a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=600^{\circ}\text{C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=200\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=780^{\circ}\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=1,4\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,223\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in  $\text{H}_2$ .

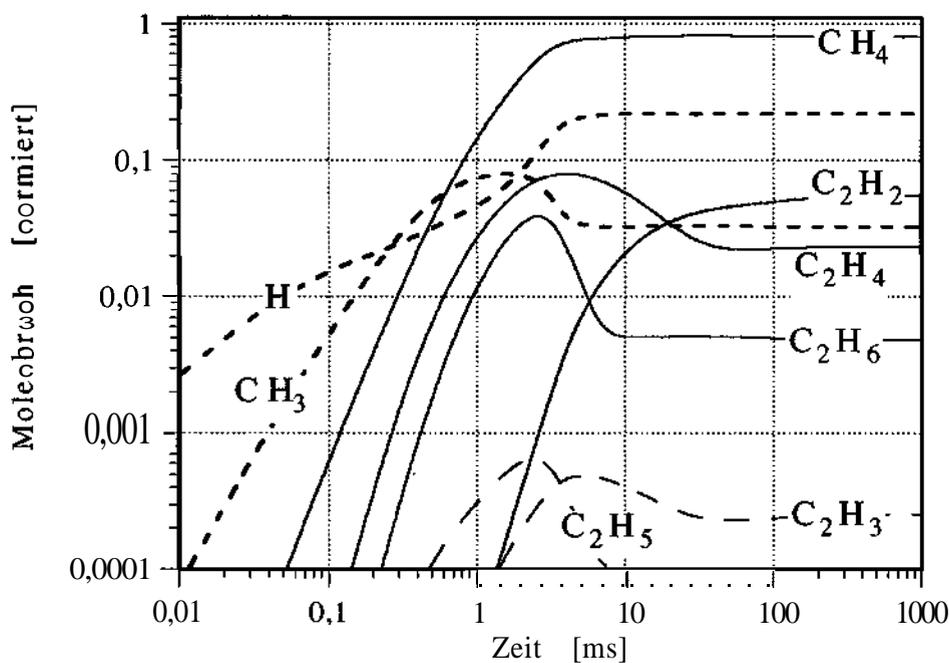


Abb. E.20b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=780^{\circ}\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=1,4\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,223\%$ ) zu Experiment aus Abb. E.20a; es sind alle Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

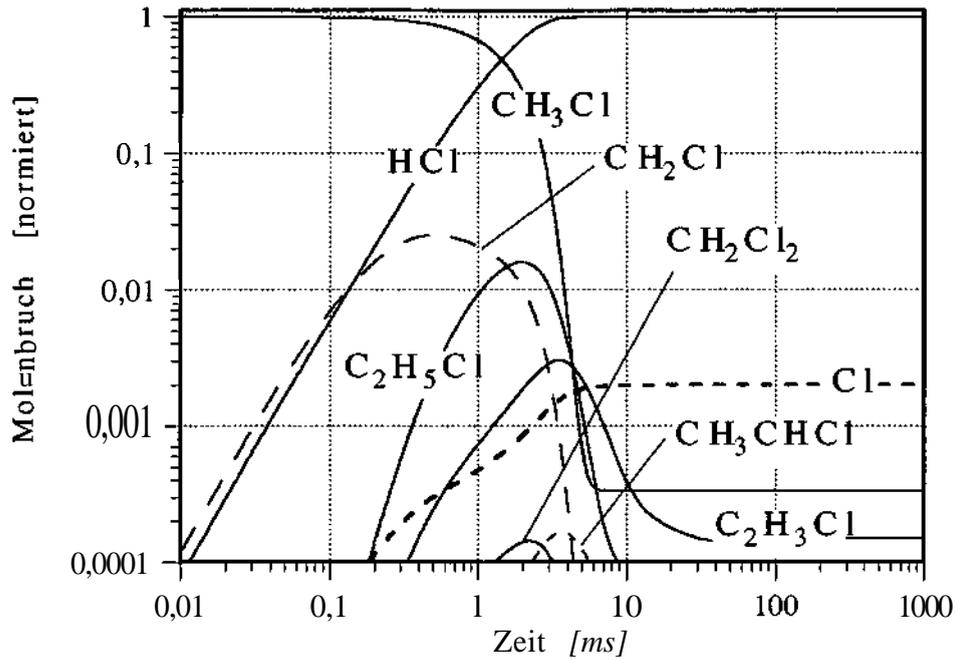


Abb.°E.20c: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=780^\circ\text{C}$ ;  $k_{\text{Diss}}=1,4\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,223\%$ ) zu Experiment aus Abb.°E.20a; es sind alle chlorierten Kohlenwasserstoffe im betrachteten Gr ßenbereich dargestellt.

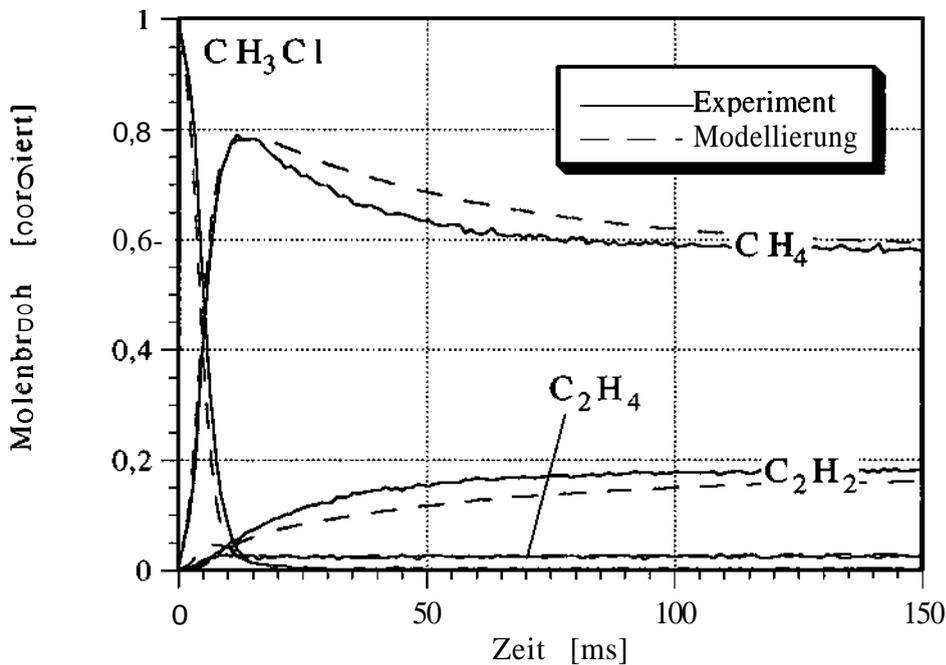


Abb. E.21a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=600\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=820^\circ\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=3,7\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,557\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in  $\text{H}_2$ .

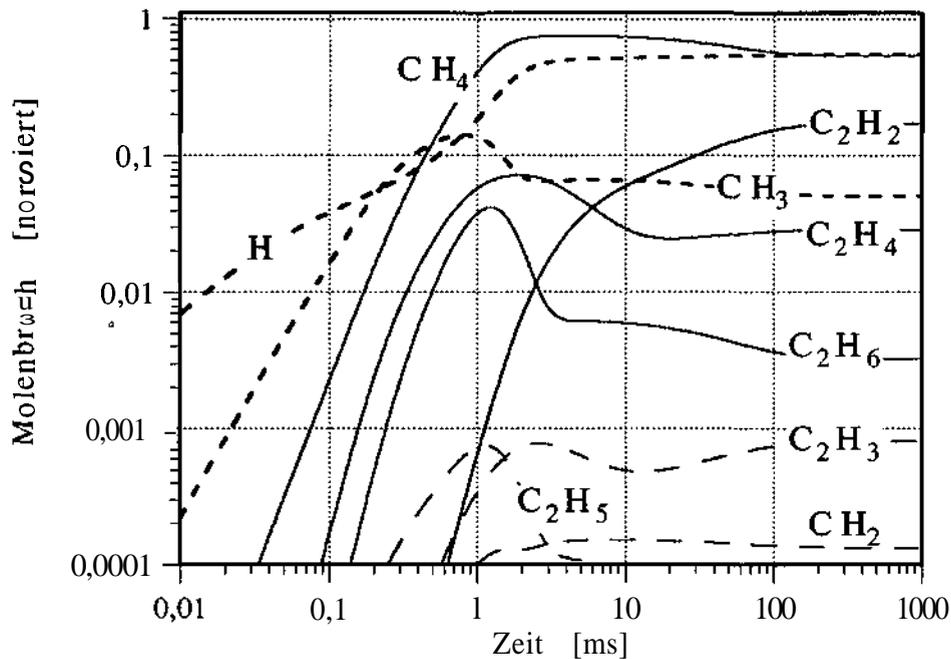


Abb.°E.21b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=820^{\circ}\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=3,7\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,557\%$ ) zu Experiment aus Abb.°E.21a; es sind alle Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

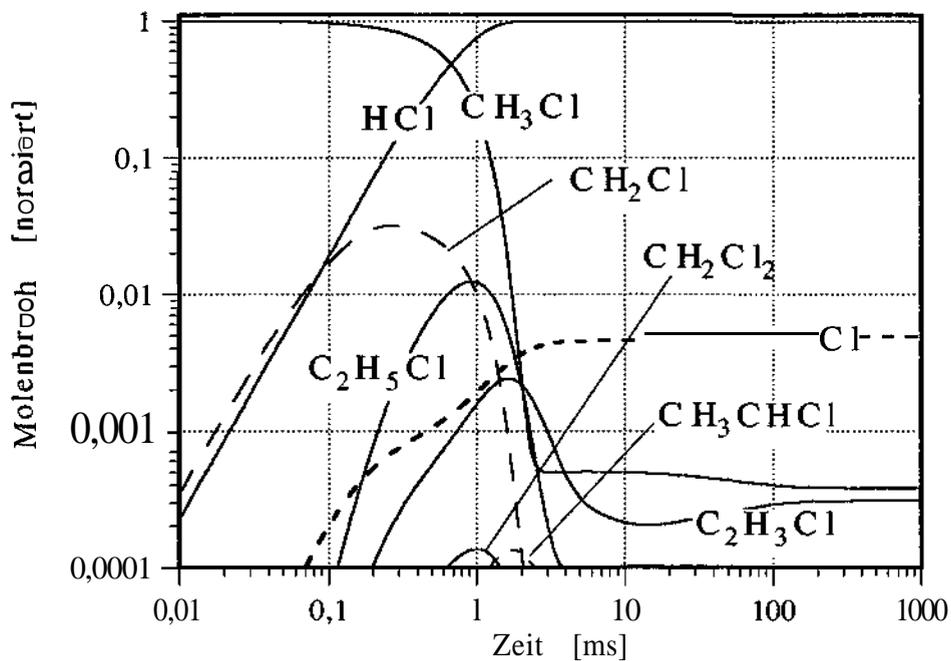


Abb. E.21c: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=820^{\circ}\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=3,7\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,557\%$ ) zu Experiment aus Abb. E.21a; es sind alle chlorierten Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

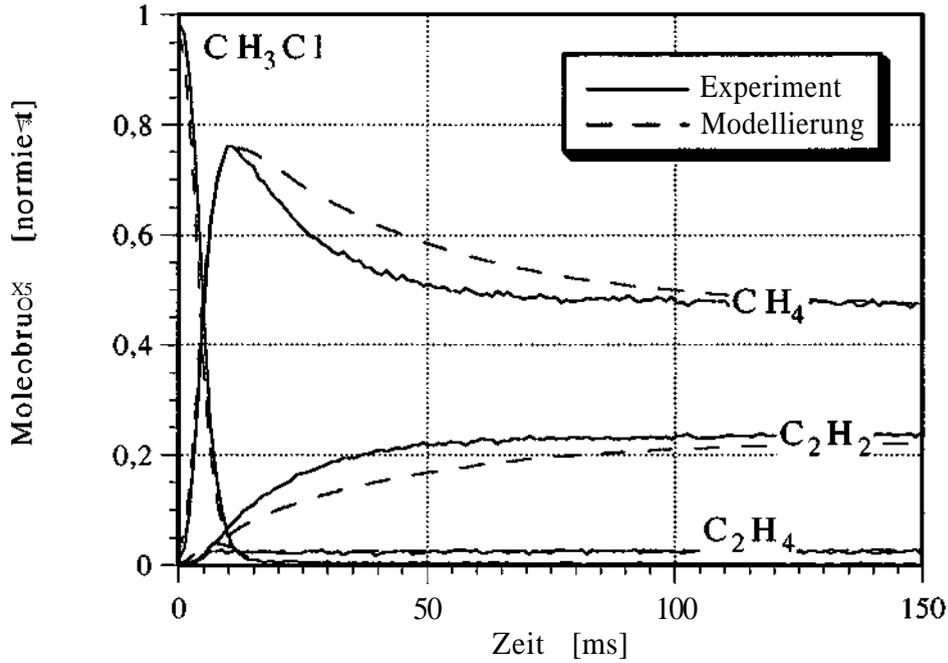


Abb. E.22a: Vergleich von zeitabhängigen Molebruchten ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=800\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=840^\circ\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=5,0\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_\infty=0,759\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in  $\text{H}_2$ .

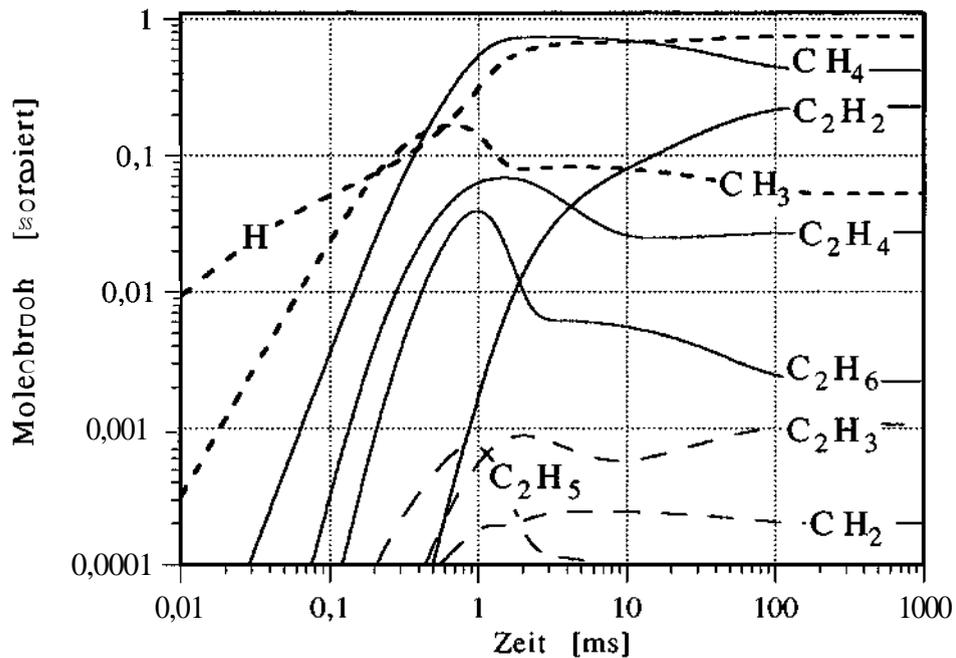


Abb. E.22b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=840^\circ\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=5,0\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_\infty=0,759\%$ ) zu Experiment aus Abb. E.22a; es sind alle Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

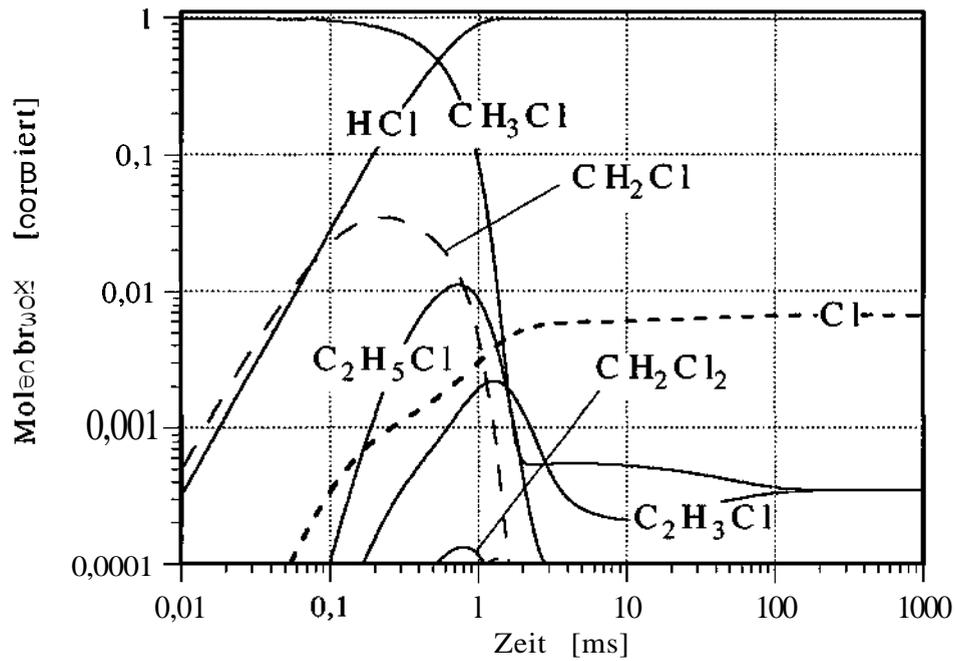


Abb. °E.22c: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=840\text{iC}$ ,  $k_{\text{Diss}}=5,0\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,759\%$ ) zu Experiment aus Abb. °E.20a; es sind alle chlorierten Kohlenwasserstoffe im betrachteten Gr ßenbereich dargestellt.

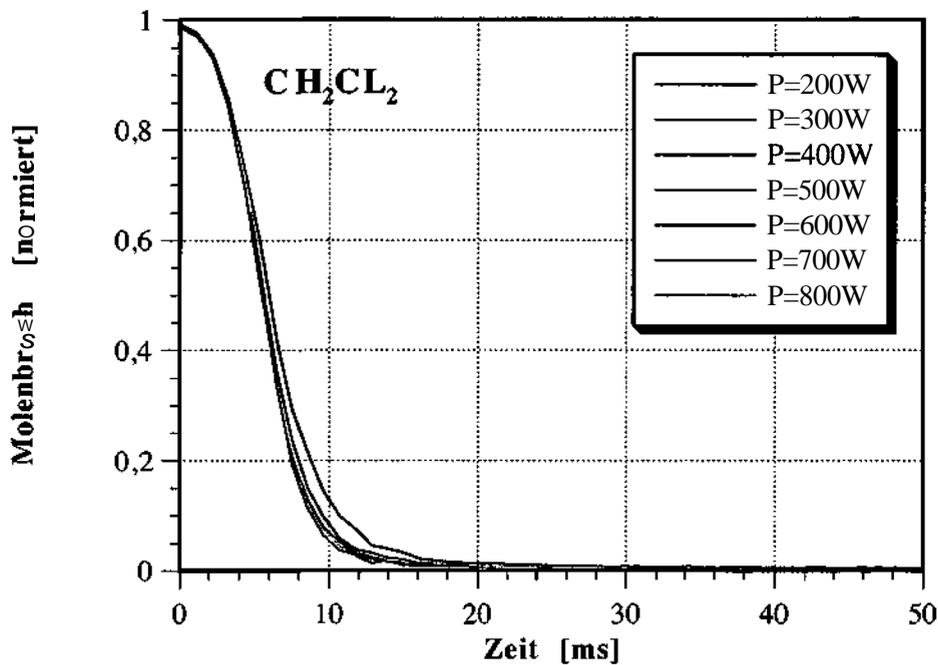


Abb. E.23: Gemessene und normierte Molenbrüche von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 800W in 100W Abständen); Druck p=20mbar, Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^{\circ}\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>.

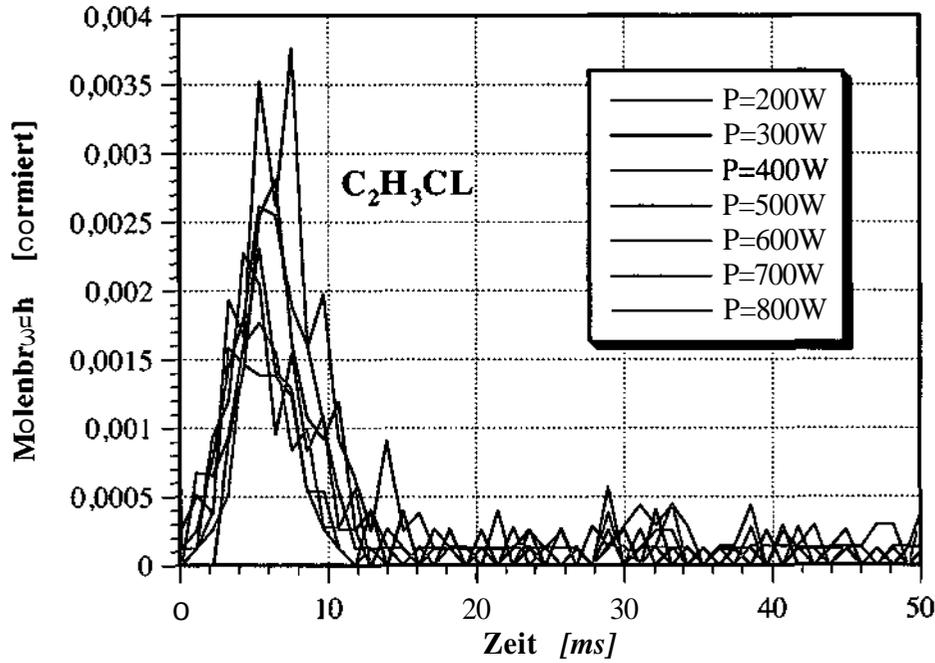


Abb.°E.24: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $C_2H_3Cl$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 800W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $CH_2Cl_2$  in  $H_2$ .

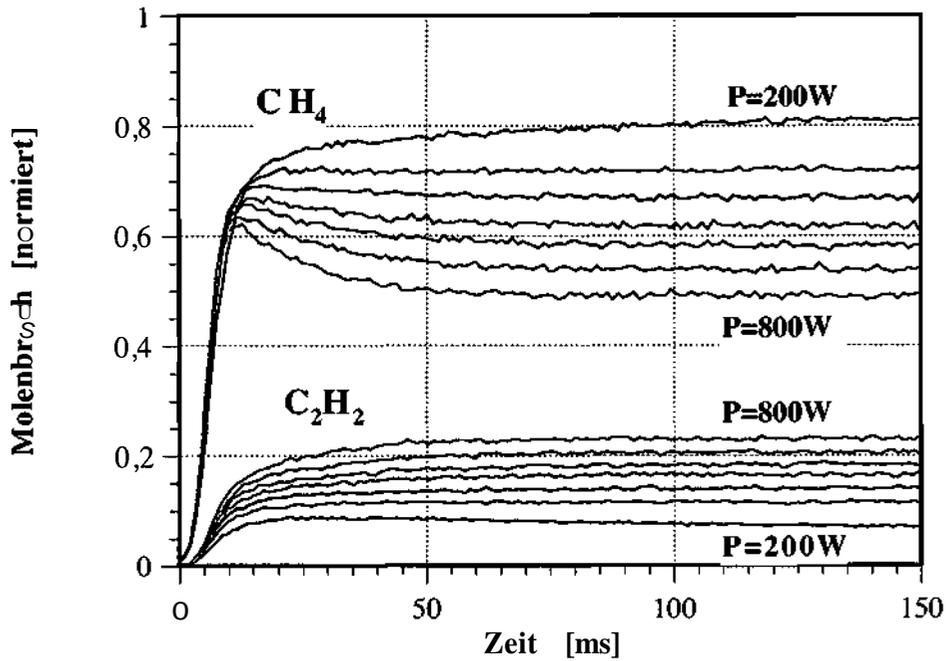


Abb. E.25: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $CH_4$  und  $C_2H_2$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 800W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $CH_2Cl_2$  in  $H_2$ .

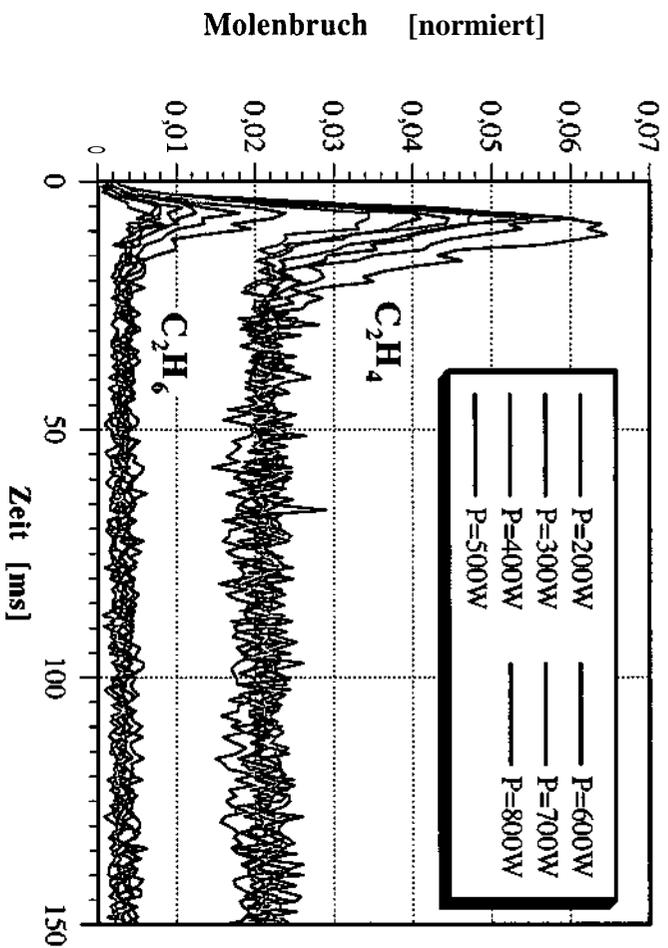


Abb. E.296: O<sub>2</sub>-messungen und normierte Molenbrüche von  $CH_4$  und  $C_2H_6$  in Abhängigkeit von der N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Mischung (200W bis 800W in 100W Abschnitten);  $\phi$  bei  $p=200$  mbar, Ofenreaktor  $T_{Ofen}=600$  °C, Prozessgas-Zusammensetzung: 1%  $CH_4$ , 1%  $C_2H_6$  in  $H_2$ .

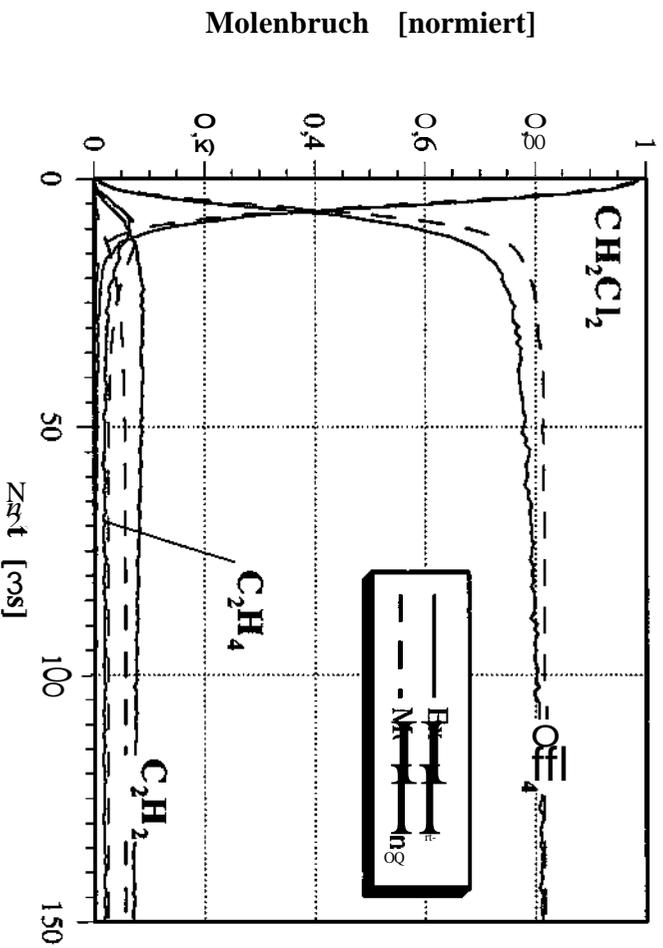


Abb. E.27a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen aus Experiment und Spezies aus Experiment (T<sub>Ofen</sub>=600°C, p=20mbar, P=200W) mit getreuten Molenbrüchen aus Simulation (T<sub>Gas</sub>=780°C,  $k_{BMS}=1,4s^{-1}$ ,  $\alpha_{\alpha}=0,220\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung: 1%  $CH_2Cl_2$ , 1%  $H_2$ .

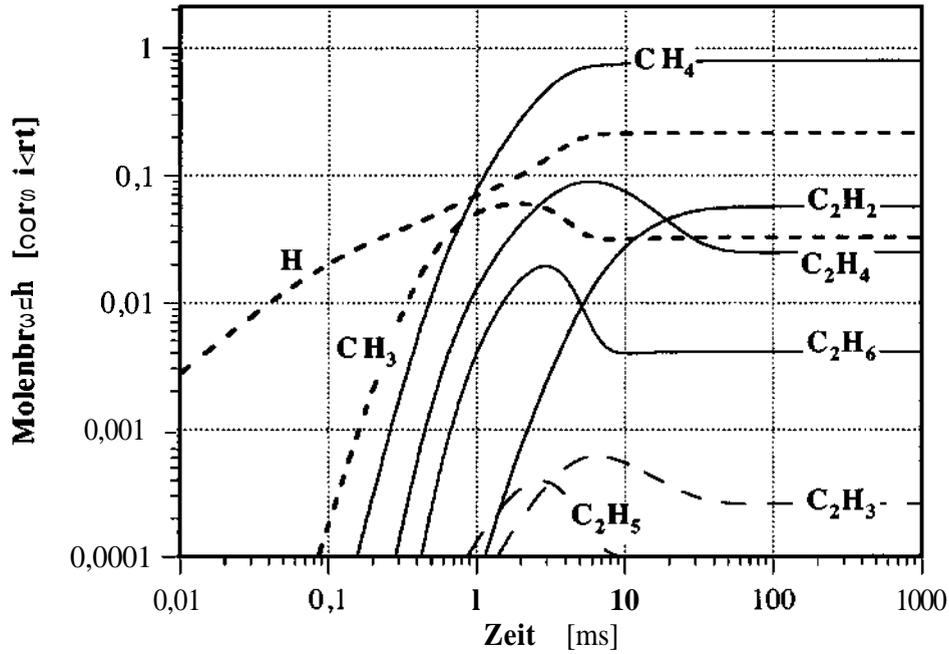


Abb.°E.27b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=780\text{;C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=1,4\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,220\%$ ) zu Experiment aus Abb.°E.27a; es sind alle Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

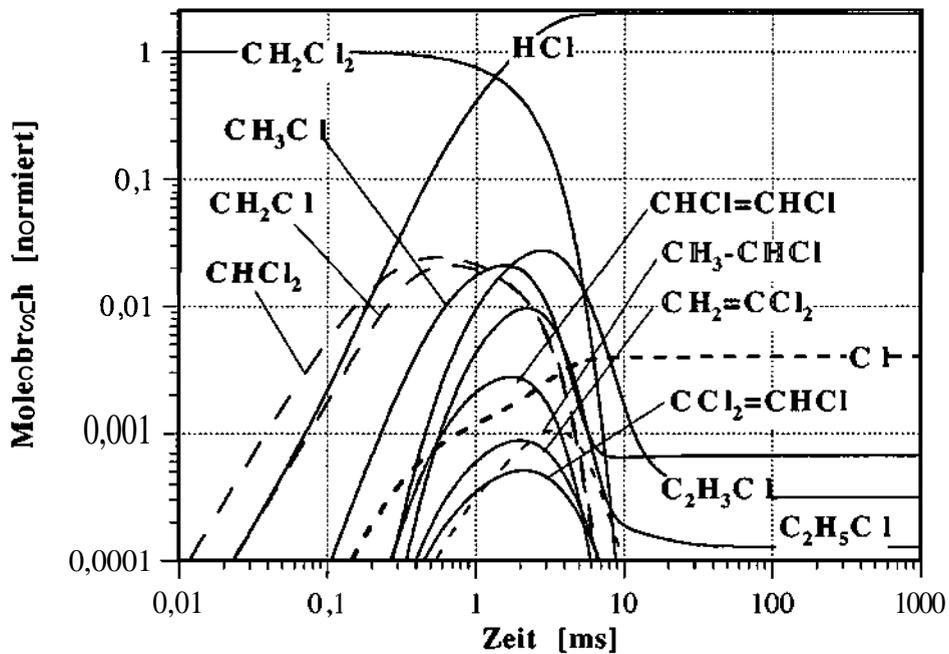


Abb. E.27c: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=780\text{;C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=1,4\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,220\%$ ) zu Experiment aus Abb. E.27a; es sind alle chlorierten Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

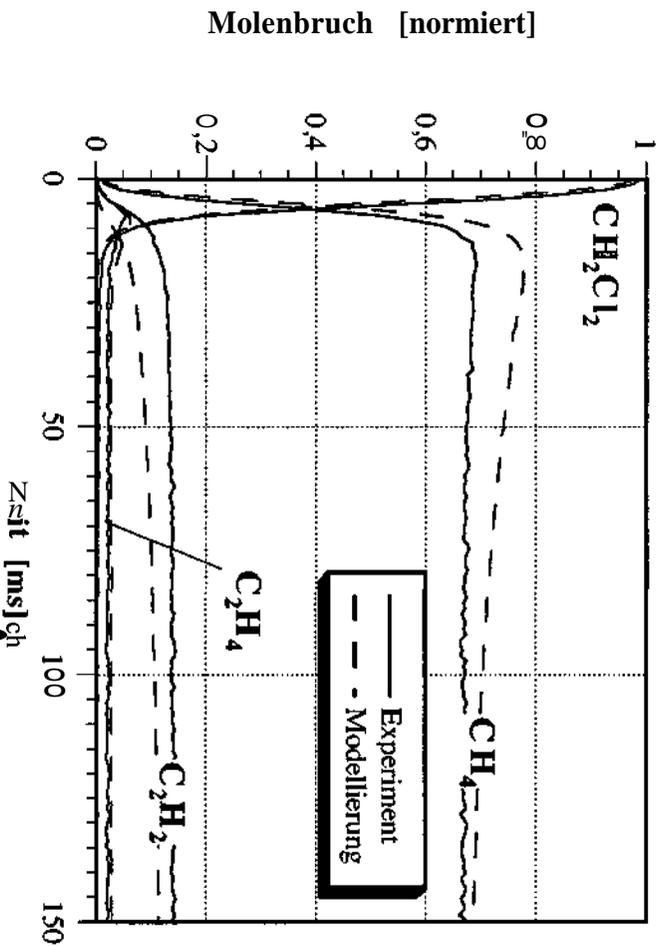


Abb. E.28a Vergleich der zeitabhängigen Molenbruchentwicklung (T<sub>Gas</sub>=600°C, p=80mbar, P=600W) mit dem Modell (T<sub>Gas</sub>=820°C, k<sub>Gas</sub>=3,7s<sup>-1</sup>, α<sub>Gas</sub>=0,550%).

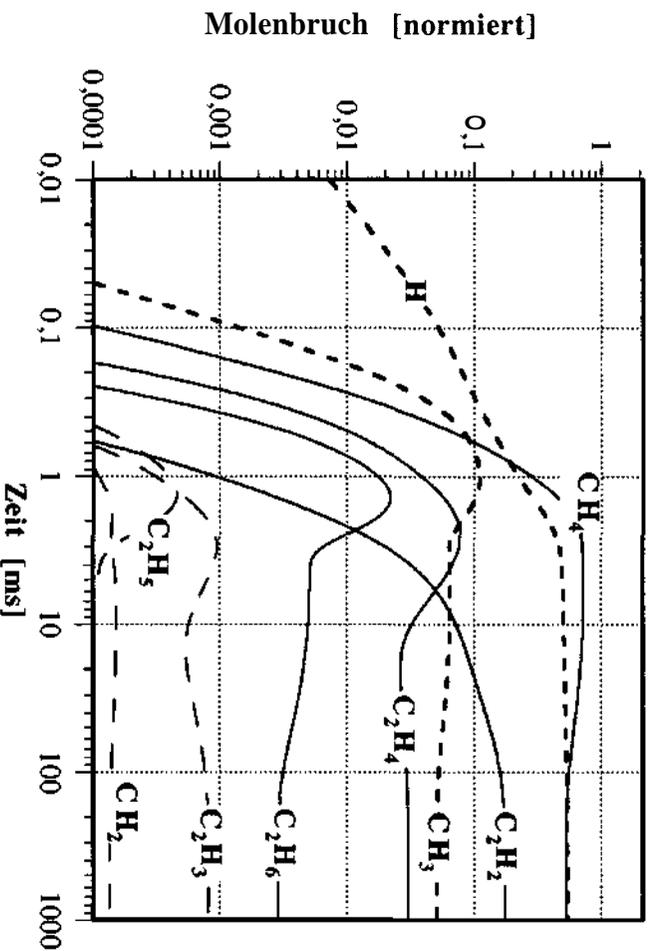


Abb. E.28b: Ungenutzte und normierte Molenbruchrechnungen (T<sub>Gas</sub>=820°C, k<sub>Gas</sub>=3,7s<sup>-1</sup>, α<sub>Gas</sub>=0,550%) zu Experiment aus Abb. E.28a; die Kurven sind alle Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.



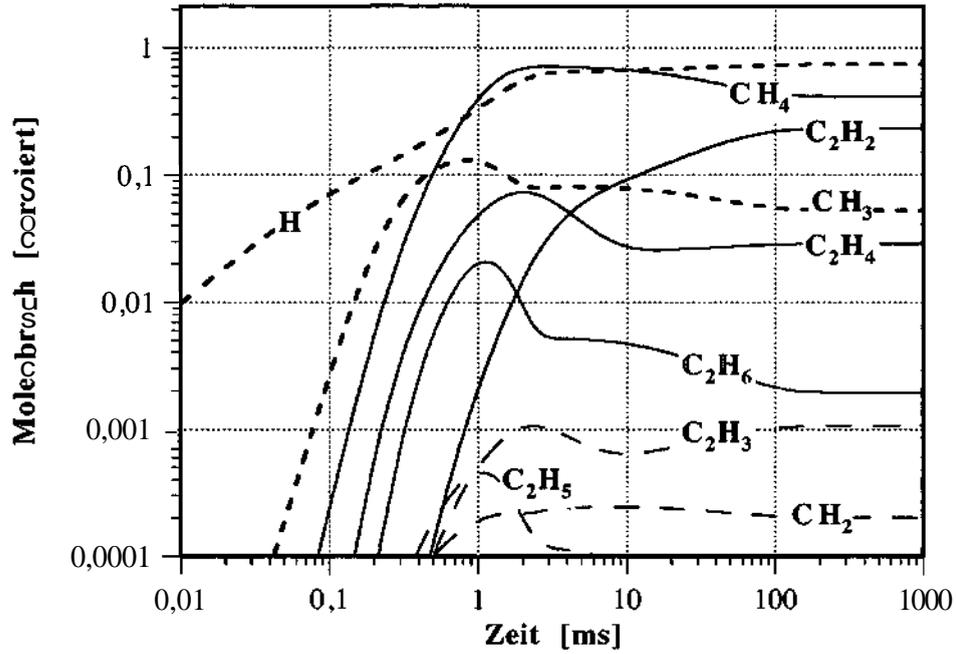


Abb.°E.29b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=840^{\circ}\text{C}$ ;  $k_{\text{Diss}}=5,0\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,751\%$ ) zu Experiment aus Abb.°E.29a; es sind alle Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

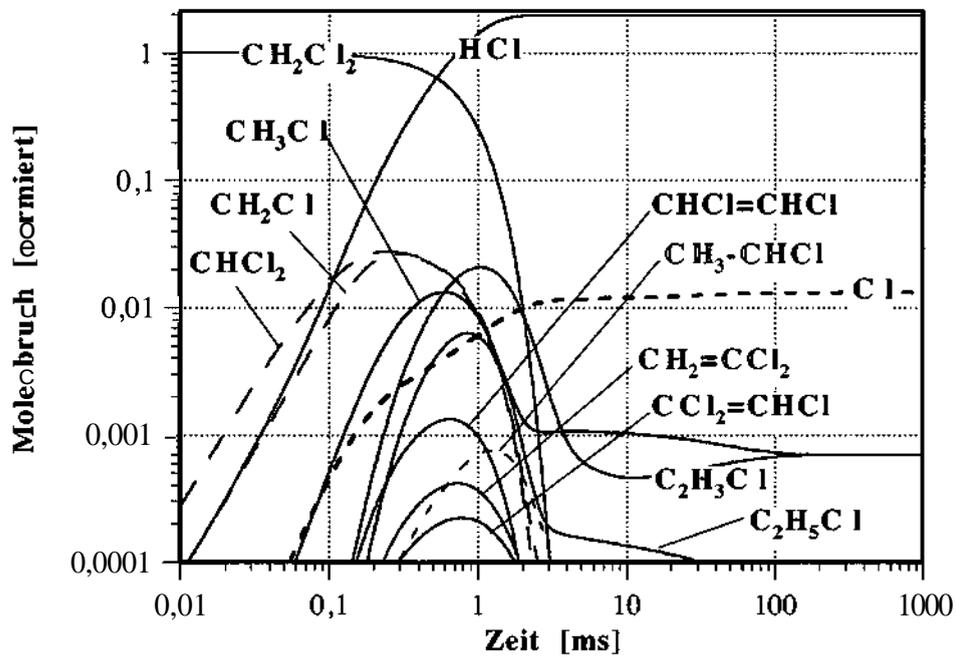


Abb. E.29c: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=840^{\circ}\text{C}$ ;  $k_{\text{Diss}}=5,0\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,751\%$ ) zu Experiment aus Abb. E.29a; es sind alle chlorierten Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

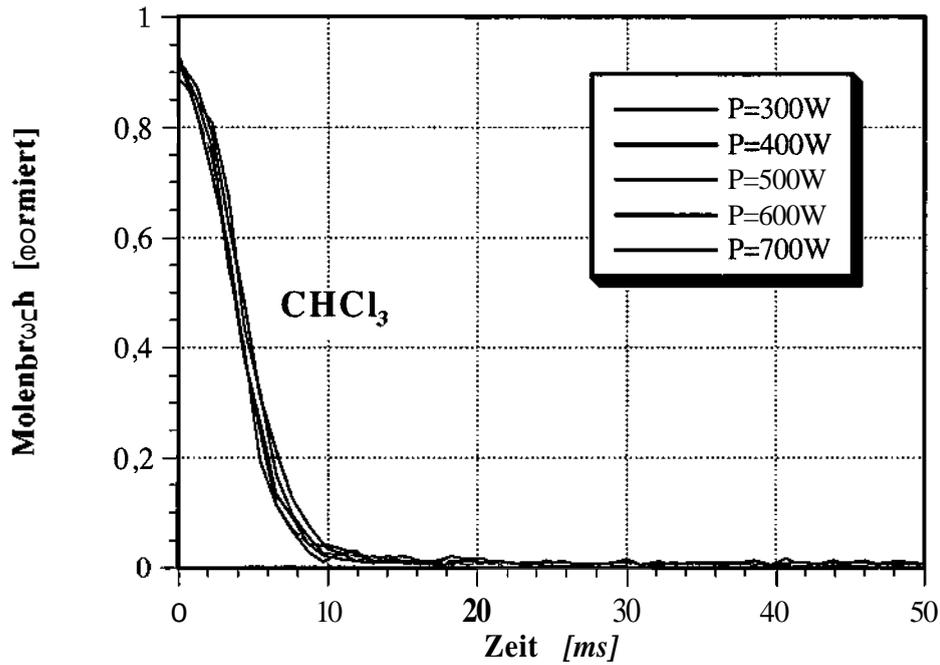


Abb.°E.30: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{CHCl}_3$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (300W bis 700W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=550^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{CHCl}_3$  in  $\text{H}_2$ .

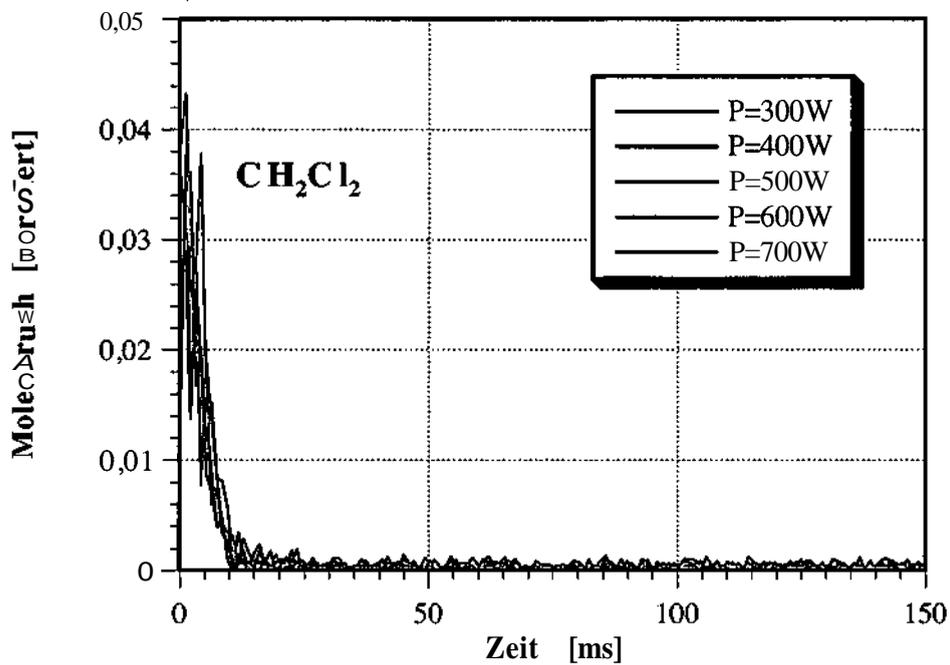


Abb. E.31: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (300W bis 700W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=550^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{CHCl}_3$  in  $\text{H}_2$ .

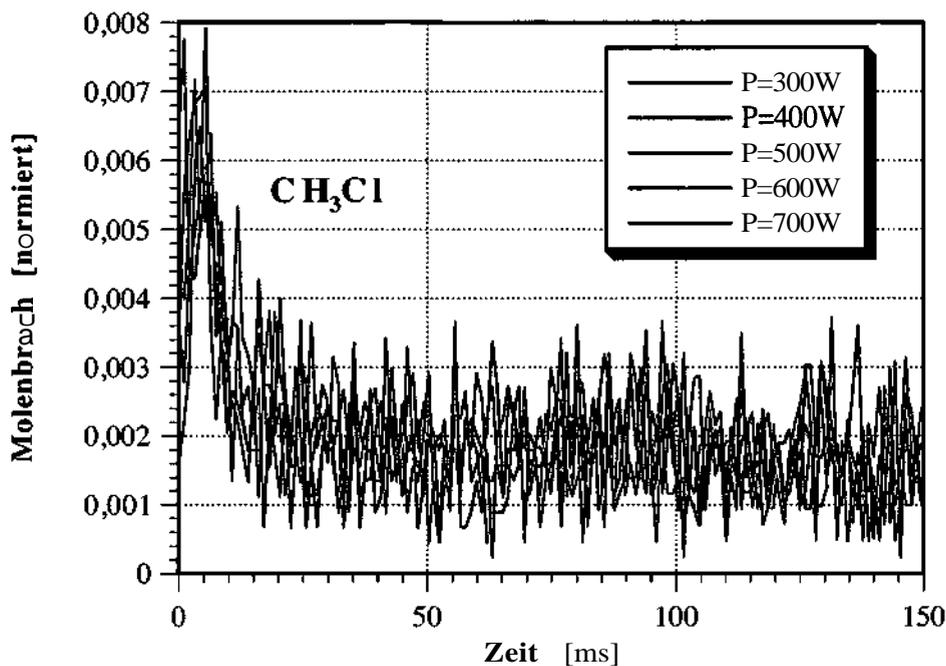


Abb.°E.32: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (300W bis 700W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=550^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{CHCl}_3$  in  $\text{H}_2$ .

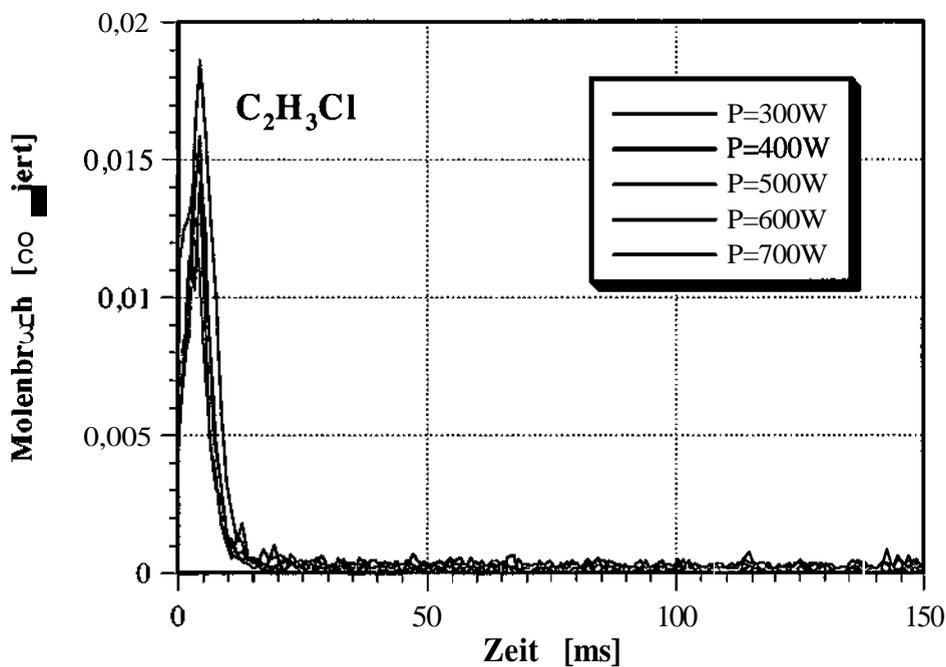


Abb. E.33: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (300W bis 700W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=550^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{CHCl}_3$  in  $\text{H}_2$ .

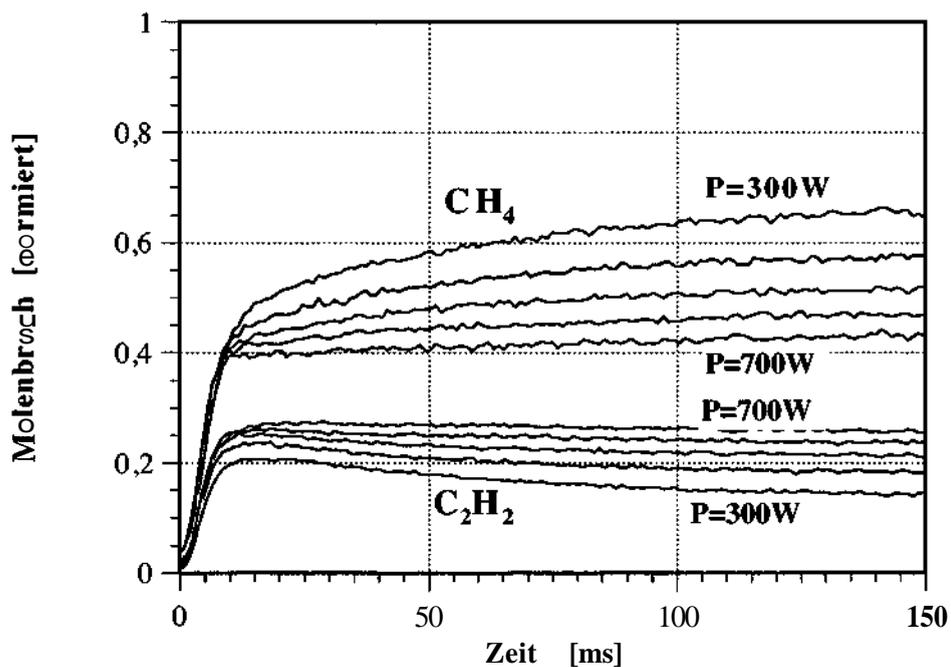


Abb.°E.34: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (300W bis 700W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=550^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{CHCl}_3$  in  $\text{H}_2$ .

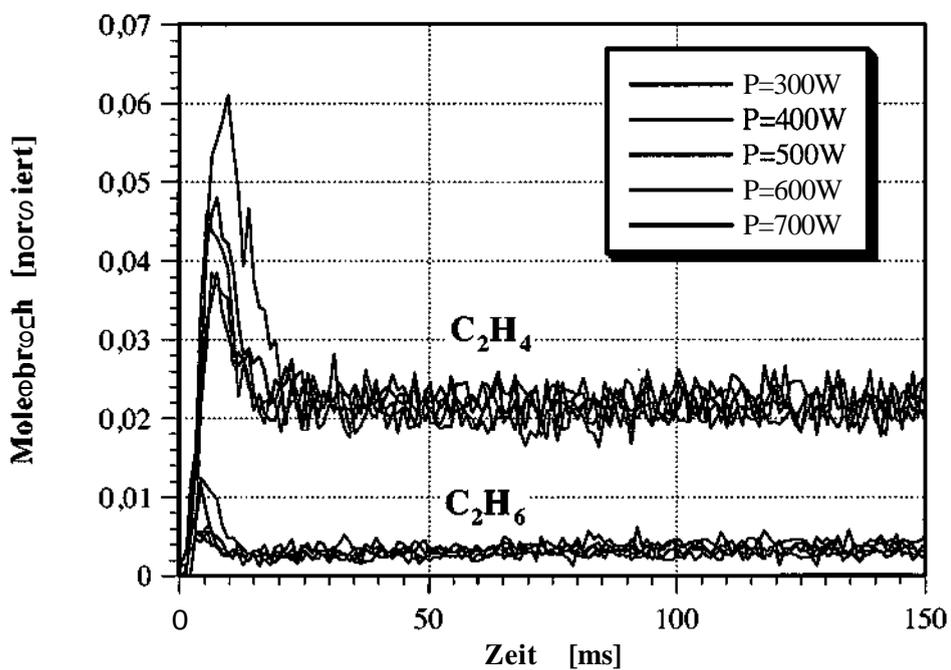


Abb. E.35: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (300W bis 700W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=550^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{CHCl}_3$  in  $\text{H}_2$ .

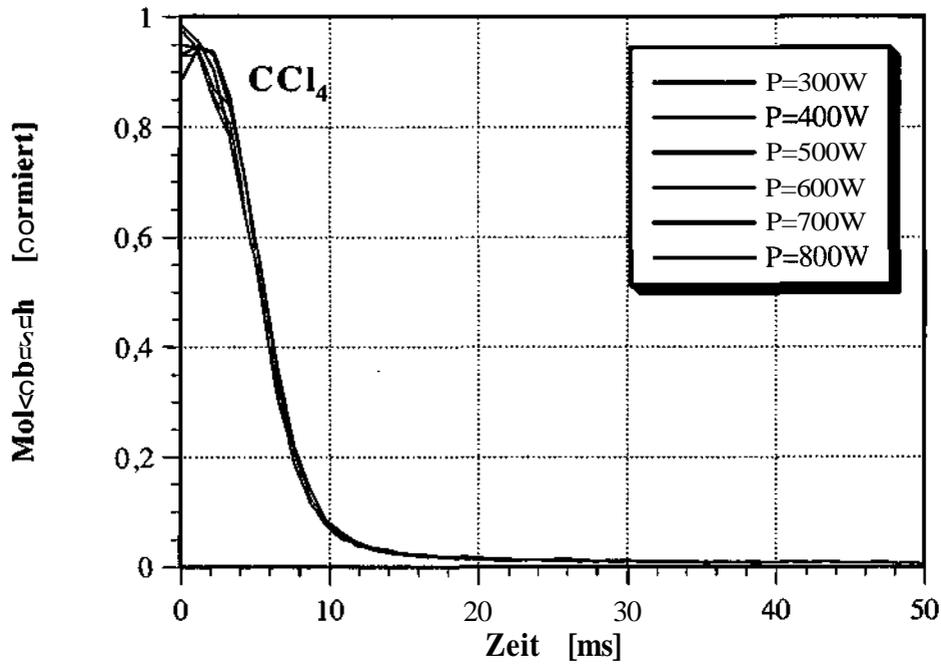


Abb. E.36: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{CCl}_4$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (300W bis 800W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{CCl}_4$  in  $\text{H}_2$ .

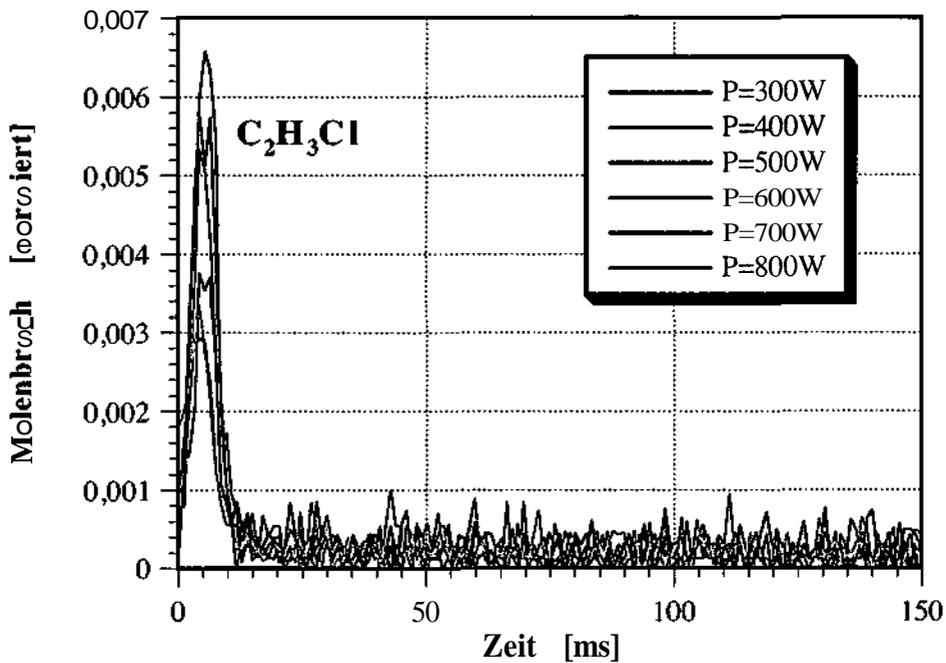


Abb. E.37: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (300W bis 800W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{CCl}_4$  in  $\text{H}_2$ .

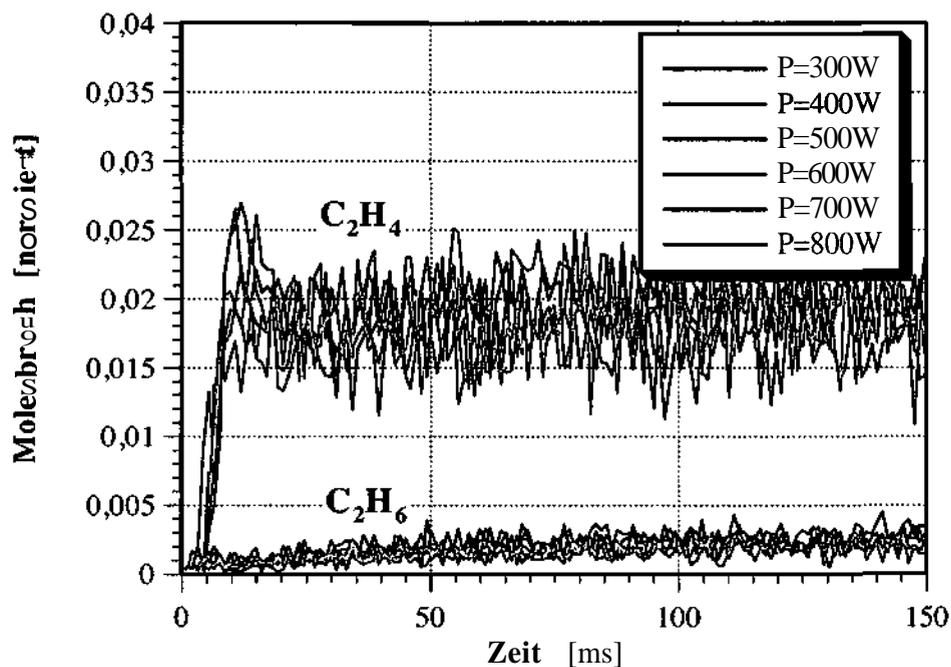


Abb. E.38: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $C_2H_4$  und  $C_2H_6$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (300W bis 800W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $CCl_4$  in  $H_2$ .

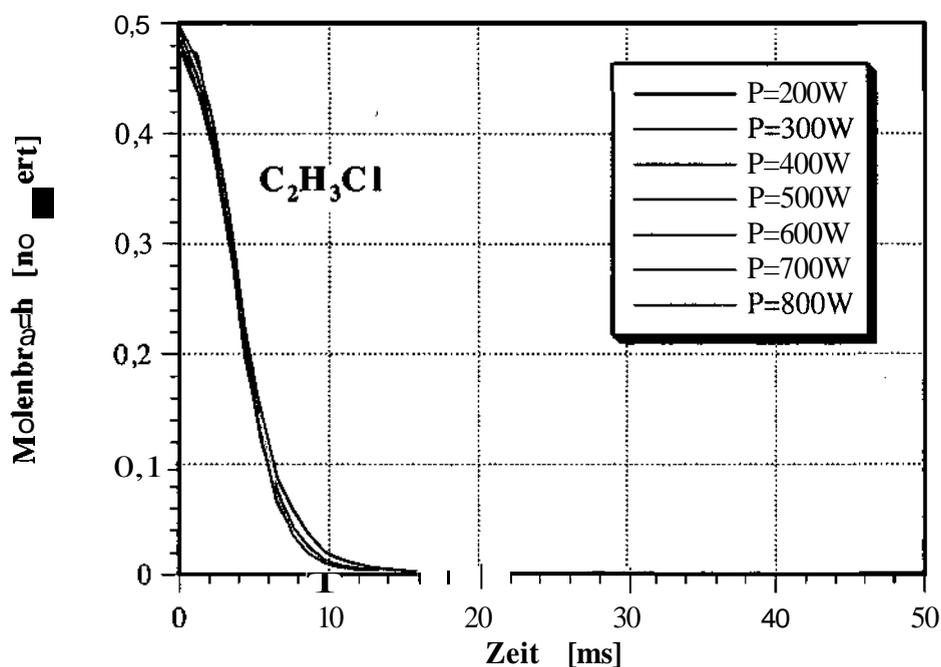


Abb. E.39: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $C_2H_3Cl$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 800W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $C_2H_3Cl$  in  $H_2$ .

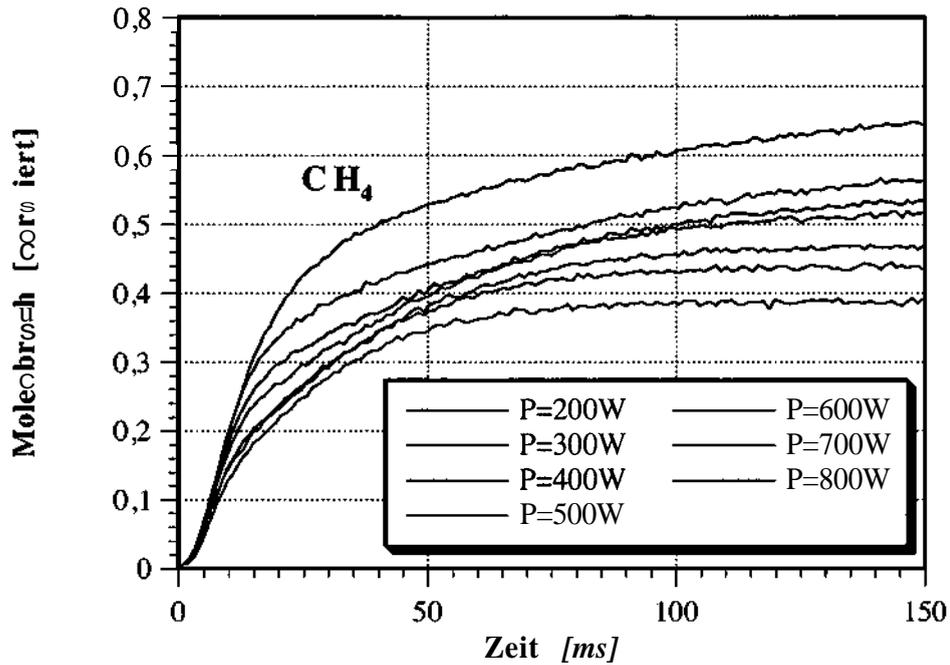


Abb. E.40: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{CH}_4$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 800W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  in  $\text{H}_2$ .

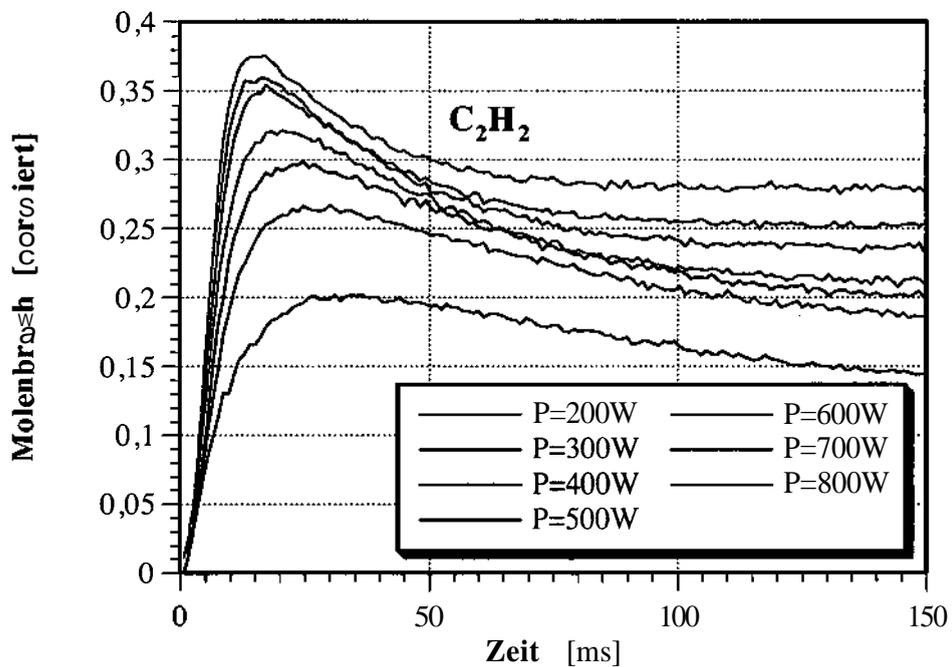


Abb. E.41: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{C}_2\text{H}_2$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 800W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  in  $\text{H}_2$ .

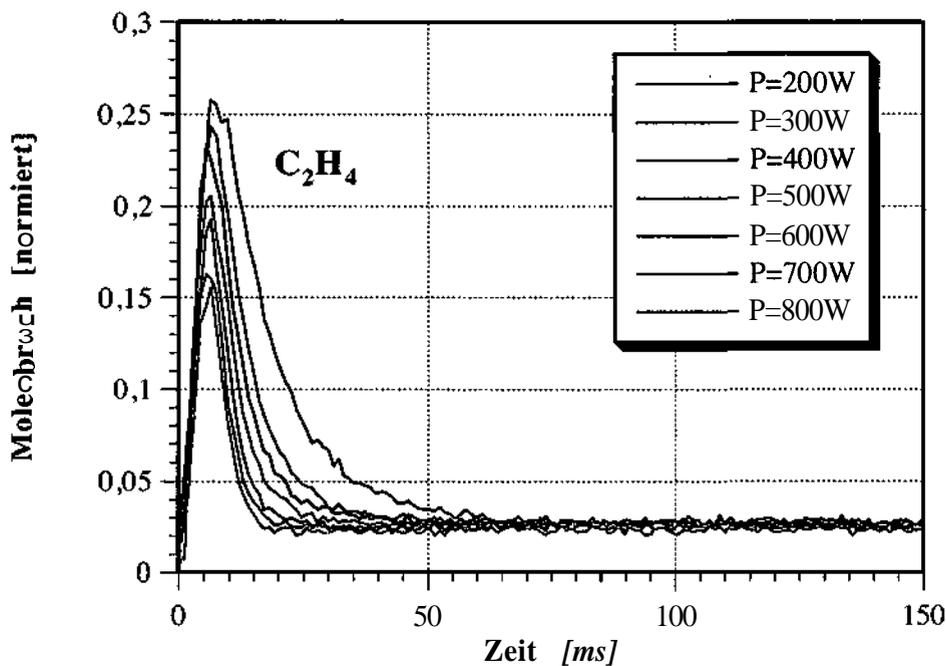


Abb. E.42: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $C_2H_4$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 800W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $C_2H_3Cl$  in  $H_2$ .

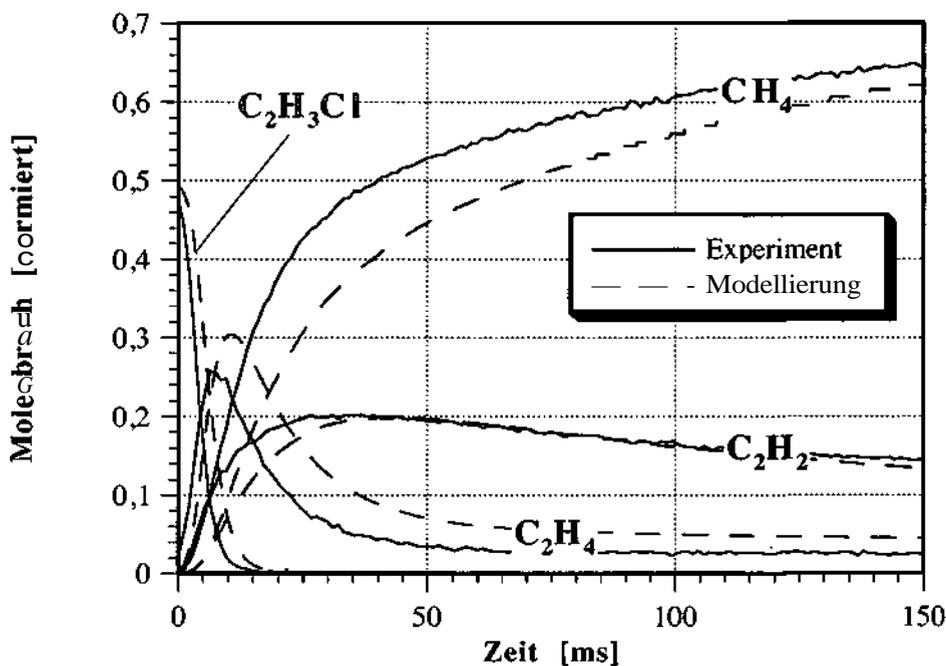


Abb. E.43a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=200\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=810^\circ\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=1,2\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_\infty=0,169\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $C_2H_3Cl$  in  $H_2$ .

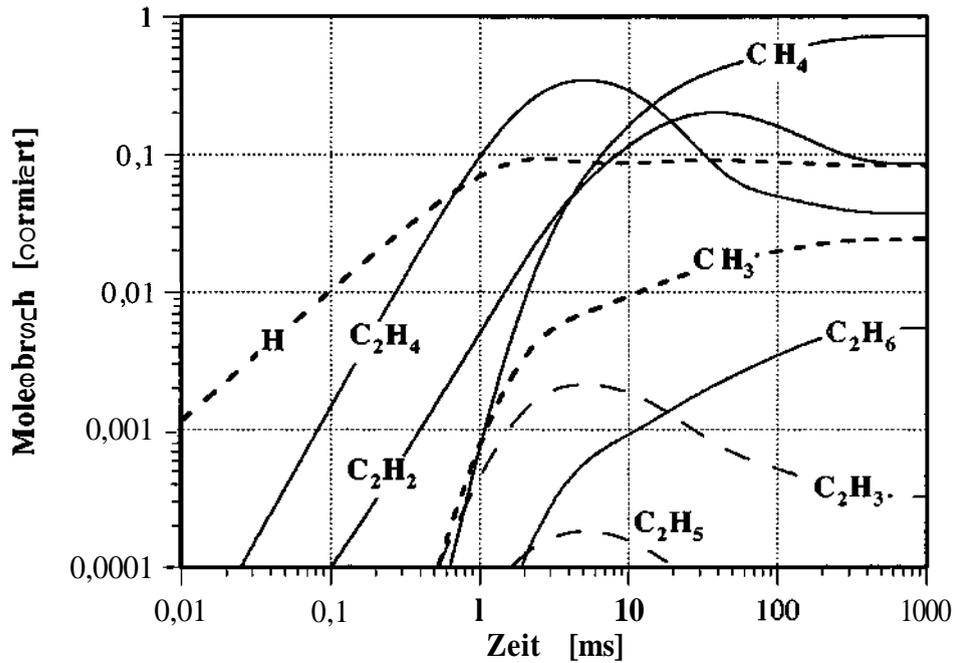


Abb.°E.43b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=810^{\circ}\text{C}$ ,  $k_{\text{Dis}}=1,2\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,169\%$ ) zu Experiment aus Abb.°E.43a; es sind alle Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

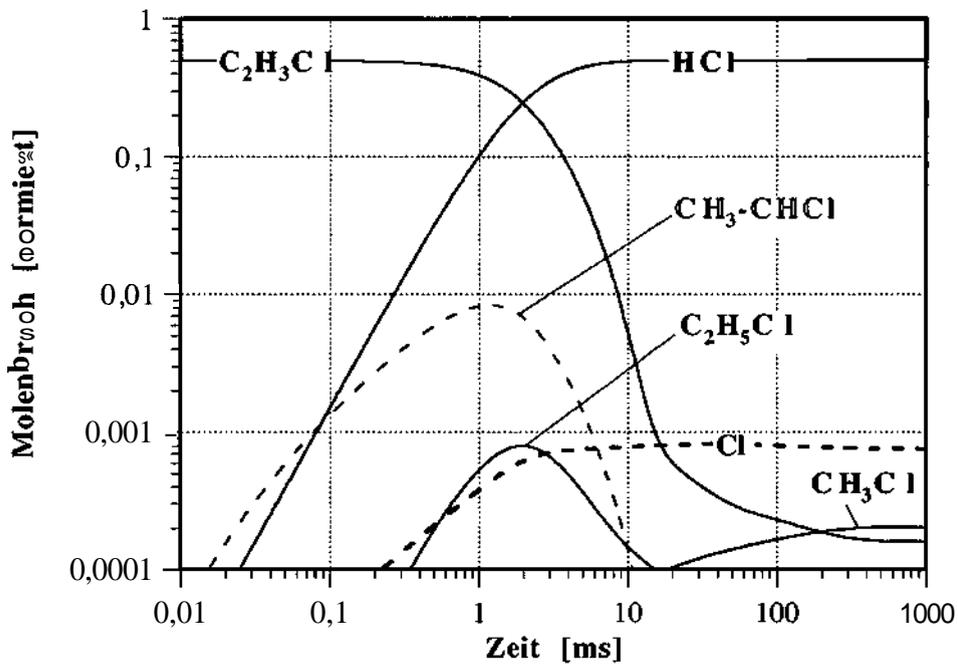


Abb. E.43c: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=810^{\circ}\text{C}$ ,  $k_{\text{Dis}}=1,2\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,169\%$ ) zu Experiment aus Abb. E.43a; es sind alle chlorierten Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

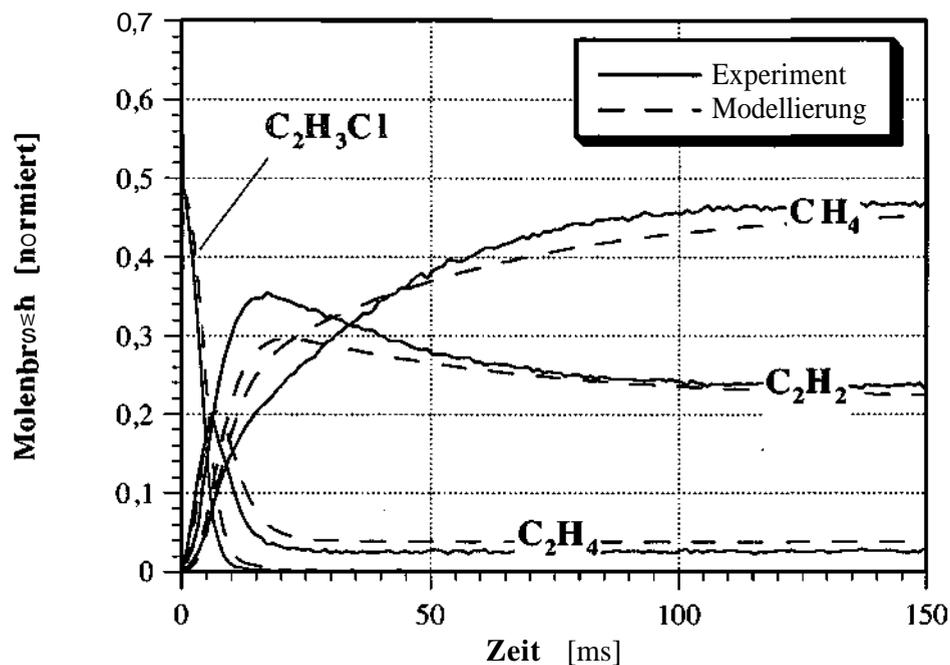


Abb. E.44a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgewählter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=600\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=840^\circ\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=3,7\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_\infty=0,482\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $C_2H_3Cl$  in  $H_2$ .

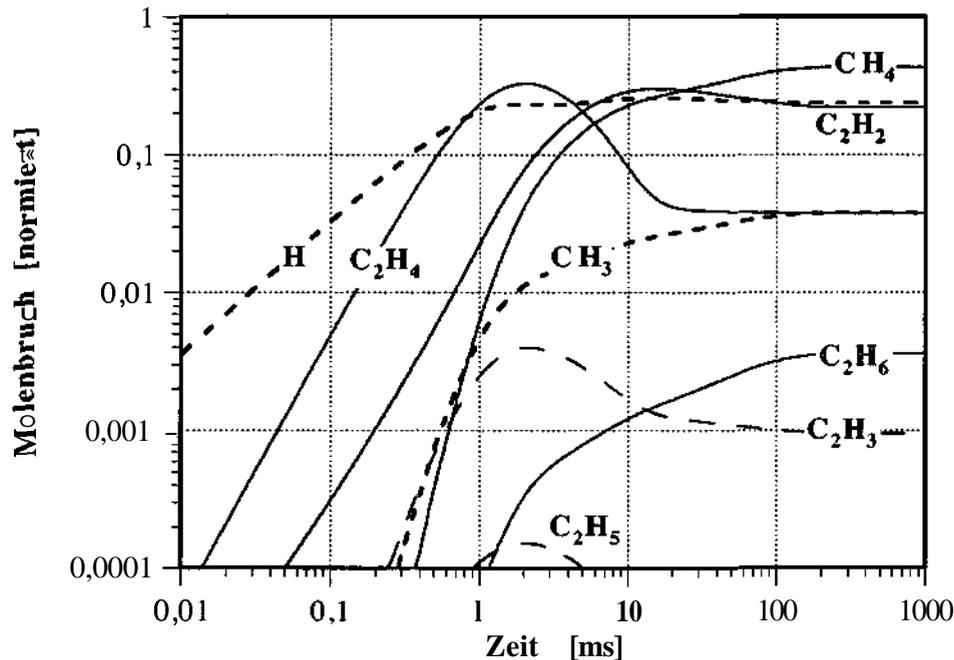


Abb. E.44b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=840^\circ\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=3,7\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_\infty=0,482\%$ ) zu Experiment aus Abb. E.44a; es sind alle Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

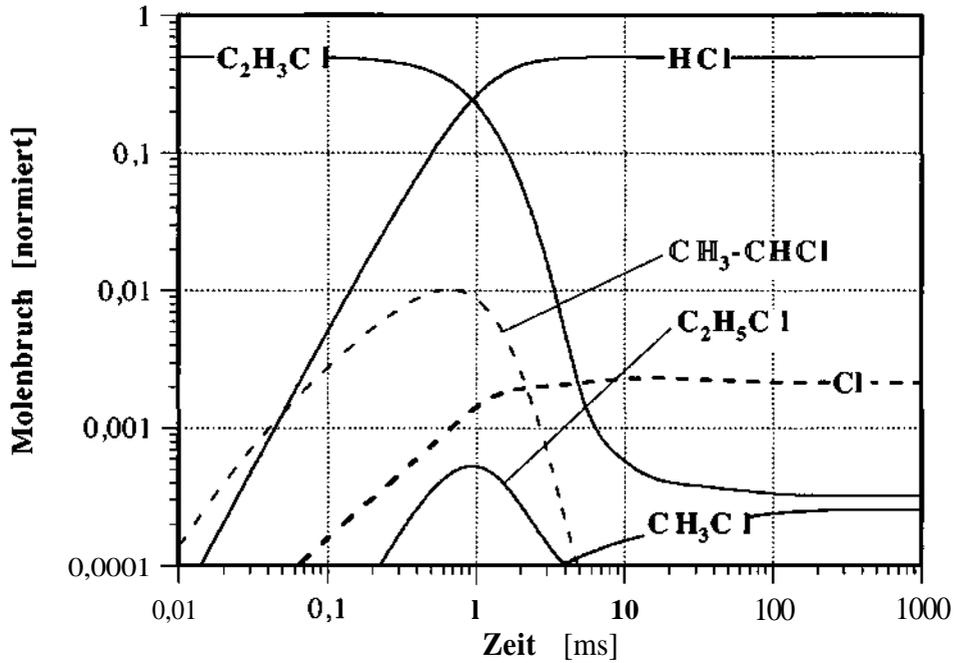


Abb.°E.44c: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{Gas}=840^{\circ}C$ ,  $k_{Diss}=3,7s^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,482\%$ ) zu Experiment aus Abb.°E.44a; es sind alle chlorierten Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

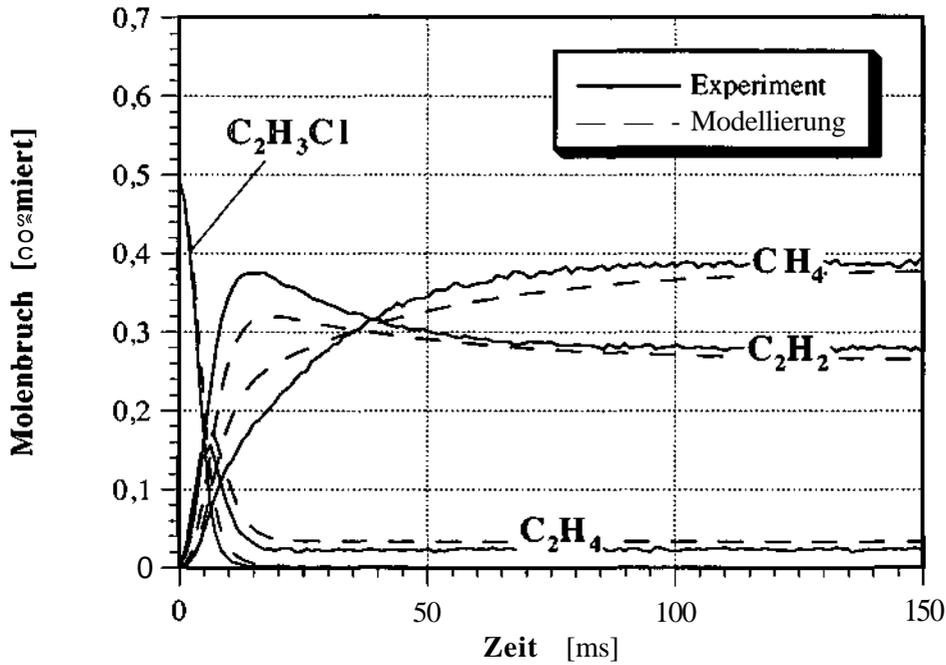


Abb. E.45a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{Ofen}=600^{\circ}C$ ,  $p=20mbar$ ,  $P=800W$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{Gas}=850^{\circ}C$ ,  $k_{Diss}=5,0s^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,653\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $C_2H_3Cl$  in  $H_2$ .

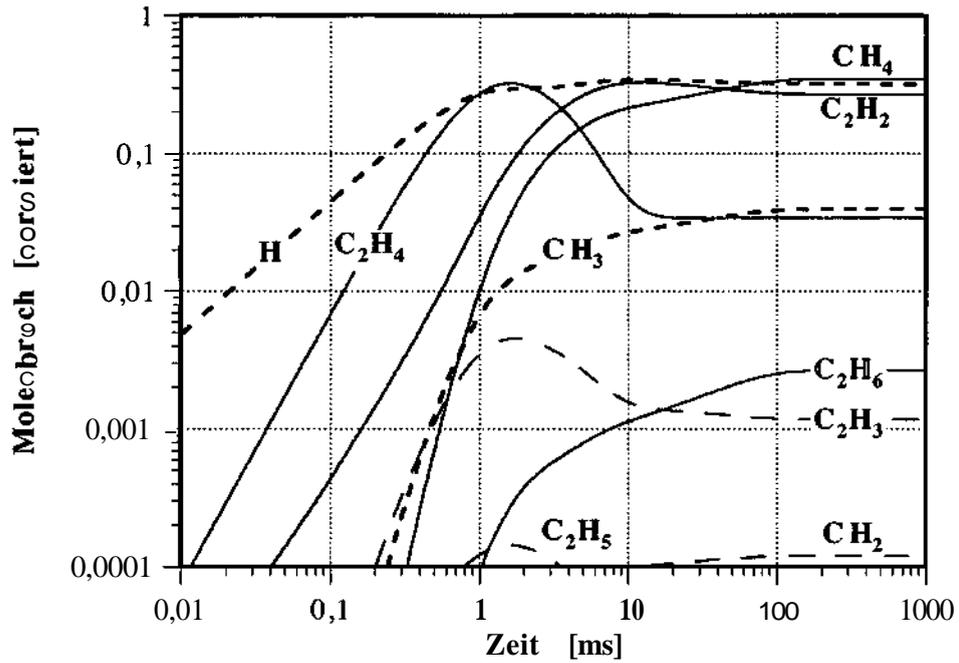


Abb.°E.45b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=850\text{K}$ ;  $k_{\text{Diss}}=5,0\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,653\%$ ) zu Experiment aus Abb.°E.45a; es sind alle Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

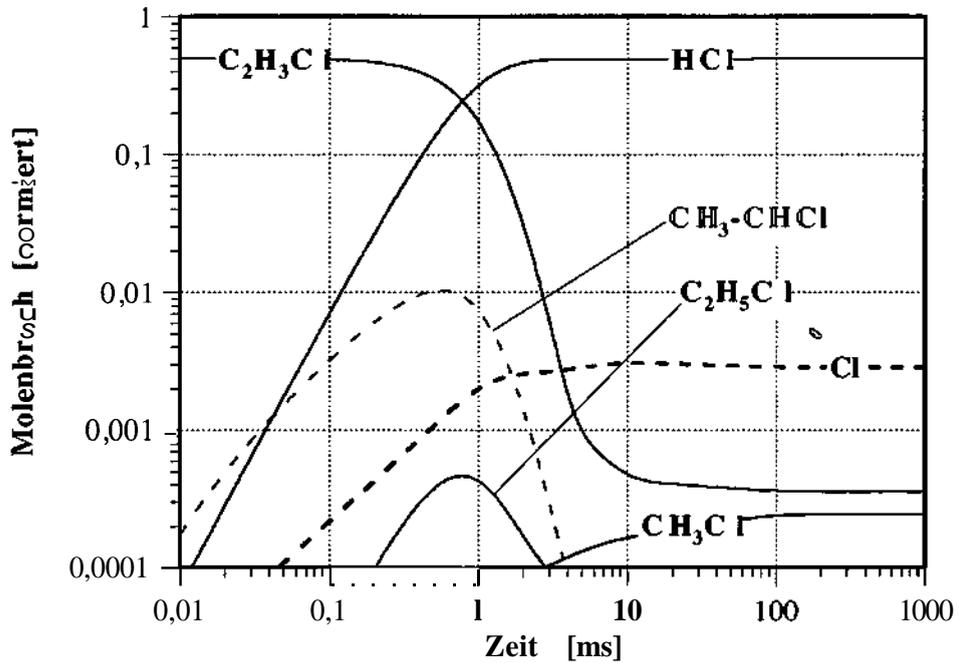


Abb. E.45c: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=850\text{K}$ ;  $k_{\text{Diss}}=5,0\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,653\%$ ) zu Experiment aus Abb. E.45a; es sind alle chlorierten Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

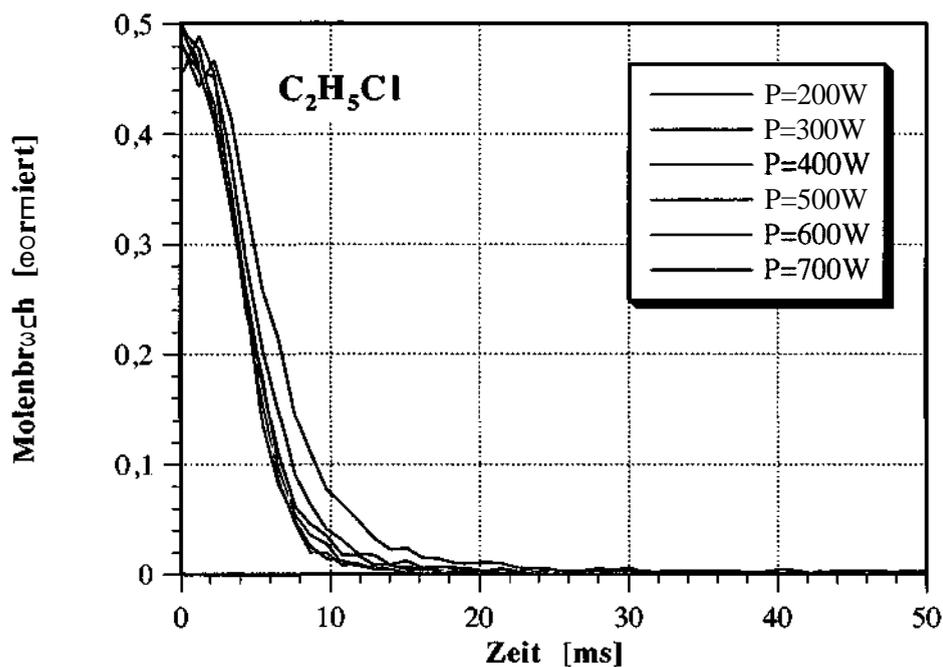


Abb.°E.46: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $C_2H_5Cl$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 700W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $C_2H_5Cl$  in  $H_2$ .

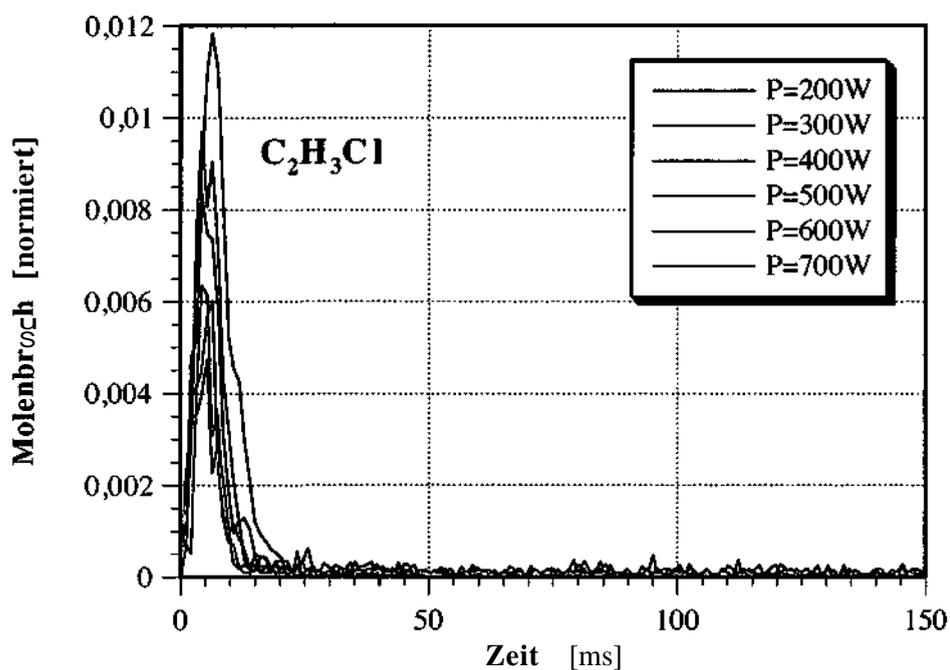


Abb. E.47: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $C_2H_3Cl$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 700W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $C_2H_5Cl$  in  $H_2$ .

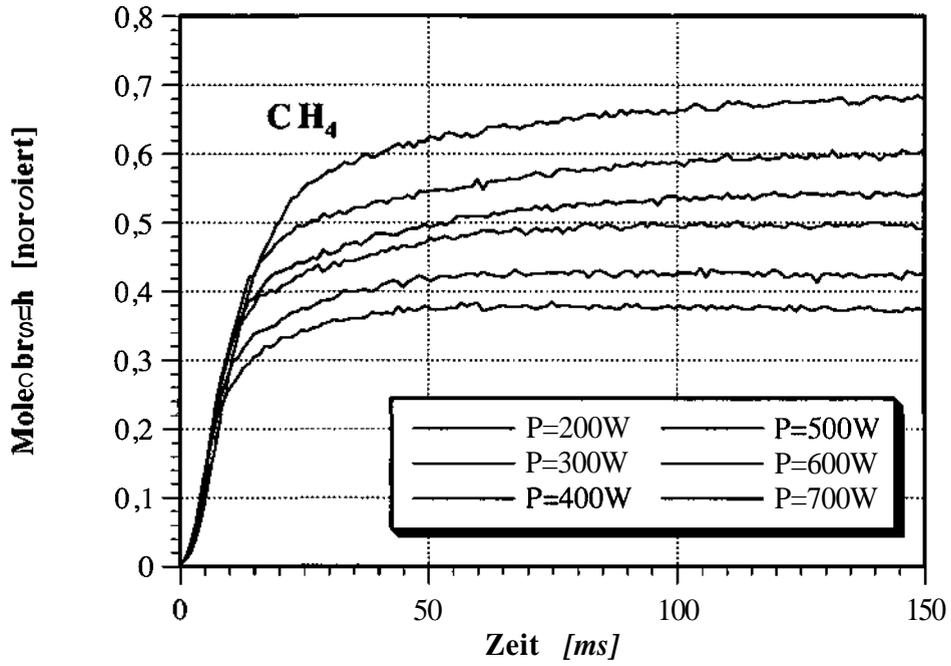


Abb.°E.48: Gemessene und normierte Molenbrüche von CH<sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 700W in 100W Abständen); Druck p=20mbar, Ofentemperatur T<sub>Ofen</sub>=600°C, Prozessgas-Zusammensetzung 1% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl in H<sub>2</sub>.

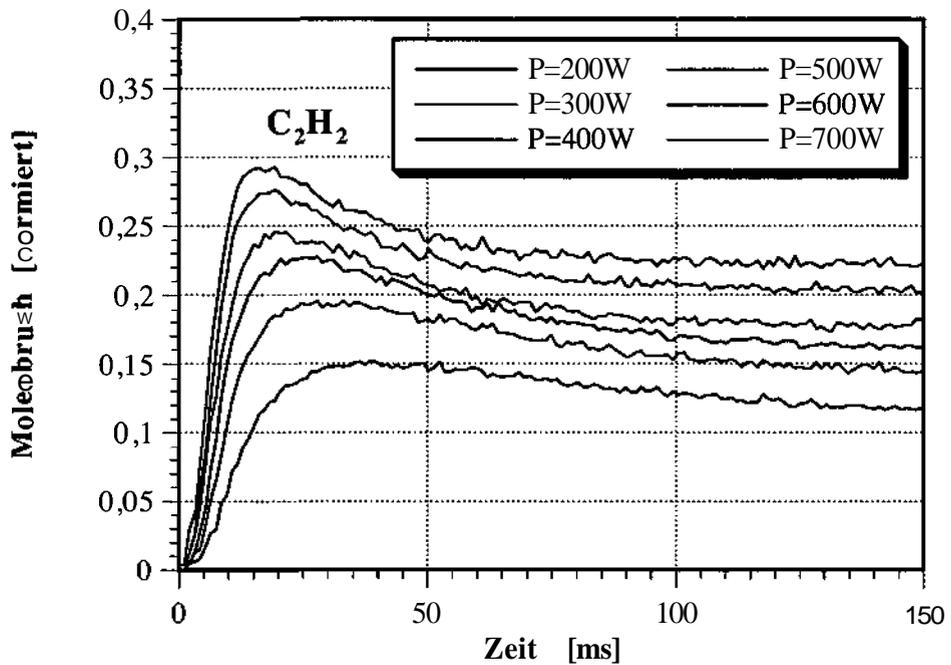


Abb. E.49: Gemessene und normierte Molenbrüche von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 700W in 100W Abständen); Druck p=20mbar, Ofentemperatur T<sub>Ofen</sub>=600°C, Prozessgas-Zusammensetzung 1% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl in H<sub>2</sub>.

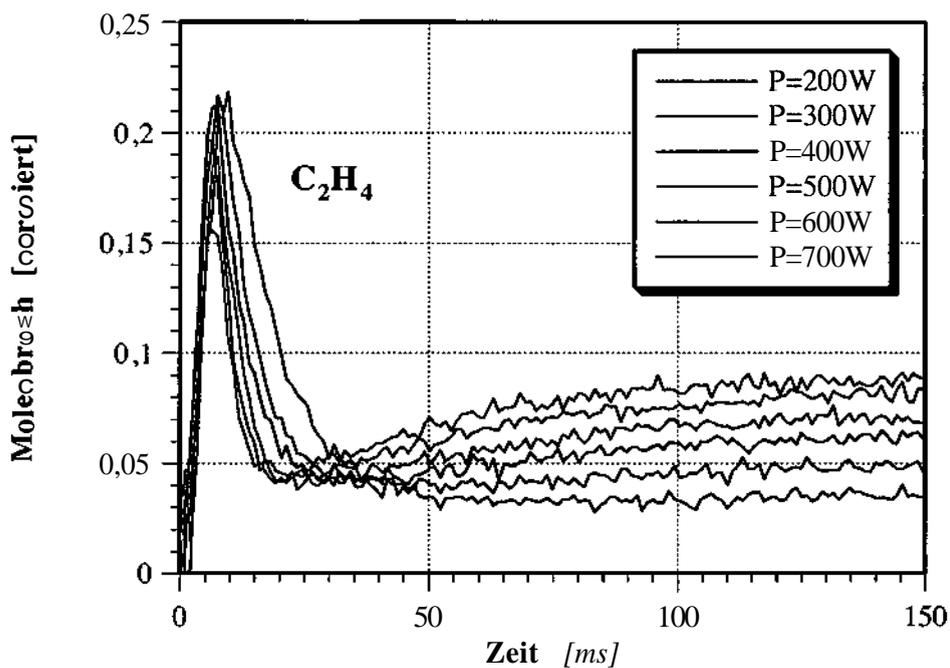


Abb.°E.50: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $C_2H_4$  in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 700W in 100W Abständen); Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600\text{°C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $C_2H_5Cl$  in  $H_2$ .

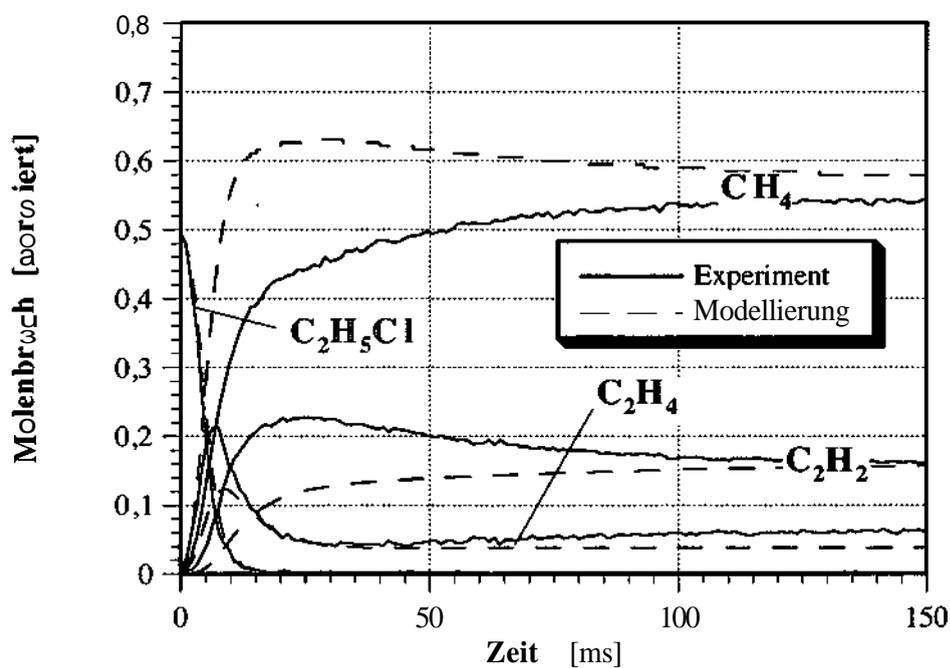


Abb. E.51a: Vergleich von zeitabhängigen Molenbrüchen ausgesuchter Spezies aus Experiment ( $T_{\text{Ofen}}=600\text{°C}$ ,  $p=20\text{mbar}$ ,  $P=400\text{W}$ ) mit gefalteten Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=830\text{°C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=2,5\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{Diss}}=0,332\%$ ); Prozessgas-Zusammensetzung 1%  $C_2H_5Cl$  in  $H_2$ .

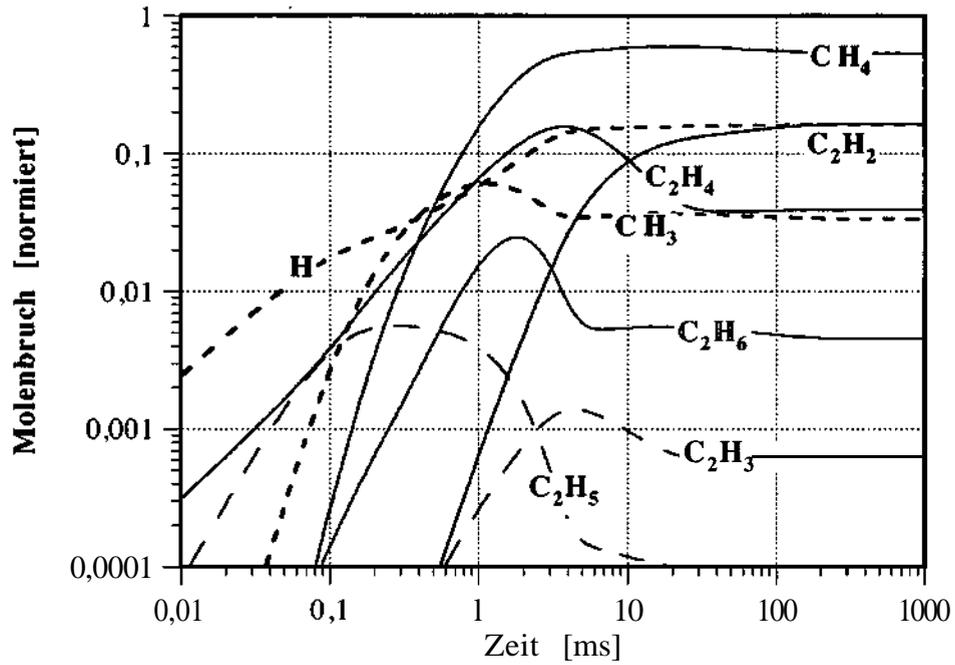


Abb.°E.51b: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=830^{\circ}\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=2,5\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,332\%$ ) zu Experiment aus Abb.°E.51a; es sind alle Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

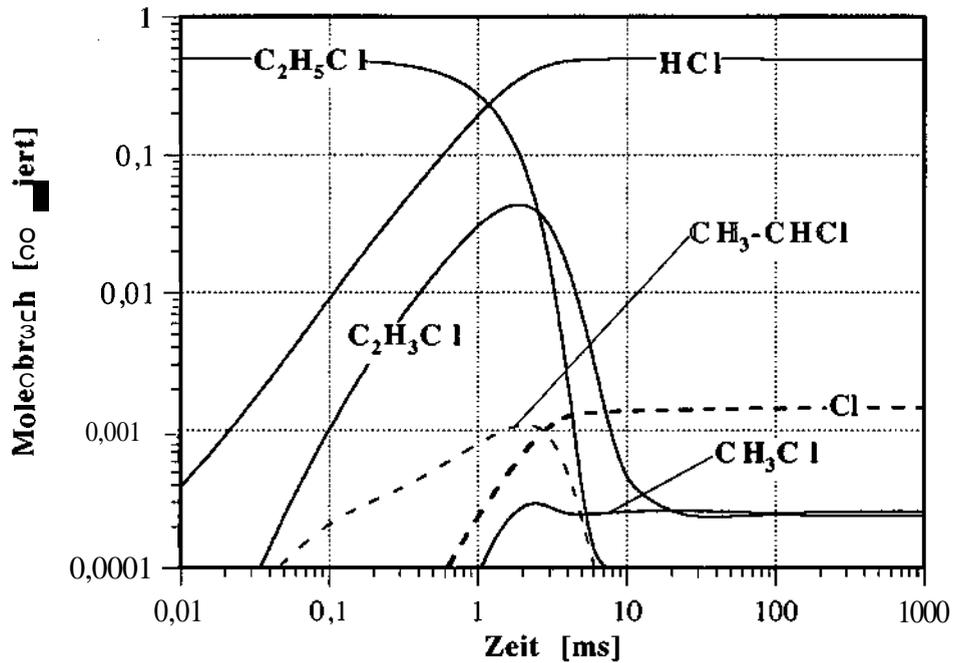


Abb. E.51c: Ungefaltete und normierte Modellrechnungen ( $T_{\text{Gas}}=830^{\circ}\text{C}$ ,  $k_{\text{Diss}}=2,5\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha_{\infty}=0,332\%$ ) zu Experiment aus Abb. E.51a; es sind alle chlorierten Kohlenwasserstoffe im betrachteten Größenbereich dargestellt.

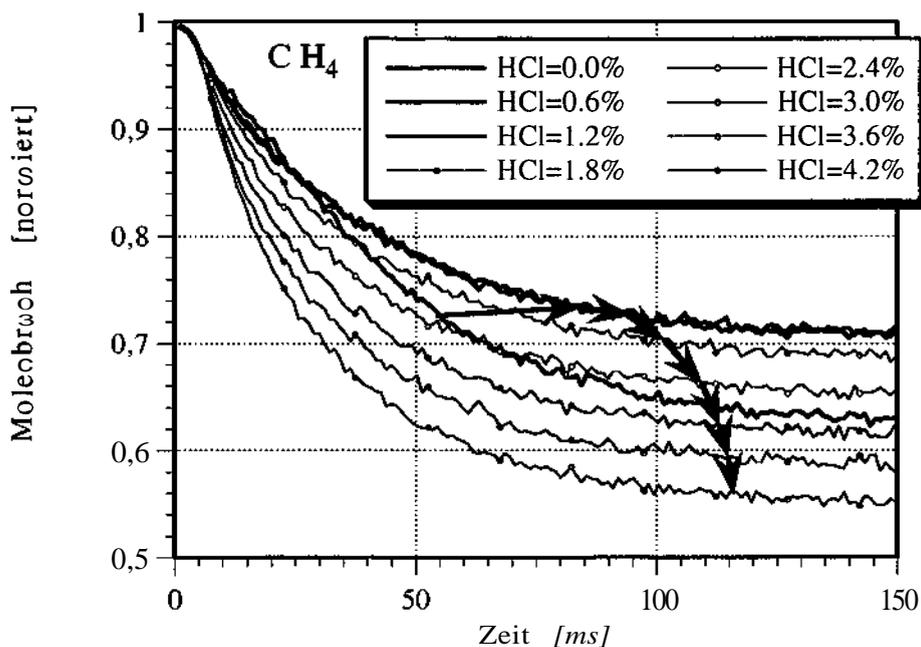


Abb. E.52: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{CH}_4$  in Abhängigkeit von der Beimengung von  $\text{HCl}$  als Chlorträger; die Pfeile weisen auf die Linien mit steigendem Chlorgehalt hin. Plasmaleistung  $P=400\text{W}$ , Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung  $1\% \text{CH}_4 + x\% \text{HCl}$  in  $\text{H}_2$ .

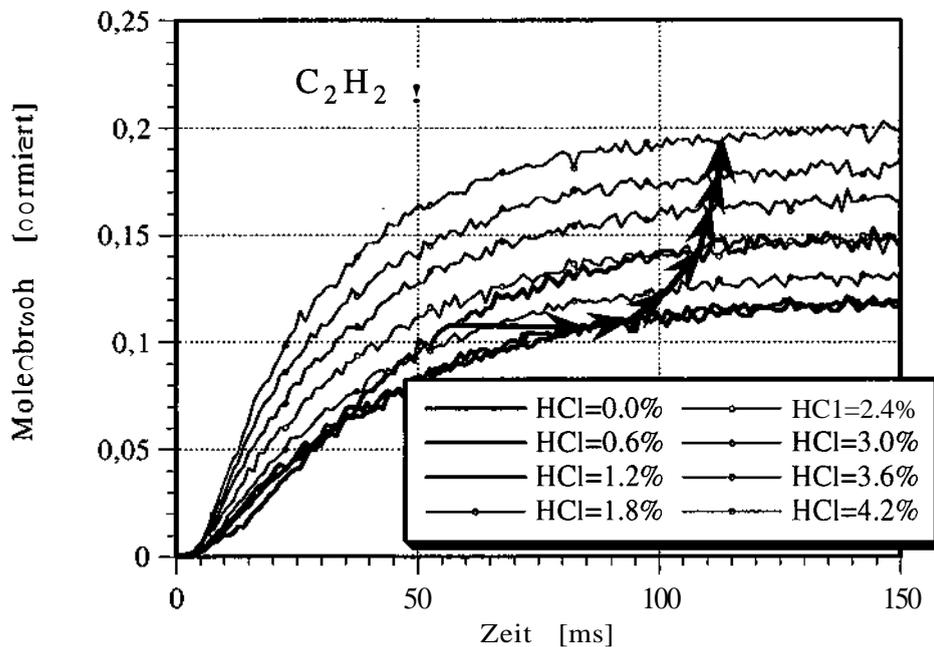


Abb. E.53: Gemessene und normierte Molenbrüche von  $\text{C}_2\text{H}_2$  in Abhängigkeit von der Beimengung von  $\text{HCl}$  als Chlorträger; die Pfeile weisen auf die Linien mit steigendem Chlorgehalt hin. Plasmaleistung  $P=400\text{W}$ , Druck  $p=20\text{mbar}$ , Ofentemperatur  $T_{\text{Ofen}}=600^\circ\text{C}$ , Prozessgas-Zusammensetzung  $1\% \text{CH}_4 + x\% \text{HCl}$  in  $\text{H}_2$ .

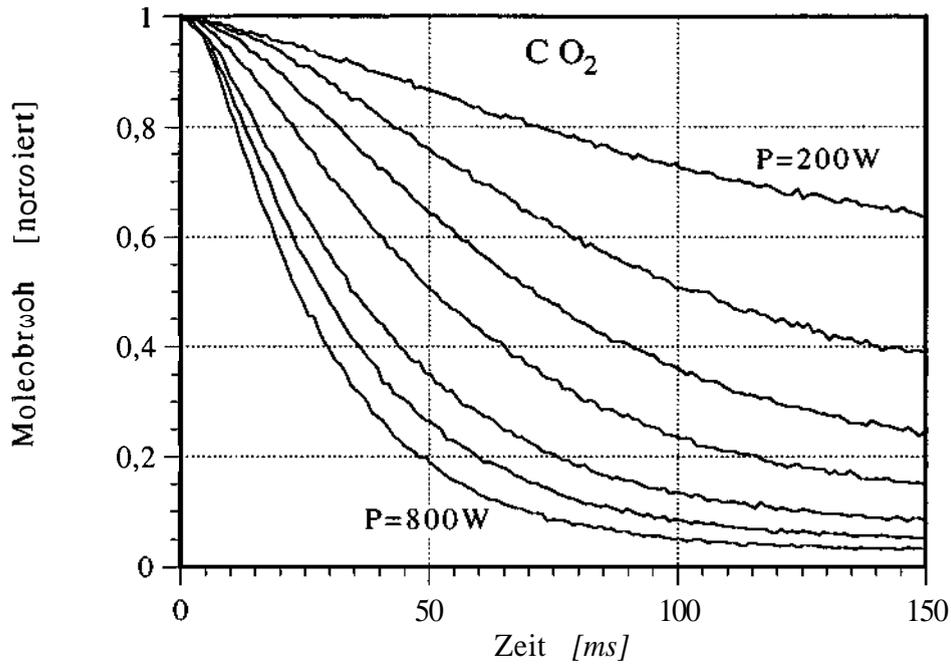


Abb.°E.54a: Gemessene und normierte Molenbrüche von CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 800W in 100W Abständen); Druck p=20mbar, Ofentemperatur T<sub>ofen</sub>=600°C, Prozessgas-Zusammensetzung 1% CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>.

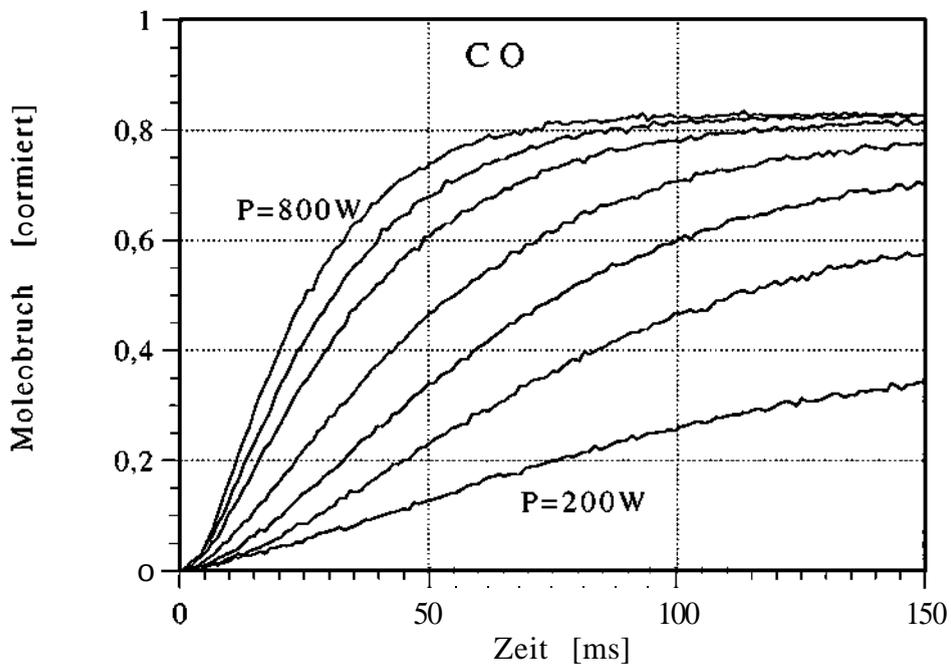


Abb.°E.54b: Gemessene und normierte Molenbrüche von CO in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 800W in 100W Abständen); Druck p=20mbar, Ofentemperatur T<sub>ofen</sub>=600°C, Prozessgas-Zusammensetzung 1% CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>.

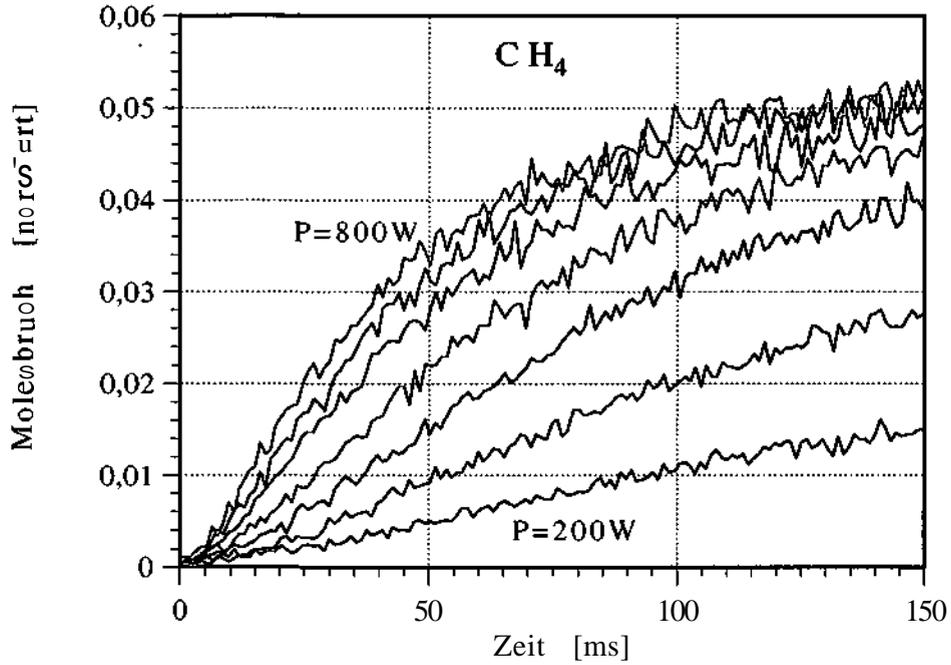


Abb.°E.54c: Gemessene und normierte Molenbrüche von CH<sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 800W in 100W Abständen); Druck p=20mbar, Ofentemperatur T<sub>Ofen</sub>=600°C, Prozessgas-Zusammensetzung 1% CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>.

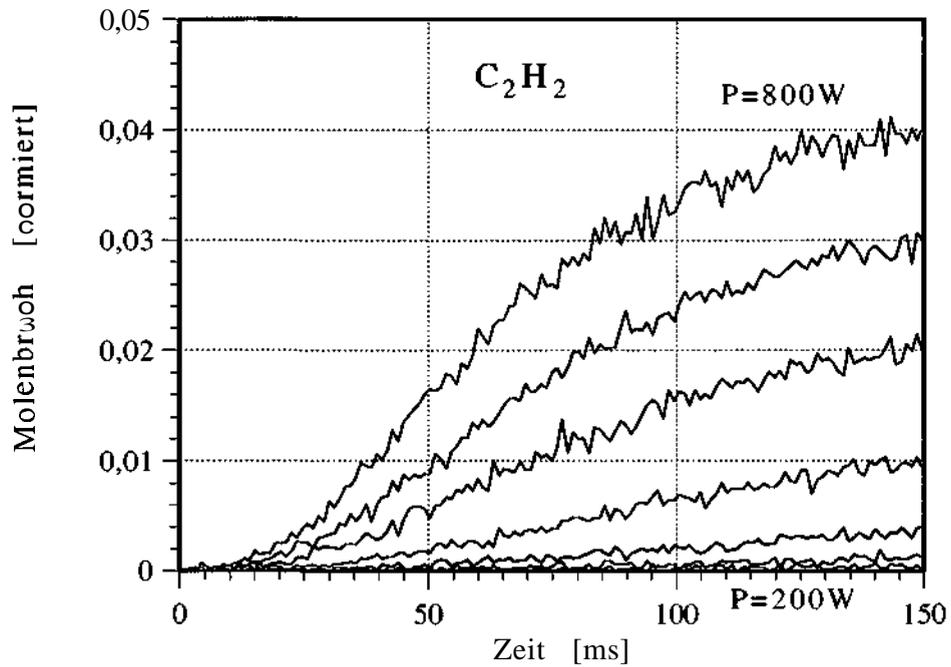


Abb.°E.54d: Gemessene und normierte Molenbrüche von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Plasmaleistung (200W bis 800W in 100W Abständen); Druck p=20mbar, Ofentemperatur T<sub>Ofen</sub>=600°C, Prozessgas-Zusammensetzung 1% CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>.

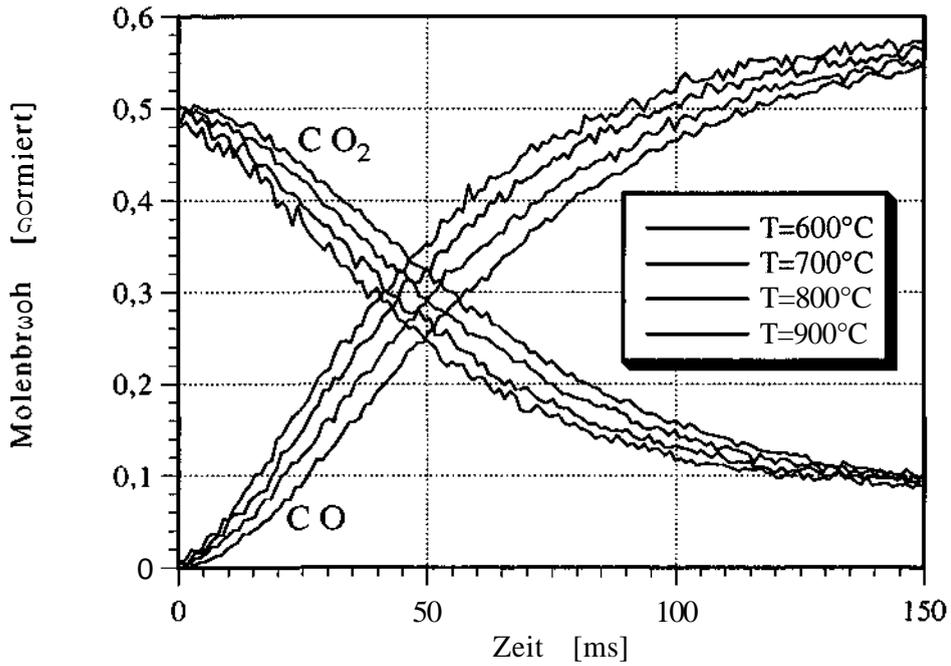


Abb. E.55a: Gemessene und normierte Molenbrüche von CO<sub>2</sub> und CO in Abhängigkeit von der Ofentemperatur (600°C bis 900°C in 100°C Abständen); Druck p=20mbar, Plasmaleistung P=400W, Prozessgas-Zusammensetzung 0,5% CO<sub>2</sub> + 0,5% CH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>.

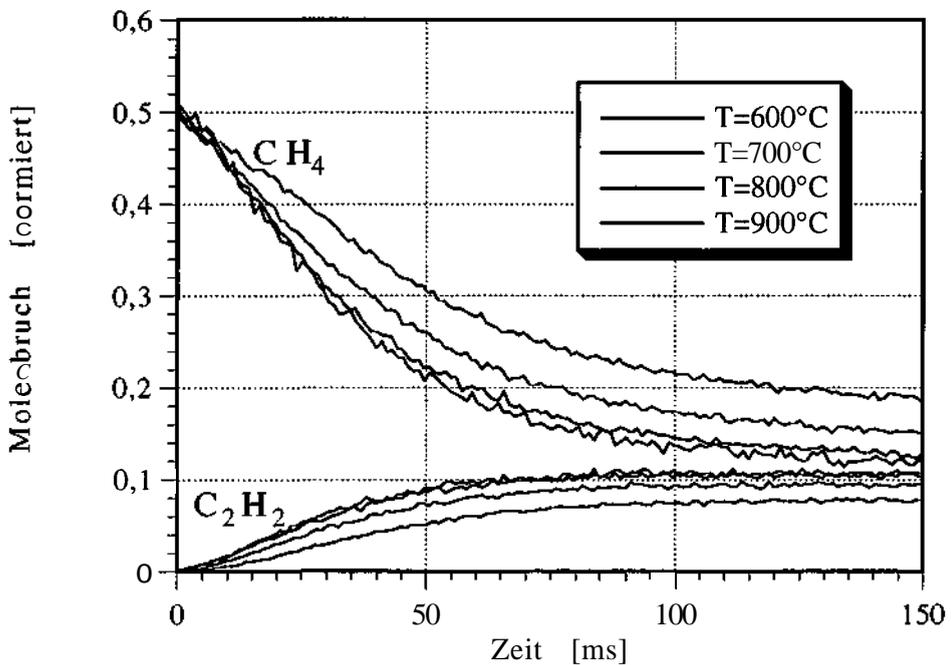
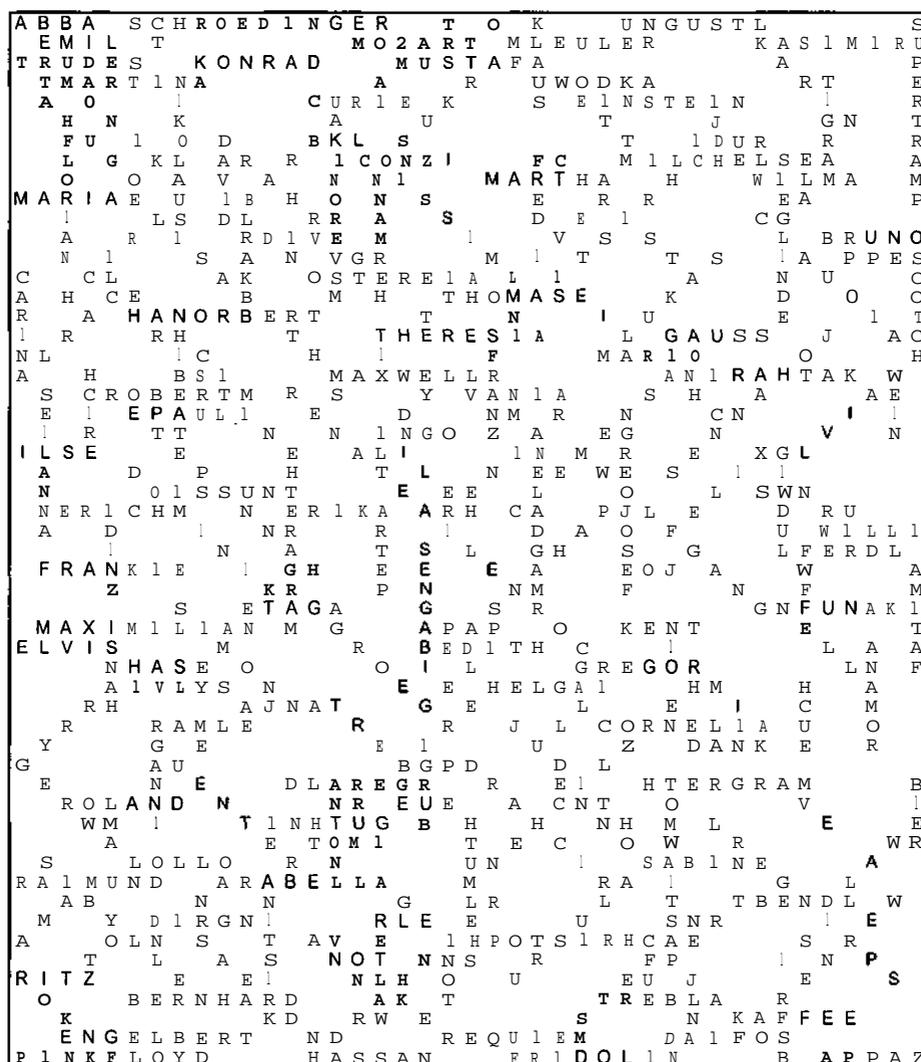


Abb. E.55b: Gemessene und normierte Molenbrüche von CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Ofentemperatur (600°C bis 900°C in 100°C Abständen); Druck p=20mbar, Plasmaleistung P=400W, Prozessgas-Zusammensetzung 0,5% CO<sub>2</sub> + 0,5% CH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>.

## Mein Dank

gilt besonders jenen, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit in unterschiedlichster Art und Weise beigetragen haben. Um einer unseriösen Reihung zu entkommen, habe ich ein kleines Rätsel gestaltet.

Die Suchzeit im Rätsel wurde umgekehrt proportional zur Wichtigkeit deiner Person eingestellt, d.h. um so länger du dich suchst, desto größer ist mein Anliegen mich bei dir für deine privaten und fachlichen Unterstützungen zu danken. Solltest du dich nicht finden, so kann ich dir nur empfehlen: „Such‘ weiter, du gehörst wohl zu den ganz Wichtigen. Ich hab‘ dich garantiert nicht vergessen.“



Herzlichen Dank an alle und insbesondere an jene, die sich ganz schnell gefunden haben.

# Curriculum Vitae

## Gerhard Misslinger

7. April 1968      geboren in Hopfgarten im Brixental  
als Sohn von Barbara und Johann Misslinger
- 1974 - 1978      Volksschule in Hopfgarten
- 1978 - 1982      Bundesrealgymnasium in Wörgl
- 1982 - 1987      Höhere Technische Bundeslehranstalt für Elektrotechnik in  
Innsbruck
- 1987              Matura
- 1987 - 1995      Studium der Technischen Physik an der Technischen Universität  
Wien
- 1995              Sponsion zum Diplomingenieur
- 1995 - 1996      Kulturreise in Südostasien
- 1996 - 1997      Zivildienst beim Roten Kreuz
- 1997 - 2002      Doktoratsstudium am Institut für Allgemeine Physik der  
Technischen Universität Wien
- 1997 - 2000      Vertragsassistent am Institut für Allgemeine Physik
- seit 2000        Mitarbeiter bei der Telekom Austria