

# V. Plasmadiagnostik (Niedertemperaturplasmen)

## Übersicht

### passive Diagnostik:

keine Störung des Plasmas; vom Plasma ausgehende Strahlung (elektromagnetische Wellen, Teilchen) wird analysiert.

### aktive Diagnostik:

von außen einwirkendes Meßverfahren, Analyse der Reaktion des Plasmas, Störung

## Elektrische Messungen

- U/I-Charakteristik
- elektrische Sondenverfahren (Einfach (LANGMUIR)- und Doppelsonde)

## Massenspektrometrie

- Neutralgasmassenspektrometrie
- Radikalmassenspektrometrie
- Gaschromatographie, GC-MS-Kopplung

## Ionenanalyse

- Ionenextraktion, energiselektive Massenspektrometrie
- Gegenfeldanalysator

## Optische Spektroskopie

- plasmainduzierte optische Emission
- Absorptionsspektroskopie
- Laserspektroskopie
  - Laser-Induzierte-Fluoreszenz (LIF, TALIF)
  - Raman Spektroskopie, kohärente Anti-Stokes Raman Spektroskopie
  - optogalvanische Spektroskopie
  - optoakustische Spektroskopie

## Mikrowellendiagnostik

## Elektronenspinresonanz

.....

# Elektrische Sondenmessungen in Niederdruckplasmen (Niedertemperaturplasma)

## Einfachsonde (LANGMUIR-Sonde)

**Prinzip:** Metallische Sondenspitze (i. allg. Zylindersonde,  $r_p, l_p$ ), Aufnahme einer U/I-Kennlinie

Interpretation der U/I-Kennlinie

==> Theorie zur Auswertung der Kennlinie

==> **Ziel:** Bestimmung von Plasmakenngrößen:

Konzentration der Ladungsträger ( $n_e, n_i$ )

Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEVF)/Elektronentemperatur ( $T_e$ )

Floatingpotential ( $V_{FL}$ ), Plasmapotential ( $V_{PL}$ )

Arbeitsbereich der Sonde, Parameter:

KNUDSEN-Zahl:  $K_{i,e} = \frac{\lambda_{i,e}}{r_p}$       DEBYE-Länge:  $\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{2 e^2 n_e}}$

$$\xi_p = \frac{r_p}{\lambda_D}, \tau = \frac{T_e}{T_i}, \eta = \frac{e(V - V_{PL})}{k T_e}$$

$\lambda_{i,e}$  : mittlere freie Weglänge, V : Sondenpotential

$K \gg 1$  : stoßfreies Regime (klassische LANGMUIR-Sonde)

(a)  $\lambda \gg r_p \gg \lambda_D$       Dünnschichtregime ( $\xi_p \rightarrow \infty$ )

(b)  $\lambda \gg \lambda_D \gg r_p$       OML-Regime (orbital motion limit,  $\xi_p \rightarrow 0$ )

(c)  $\lambda_D \gg \lambda \gg r_p$       stoßbestimmte dicke Schicht

$K \ll 1$  : stoßbestimmtes Regime

-----  
Beispiel: Niedertemperaturplasma einer Gasentladung ( $p_{\text{total}} = 5 \text{ Pa}$ )

$n = 5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$        $T_e = 3 \text{ eV}$        $\tau > 10$

Zylindersonde:  $r_p = 50 \text{ } \mu\text{m}$  ,  $l_p = 5 \dots 10 \text{ mm}$

$\lambda_i \sim 3000 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $K_i \sim 60$ ,  $\lambda_D \sim 180 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\xi_p \sim 0,27$

$K_i \gg 1$ ;  $\lambda_i \gg \lambda_D$ ;  $\lambda_D \gg r_l$  ==> OML-Regime:

## Auswertung Ionensättigungsstrom

$$(a) \lambda_i \gg \lambda_D; b_{\text{grenz}} < r_{\text{Schicht}}; l_p \gg r_{\text{Schicht}}$$

stoßparameter-bestimmter Strom, Energie- und Drehimpulserhaltung

$$I_i(U) = n_i \cdot e \cdot 2\pi \cdot r_p \cdot l_p \cdot \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \cdot \sqrt{1 - \frac{eU}{kT_e}}; U = V - V_p$$

$$b_{\text{grenz}} = r_{\text{eff}} = r_p \cdot \sqrt{1 - \frac{eU}{kT_e}}; \text{ Kurvenfitting, Bestimmung von } n_i$$

$$(b) r_{\text{Schicht}} \sim \lambda_D \sim r_l$$

Lösung der POISSON-Gleichung in der Schicht, keine analytische Lösung angebar

numerische Lösungen

z. B.: Theorie von CHEN (Drehimpuls  $L=0$ , radiale Bewegung in der Schicht)  
Theorie von LAFRAMBOISE (Gleichverteilung des Drehimpulses im Unendlichen)

Bessere Übereinstimmung mit dem Experiment  $\implies$  CHEN-Theorie

Empirische Daten SONIN

SONIN - Plot,  $i_i \cdot \xi_p^2 = f(i_i)$ :

$$\text{Ansatz: } I_i = n_i e A_p \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \cdot i_i \quad i_i : \text{ "dimensionsloser Strom"}$$

Multiplikation von  $I_i$  mit  $\xi_p^2$  und geeignete Umstellung:

$$i_i \cdot \xi_p^2 = \left( \frac{r_p^2}{\epsilon_0} \right) \cdot \sqrt{\frac{2m_i}{e}} \cdot \left( \frac{e}{kT_e} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left( \frac{I_i(\eta_{FL} - 10)}{A_p} \right)$$

rechte Seite enthält experimentell zugängliche Daten; Ermittlung von  $i_i$  aus dem SONIN-Plot und schließlich  $n_i$

## Auswertung des Elektronenanlaufstromes

Bestimmung der Elektronenenergieverteilungsfunktion aus dem Elektronenanlaufstrom:

DRUYVESTEYN-Formel:

$$\frac{d^2 I_e}{dU^2} = \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \cdot \frac{eA_p}{4} \cdot \frac{1}{\sqrt{-U}} \cdot F_0(E); \quad U = V - V_{PL}; \quad f_0(v) = \frac{m_e}{4\pi} \cdot \sqrt{\frac{m_e}{2E}} \cdot F_0(E)$$

Elektronendichte:

$$n_e(F') = \left(\frac{2}{e}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\sqrt{m_e}}{A_p} \int_{-\infty}^0 F'(U) \sqrt{-U} dU$$

Analytische Verteilungsfunktionen:

MAXWELL-BOLTZMANN

$$f(v)_{MB} = \left(\frac{m_e}{2\pi kT_e}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot n_e \cdot \exp\left(-\frac{m_e v^2}{2kT_e}\right)$$

DRUYVESTEYN

$$f(v)_D \sim \left(\frac{m_e}{2\pi E}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot n_e \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{m_e v^2}{2E}\right)^2\right]$$

Einfache Auswertung bei Maxwell-Verteilung:

$$\text{Elektronenanlaufstrom: } I_e = \frac{1}{4} n_e e A_p \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}} \cdot \exp\left(-\frac{eU}{kT_e}\right)$$

$$T_e \implies \frac{d(\ln I_e)}{dU} = \frac{e}{kT_e}$$

$$n_e \implies n_e = \frac{4I_e(U=0)}{e \cdot \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}}}$$

**Elektronensättigungsstrom**

$U > 2 \frac{kT_e}{e}$  negative Raumladungsschicht, stoßparameter-bestimmter Strom

$$I_e = A_p n_e e \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} \cdot \sqrt{1 + \frac{eU}{kT_e}}$$

## Symmetrische Doppelsonde

Meßsystem auf Floatingpotential, symmetrische U/I-Kennlinie

keine Information über Elektronenenergieverteilungsfunktion  
Bei Vorliegen einer MAXWELL-Verteilung:

Verfahren von JOHNSON und MALTER

$$\frac{kT_e}{e} = I_{i,FL} \cdot \left[ 2 \left( \frac{dI}{dU} \right)_{FL} - \left( \frac{dI_i}{dU} \right)_S \right]^{-1}$$

Bestimmung der Ionenkonzentration wie bei Einfachsonde.

### **Sonderfälle, Probleme**

- mehrere Ionensorten, negative Ionen
  
- magnetfeldgestützte Plasmen, Einfluß auf Elektronenströme (Driftströme) infolge kleiner Gyrationradien für Elektronen  $\implies$  Anisotropie (Messung parallel und senkrecht zu Magnetfeld)
  
- beschichtende Plasmen, Verunreinigungen auf der Sondenoberfläche ( $\implies$  Ausheizen, Sputtern)
  
- Hochfrequenzplasma, Modulation von Plasmakenngrößen  
 $\implies$  Einfluß einer überlagerten HF-Spannung auf Sondenkennlinie:
  - Verschiebung des Floatingpotentials zu negativen Werten
  - Störung in der Nähe des Plasmapotentials (Abrundung der Kennlinie)
  
- $\implies$  HF-Kompensation (passiv, aktiv): Sondenspitze soll dem zeitlichen Verlauf des Plasmapotentials folgen  
Unterdrückung der HF-Amplitude im Sondenkreis (Sperrkreise)

# Massenspektrometrie

## Neutralgasmassenspektrometrie (stabile Gasteilchen)

**Ziel:** Partialdruckanalyse  
Kinetik plasmachemischer Reaktionen (stabile Produkte)  
Abbauprodukte infolge Plasma-Festkörper-Wechselwirkung

- :
- Druckstufe zwischen Plasmakammer und Analysesystem (differential gepumptes System)
  - Effusionsblende-Ionenquelle-Ionenoptik-Massentrennung-Detektor

**Ionenquelle:** -Elektronenstoßquelle (~70 eV, Hochvakuum)  
-Chemische Ionisation (Ion-Molekül-Reaktion zwischen Xe-, Kr- oder Hg-Ionen und dem Analysegas ( $10^{-2}$  mbar bis Normaldruck))

### **Massentrennung:**

Auflösungsvermögen:  $A = \frac{m}{\Delta m}$       Empfindlichkeit: bis in ppb-Bereich

### Statische Ionentrennung

- magnetisches Sektorfeld,  $A = 10^3 - 5 \cdot 10^3$  (einfach fokussierend),  $A = 2 \cdot 10^4 - 7 \cdot 10^4$  (doppelt fokussierend)

### Dynamische Ionentrennung

- Flugzeitinstrumente,  $A \sim 300$
- Massentrennung im Quadrupol,  $A \sim 1000$ , Massendiskriminierung !

### **Detektor:**

- Faraday-Auffänger: Ladung über hochohmigen Widerstand ( $10^9 - 10^{11} \Omega$ )  $\implies$  Messung der Spannung, quantitative Analyse
- SEV: qualitative Analyse, Einfluß der Natur des Ions, Einfluß von Oberflächenbelegungen

## Radikalmassenspektrometrie (Nachweis transienter Teilchen)

Ionisation von extrahierten instabilen Teilchen, Variation der Elektronenstoßenergie in der Ionenquelle in der Nähe der Ionisierungsenergie

## GC-MS-Kopplung

Trennung von Gasgemischen durch Gaschromatographie und massenspektrometrische Analyse der separierten Gasproben.

# Ionenanalyse

## Ionenextraktion, energiselektive Massenspektrometrie

**Ziel:** - Spektrum der positiven und negativen Ionen an Elektroden und Wänden  
- Ionenenergieverteilungsfunktionen an Elektroden und Wänden

### **Prinzipieller Aufbau:**

Druckstufe zwischen Plasmakammer und Analysesystem (differentiell gepumptes System)

Ionenextraktion (Aperturblende) - Ionenoptik - Energieanalyse- Massentrennung - Detektor

### **Energieanalyse:**

- CMA (Elektrisches Feld eines Zylinderkondensators) oder

- Elektrisches Sektorfeld

Energieauflösung:  $\sim 0,5$  eV      Energiebereich: 0-100 eV, 0 - 1000 eV

Transmissionseigenschaften (Aperturblende, Akzeptanzwinkel, Ionenoptik, Energieanalysator, Massentrennsystem) beeinflussen das Meßsignal!

## Gegenfeldanalysator

- keine massenselektive Analyse

### **Prinzipieller Aufbau:**

Druckstufe zwischen Plasmakammer und Analysesystem (differentiell gepumptes System)

Ionenextraktion - Anordnung planparalleler Gitter - Faraday-Auffänger

Durchstimmbares Gitterpotential oder Detektorpotential

zu beachten: Gittereffekte (optimale Maschenweite, Felddurchgriff, Linseneffekte), Raumladungen, Sekundärelektronen, Umladungsstöße

# Optische Emissionsspektroskopie

(Plasmainduzierte optische Emission)

**Ziel:** Anregungszustände von Plasmateilchen  
Teilchenkonzentrationen (relative Änderungen)  
Temperaturen (Elektronentemperatur, Schwingungs- und Rotationstemperaturen)  
ortsaufgelöste Diagnostik (eingeschränkt)

## Prinzipieller Aufbau:

Optische Kopplung: Plasmaemission - Eintrittsspalt Monochromator (direkt bzw. über Glasfaser)  
Monochromator (i.allg. Gittermonochromator)  
Detektorsystem (Mehrkanaldetektion/CCD-Kamera, Einkanaldetektion/PMT)

## Atom- und Molekülphysik

Notifikation von Anregungszuständen (Atome und Moleküle)  
Auswahlregeln

Elektronische Anregung (Energiebereich: 1 eV)  
Schwingungsanregung (Energiebereich: 0,1 eV)  
Rotationsanregung (Energiebereich: 0,01 ... 0,001 eV)

Rotations-Schwingungsbanden bei elektronischen Übergängen von Molekülen

Rotationsaufgelöste Banden: Auflösung von etwa 0,01 nm erforderlich !

## Optisch dünnes Plasma !

### **Temperaturbestimmung:**

Elektronentemperatur: Intensitätsverhältnis

$$\frac{I_x(i \rightarrow j)}{I_x(l \rightarrow j)} \sim \frac{k_{xi}}{k_{xl}}; \quad \text{ist } \sigma_x(E) \text{ und } f(E) \text{ bekannt} \implies T_e$$

Schwingungstemperatur: Emissionsintensitäten, Frank-Condon-Faktoren (q), Boltzmann-Plot

$$I(v' - v'') = C_{em}(\lambda) \cdot q_{v'v''} \cdot \exp\left(-\frac{\omega_v \cdot (v + \frac{1}{2}) \cdot h \cdot c}{k \cdot T_v}\right)$$

Rotationstemperatur: Emissionsintensitäten, London-Hönl-Faktoren (S), Boltzmann-Plot

$$I(J' - J'') = C'_{em}(\lambda) \cdot S_{J'J''} \cdot (J' + J'' + 1) \cdot \exp\left(-\frac{B_v \cdot J' \cdot (J' + 1) \cdot h \cdot c}{k \cdot T_r}\right)$$

## Relative Teilchenkonzentrationen:

### Korona-Modell:

- Elektronenstoßanregung aus dem Grundzustand
- spontane Emission

Emissionsintensität ( $A_{ij}$  : Einsteinkoeffizient (Übergangswahrscheinlichkeit) für spontane Emission)

$$I_x(i \rightarrow j) = [X_i^*] \cdot A_{ij} \cdot g(\lambda)$$

Bilanzgleichung (stationärer Zustand):

$$\frac{d[X_i^*]}{dt} = 0 = k_{xi} \cdot n_e \cdot [X] - [X_i^*] \cdot \sum_m [A_{im} + N_{im}]$$

$$I_x(i \rightarrow j) = \frac{k_{xi} \cdot n_e \cdot [X] \cdot A_{ij} \cdot g(\lambda)}{\sum_m [A_{im} + N_{im}]} = C_x \cdot k_x \cdot n_e \cdot [X]$$

mit

$$k_x = \frac{1}{\sqrt{2m_e}} \int \sqrt{E} \cdot \sigma_x(E) \cdot f(E) \cdot dE$$

### Aktinometrie:

$$[X] = [X_{Ar}] \cdot \frac{k_{Ar} \cdot C_{Ar}}{k_x \cdot C_x} \cdot \frac{I_x}{I_{Ar}}$$

# Raman-Spektroskopie (Schwingungsspektroskopie)

**Ziel:** Untersuchung molekularer Schwingungen (Moleküle, Molekülfragmente), Besetzungsverteilung (Konzentrationsprofile und Temperaturverteilung)

## Lineare Raman Spektroskopie

Einfallende Lichtwelle induziert ein Dipolmoment

$$\vec{p}_{total} = \vec{p}_0 + \vec{p}_{ind} = \vec{p}_0 + \vec{\alpha} \cdot \vec{E} (\alpha$$

Entwicklung in Normalschwingungen ( $n$ ), oszillierender Dipol  $\implies$  Abstrahlung elektromagnetischer Wellen

$$p(t) = p_0 + f_1(\omega_n) + f_2(\omega) + f_3(\omega \pm \omega_n)$$

resultierendes Dipolmoment = permanentes Dipolmoment + Eigenschwingung der Moleküle (IR) + elastische Streuung (Rayleigh-Streuung) + inelastische Streuung (Raman-Streuung)

## Nichtlineare Raman Spektroskopie

Kohärente Anti-Stokes Raman-Spektroskopie (CARS)  
(rotationsaufgelöste CARS-Spektren)

$$p(E) = p_0 + \alpha \cdot E + \beta \cdot E \cdot E + \gamma \cdot E \cdot E \cdot E + \dots$$

induzierte Raman-Streuung, hohe Intensität (Laser) notwendig,

Zwei Laser erforderlich  $\omega_1$  und  $\omega_2$ , wobei  $\omega_1 - \omega_2 = \omega_v$  eine Raman-aktive Schwingungsfrequenz des Moleküles ist.

Die Moleküle wechselwirken gleichzeitig mit zwei Lichtwellen (Laser) und erzeugen aufgrund ihrer nichtlinearen Wechselwirkung

Stokes-Wellen  $\omega_s = 2\omega_2 - \omega_1$  und

Anti-Stokes-Wellen  $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$

# Laser-Plasmadiagnostik

## Laser Induzierte Fluoreszenz (LIF)

**Ziel:** Konzentration, Konzentrationsprofile und Geschwindigkeitsverteilung (Dopplerverbreiterung) von Atomen, Radikalen, Ionen

- hohe Empfindlichkeit und spektrale Auflösung
- hohe räumliche und zeitliche Auflösung
- Unabhängigkeit von den Plasmaparametern
- in situ Messung, in der Regel ohne Störung des Plasmas

### **Prinzipieller Aufbau:**

durchstimmbarer, gepulster Laser - Beobachtung der Fluoreszenz senkrecht zum Laser -  
Abbildungsoptik: direkt auf PMT oder über Glasfaser und Monochromator auf PMT - Detektion  
mit PMT - (box-car-Verstärker)

### Beispiel:

Zwei-Niveau-System ( $X_1, X_2$ )

$$\frac{d[X_2]}{dt} = u_v \cdot (B_{12} \cdot [X_1] - B_{21} \cdot [X_2]) - A_{21} \cdot [X_2], [X] = [X_1] + [X_2] = \text{const.}, [X_2](t=0) = 0$$

$B_{12}, B_{21}, A_{21}$  : Einsteinkoeffizienten für Laseranregung, induzierte und spontane Emission

$t > T_L$  :

$$[X_2](t) = [X_2](T_L) \cdot \exp [A_{21} \cdot (T_L - t)]$$

## Photodetachment

Nachweis negativer Ionen durch Freisetzung von Elektronen und deren Nachweis mittels geeigneter Verfahren (optogalvanische Effekte)

## Multiphotonen-Prozesse (Anregung, Fragmentation und Ionisation)

z.B. Zweiphotonenabsorption (TALIF) zum Nachweis von Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffatomen