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
- Neutralgasmassenspektometrie
- Radikalmassenspektrometrie
- Gaschromatographie, GC-MS-Kopplung

Ionenanalyse
- Ionenextraktion, energieselektive 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: $\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T_e}{2e^2 n_e}}$

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

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

K >> 1 : stoßfreies Regime (klassische LANGMUIR-Sonde)

(a) $\lambda >> r_p >> \lambda_D$ Dünnschichtregime ($\xi_p \to \infty$)

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

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

K << 1 : stoßbestimmtes Regime

Beispiel: Niedertemperaturplasma einer Gasentladung (p_{total} = 5 Pa)

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

Zylindersonde: r_p = 50 µm , l_p = 5 ... 10 mm

$\lambda_i \sim 3000$ µm, $K_i \sim 60$, $\lambda_D \sim 180$ µm, $\xi_p \sim 0,27$

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

Auswertung Ionensättigungsstrom

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

stoßparameter-bestimmter Strom, Energie- und Drehimpulserhaltung

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

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

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

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

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 ==> CHEN-Theorie

Empirische Daten SONIN

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

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

Multiplikation von I_i mit ξ_p^2 und geeignete Umstellung:

$$i_i \cdot \xi_p^2 = \left(\frac{r_p^2}{\varepsilon_0}\right) \cdot \sqrt{\frac{2m_i}{e}} \cdot \left(\frac{e}{kT_e}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{I_i(\eta_{FL} - 10)}{A_p}\right)$$

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:

<u>DRUYVESTEYN-Formel:</u>

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

<u>Elektronendichte:</u>

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

<u>Analytische Verteilungsfunktionen</u>:

MAXWELL-BOLTZMANN

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

DRUYVESTEYN

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

<u>Einfache Auswertung bei Maxwell-Verteilung:</u>

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

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

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 Gyrationsradien für Elektronen ==> Anisotropie (Messung parallel und senkrecht zu Magnetfeld)

- beschichtende Plasmen, Verunreinigungen auf der Sondenoberfläche
(==> Ausheizen, Sputtern)

- Hochfrequenzplasma, Modulation von Plasmakenngrößen

==> Einfluß einer überlagerten HF-Spannung auf Sondenkennlinie:
- Verschiebung des Floatingpotentials zu negativen Werten
- Störung in der Nähe des Plasmapotentials (Abrundung der Kennlinie)

==> 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 (differentiel 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 10^3 (einfach fokussierend), A= 2 10^4 - 7 10^4 (doppelt fokussierend)

Dynamische Ionentrennung

- Flugzeitinstrumente, A~ 300

- Massentrennung im Quadrupol, A~1000, Massendiskriminierung !

Detektor:
- Faraday-Auffänger: Ladung über hochohmigen Widerstand (10^9 - 10^{11} Ω) ==> 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, energieselektive 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: ~ 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)

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

<u>Prinzipieller Aufbau:</u>

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

<u>Atom- und Molekülphysik</u>

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 !

<u>Optisch dünnes Plasma !</u>

Temperaturbestimmung:

<u>Elektronentemperatur: Intensitätsverhältnis</u>

$$\frac{I_x(i \to j)}{I_x(l \to j)} \sim \frac{k_{xi}}{k_{xl}}\,;$$ ist $\sigma_x(E)$ und f(E) bekannt ==> T_e

<u>Schwingungstemperatur: Emissionsintensitäten, Frank-Condon-Faktoren (q), Boltzmann-Plot</u>

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

<u>Rotationstemperatur: Emissionsintensitäten, London-Hönl-Faktoren (S), Boltzmann-Plot</u>

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

Relative Teilchenkonzentrationen:

<u>Korona-Modell:</u>

- 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

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

<u>Aktinometrie:</u>

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

Raman-Spektroskopie (Schwingungsspektroskopie)

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

Lineare Raman Spektroskopie

Einfallende Lichtwelle induziert ein Dipolmoment

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

Entwicklung in Normalschwingungen (n), oszillierender Dipol ==> 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) + inelastsiche Streuung (Raman-Streuung)

Nichtlineare Raman Spektroskopie

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

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

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

Zwei Laser erforderlich ω_1 und ω_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)

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

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