

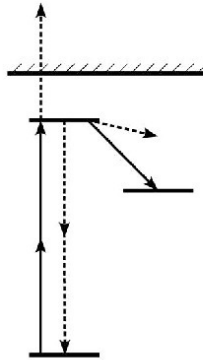


Kari Niemi (Autor)

**Nachweis leichter Atome in reaktiven Plasmen
mittels Zweiphotonen laserinduzierter
Fluoreszenzspektroskopie unter besonderer
Berücksichtigung der Absolutkalibrierung**

Kari Niemi

Nachweis leichter Atome in reaktiven Plasmen mittels
Zweiphotonen laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie
unter besonderer Berücksichtigung der Absolutkalibrierung



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3214>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Bedeutung reaktiver Prozeßplasmen

Reaktive Plasmaentladungen werden heutzutage in vielfältiger Weise zur Lösung technologischer Aufgaben eingesetzt, wobei vor allem die Modifikation von Oberflächen infolge der Wechselwirkung mit dem Plasma im Vordergrund steht. Als wichtige Beispiele sind die Ionen-Implantation, der anisotrope Abtrag von Oberflächenmaterial zur Erzielung von Strukturen auf einer sub-Mikrometer Skala in der Halbleitertechnik (Plasmaätzen), die Konditionierung von Oberflächen, z.B. Änderung der Oberflächenrauigkeit (hydrophil/hydrophob) oder der optischen Eigenschaften (reflektiv/anti-reflektiv), die Härtung von Werkstoffen und das Auftragen von Korrosionsschutzschichten auf Werkstoffen zu nennen [1, 2]. Die Anwendung erfordert, daß der gewählte Plasmareaktor in der Lage ist, die relevanten Ionen und/oder Radikale mit optimalen Eigenschaften (Energieverteilung, Richtung, Reaktivität etc.) für den angestrebten Prozeß möglichst zahlreich zu liefern. Die Herstellung funktionaler Schichten, z.B. bio-kompatible Beschichtungen von Implantaten, auf denen Zellen in bestimmten Bereichen anwachsen oder abgewiesen werden sollen, ist grundsätzlich nur in mehreren plasmagestützten Verfahrensschritten möglich.

Andere vielversprechende Anwendungen, die aus den Erfolgen in der Lebensmittelindustrie hervorgehen, bilden den Gegenstand aktueller Forschung: die Sterilisation medizinischer Geräte wie Endoskope und Katheter, und die Behandlung von temperaturempfindlichem Haut- und Knochengewebe - hier ist ein bedeutender Markt in der Entstehung.

Die Breite der Plasmatechnologie reicht inzwischen von der 'alten' Schaltertechnik, die noch immer Gegenstand aktueller Forschung ist, über die Erforschung von neuartigen und effizienteren Lichtquellen (Excimer-Lampen, Energiesparlampen), der Herstellung von exotischen, teilweise extrem harten Materialien, der kostengünstigeren plasmachemischen Erzeugung (z.B. Synthese von Acetylen oder Ozon) oder Vernichtung von hoch-toxischen Stoffen (NO_x -, SO_x -Reduktion in Abgasen), bis hin zur Konstruktion von neuartigen Plasmabildschirmen. Gerade die letztgenannte Anwendung ist ein eindrucksvolles Beispiel für die rasante Entwicklung der Plasmatechnik. Seit der Einführung im Jahre 1996 ist hier ein Markt entstanden, der inzwischen Umsätze im Milliardenbereich absehen läßt.

All die genannten Beispiele nutzen sehr spezifische Teilcheneigenschaften aus, was die Entwicklung sehr spezieller Entladungsformen erforderlich macht. Eine große Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang auch der Simulation von Plasmen und Plasmaprozessen zu. Ausreichende Zuverlässigkeit der Vorhersage vorausgesetzt, erlaubt sie eine erhebliche Einsparung von Zeit und Kosten. Unerlässlich für diese Entwicklung ist eine zuverlässige Diagnostik der Teilcheneigenschaften im Plasma und der ablaufenden Prozesse, z.B. in Hinblick auf die Reaktionspfade und Reaktionsquerschnitte. Gerade im Fall der reaktiven

Plasmen sind berührungsfreie Verfahren von großer Bedeutung, da jede Art materieller Sonde den gleichen modifizierenden Einfluß wie die zu bearbeitende Oberfläche erfährt. Dies führt zu den als nicht-intrusiv geltenden optischen Methoden.

1.2 Optische Methoden der Plasmadiagnostik

Naturgemäß ist die klassische *Emissionsspektroskopie* an erster Stelle zu nennen. Direkte Informationen liefert diese Methode jedoch nur über angeregte Zustände, die typischerweise um fünf bis sechs Größenordnungen kleinere Besetzungsdichten als der zugehörige Grundzustand aufweisen. Zudem schränkt die inhärente Sichtlinienintegration die Ortsauflösung ein. Um indirekt auf Grundzustandsbesetzungen zu schließen, sind gerade für nicht-thermische Plasmen äußerst komplexe Stoß-Strahlungs-Modelle sowie eine genaue Kenntnis der Elektronenenergie-Verteilungsfunktion (EEDF) - die aber in aller Regel nicht gegeben ist - erforderlich [3, 4, 5].

Die Situation ist deutlich unterschiedlich bei der *Absorptionsspektroskopie* und den verwandten Methoden - *cavity ringdown spectroscopy* (CRD) und *cavity enhanced absorption spectroscopy* (CEA) [6, 7] - die unter Voraussetzung der Kenntnis des Absorptionsquerschnittes durchaus in der Lage sind, absolute Grundzustandsdichten direkt zu bestimmen, allerdings mit der Einschränkung der sichtlinienintegrierten Erfassung. Dementsprechend besitzt die Absorptionsspektroskopie ein bedeutsames Anwendungspotential insbesondere bei solchen Teilchenarten (Moleküle, Atome, Ionen) bei welchen der mit einfacher Lasertechnik realisierbare Spektralbereich für eine Anregung aus dem Grundzustand in ein höherliegendes Niveau ausreicht.

Neben Verfahren, die auf der linearen Absorption bei kleinen eingestrahltten optischen Leistungen basieren, existieren andere *nichtlineare* laserspektroskopische Verfahren [8], die letztlich auf dem Prozeß der Vierwellenmischung beruhen, z.B. *coherent anti-Stokes Raman spectroscopy* (CARS) zur Moleküldiagnostik [9], die *Zweiphotonen-Polarisationspektroskopie* mit der interessanten Möglichkeit zum Nachweis atomaren Wasserstoffs [10], *degenerate four-wave mixing* (DFWM) mit Anwendbarkeit auf Moleküle und Atome [11] oder *double-resonant four-wave mixing* (DRFWM) [12, 13]. Ein Vorteil des Konzeptes ist, daß im Vierwellenmischprozeß ein gerichteter Signalstrahl erzeugt wird, sodaß alle Signalphotonen mit einem einzigen Detektor bei gleichzeitig effektiver Unterdrückung der Hintergrundstrahlung aufgrund des kleinen benötigten Detektionsraumwinkels erfaßt werden können. All diese Verfahren, abgesehen vom letztgenannten, werden vor allem zur Untersuchung von Verbrennungsprozessen bei Atmosphärendruck eingesetzt [14]. Die genannten Verfahren sind jedoch entweder gar nicht oder aufgrund geringer Empfindlichkeit (typ. Nachweisgrenze $\geq 10^{15}$ Atome pro cm^3) nur bedingt zum Nachweis leichter Atome in reaktiven Prozeßplasmen geeignet.

Die *laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie* (LIF) ist die wohl am häufigsten verwendete optische Methode mit direktem Zugang zu Grundzustandsdichten von Atomen, Molekülen oder Ionen. Bei diesem Verfahren wird eine selektive Anregung der zu untersuchenden Teilchen aus einem energetisch tiefliegenden Niveau - der Grundzustand oder ein metastabiles Niveau - in ein energetisch höherliegendes Niveau mit Hilfe abstimmbarer Laserstrahlung durchgeführt, und die durch den Prozeß der spontanen Emission in der Folge ausgesandte

Fluoreszenzstrahlung registriert. Die Methode zeichnet sich durch eine hohe Detektionsempfindlichkeit aus. Bei Verwendung fokussierter gepulster Laserstrahlung kann zudem eine hohe Orts- und Zeitauflösung erreicht werden.

Beim Nachweis leichter atomarer Spezies im Grundzustand (z.B. H, N, O, Cl und F) mittels der Fluoreszenz- oder auch Absorptionsspektroskopie ergibt sich jedoch ein Problem: Zur Überbrückung der großen Energiedifferenz zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand wird Laserstrahlung im experimentell schwer zugänglichen VUV-Spektralbereich benötigt [15, 16]. Der Umstand, daß die Fluoreszenz bevorzugt bei der eingestrahlten Wellenlänge zurück in den Grundzustand erfolgt, birgt zudem die Gefahr der Reabsorption der Fluoreszenzstrahlung und der Überstrahlung des LIF-Signals durch Laserstreulicht. Diese Probleme lassen sich durch den Einsatz der *Zweiphotonen laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie* (TALIF) umgehen. Mit Hilfe der Zweiphotonenanregung - im Kontext der nichtlinearen Optik als simultane Absorption zweier Photonen aufzufassen - können doppelt so große Anregungsenergien aufgebracht werden. Außerdem erfolgt die zweiphotonenangeregte Fluoreszenz spektral getrennt von der Anregungsstrahlung in einen Zwischenzustand. Der Fluoreszenzübergang liegt daher meist im sichtbaren bis nahinfraroten Spektralbereich und weist eine vergleichsweise geringe 'optische Dicke' auf. Die Zweiphotonen laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie besitzt aber nicht nur Vorteile gegenüber der zugehörigen Einphotonenvariante sondern auch Nachteile: Die aufwendige Kalibrierung der TALIF-Technik zur Bestimmung von absoluten atomaren Grundzustandsdichten unter Berücksichtigung der limitierenden Sättigungs- und Stoßabregungsprozesse insbesondere in Medien erhöhten Drucks.

1.3 Ausblick auf den Inhalt dieser Arbeit

Im Vordergrund dieser Arbeit steht der quantitative Nachweis leichter atomarer Radikale mittels der TALIF-Diagnostik, insbesondere von H-, N- und O-Atomen, die als wichtige Dissoziationsprodukte nicht nur in den meisten Prozeßplasmen auftauchen, sondern auch in der Atmosphäre oder in einem Fusionsplasma entscheidene Hauptrollen einnehmen. Das Hauptziel ist die (Weiter-)Entwicklung einer äußerst komfortablen Methode der Absolutkalibrierung, die in unserer Arbeitsgruppe zunächst am Beispiel des atomaren Sauerstoffs demonstriert wurde [17] und deren Anwendbarkeit mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit überprüft und erstmalig auch auf die beiden anderen Spezies ausgedehnt werden konnte [18]. Die Kalibrierung basiert auf einer TALIF-Messung an einer einfach zu präparierenden Referenzdichte einer stabilen Spezies, die eine geeignete Zweiphotonenresonanz in der unmittelbaren spektralen Nähe der Zweiphotonenresonanz der zu untersuchenden atomaren Spezies besitzt, hier Kr(2×204.2 nm) für H(2×205.1 nm) und N(2×206.6 nm) sowie Xe(2×225.5 nm) für O(2×225.6 nm). Die Bereitstellung der Kalibrierung beinhaltet nicht nur die Angabe geeigneter Paare spektral benachbarter Zweiphotonenresonanzen, sondern auch die Messung der relevanten spektroskopischen Daten, die zur quantitativen Auswertung der TALIF-Signale über die ratengleichungsbasierte Beschreibung der Besetzungsdynamik der Atome benötigt werden: Die natürlichen Strahlungslebensdauern der laserangeregten Zustände, die Ratenkoeffizienten für die strahlungslose Abregung dieser Zustände durch inelastische Stöße mit Teilchen des Hintergrundgases und insbesondere das Verhältnis der Anregungsquerschnitte für die betrachteten Zweiphotonenresonanzen.

Es sei betont, daß die Erweiterung der bisher vorhandenen dünnen Datenbasis für Stoßabregungskoeffizienten auch von entscheidender Bedeutung für die Anwendbarkeit anderer emissionsspektroskopischer Methoden, beispielsweise für die Aktinometrie, in Plasmen bei erhöhtem Druck ist.

Zur Messung der Zweiphotonenquerschnittsverhältnisse wird die herkömmliche Kalibrierungsmethode für TALIF-Messungen - die chemische Methode der Gasphasen-Titration in einem Mikrowellen-Strömungssystem zur kontrollierten Erzeugung atomarer Referenzdichten - ausgenutzt, wobei der erhebliche apparative und experimentelle Aufwand für den Einsatz einer solchen Referenzquelle, die sich zudem nicht immer in ein bestehendes Experiment integrieren läßt, den Bedarf an einer einfacheren und möglichst zuverlässigeren Kalibrierungsmethode erklärt.

Zur Stützung der ermittelten Zweiphotonen-Querschnittsverhältnisse, wird die Zuverlässigkeit des weitverbreiteten $H + NO_2$ Titrationsschemas im Strömungsreaktor mittels Einphotonen laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie beim Lyman- α Übergang (121 nm) im Vakuum-Ultravioletten Spektralbereich erstmalig direkt überprüft, wobei die Methode der Absolutkalibrierung mittels Rayleigh-Streuung - in unserem Fall an Argon - angewendet wird. Bei dieser Untersuchung stellt nicht nur die Erzeugung der Anregungsstrahlung - wir nutzen die *stimulierte anti-Stokes Raman-Streuung* (SARS) an tiefkaltem molekularem Wasserstoff - sondern auch die optische Dicke des H-Lyman- α Übergangs eine besondere Herausforderung dar [19].

Die vorliegende Arbeit umfaßt die Erprobung der neuartigen TALIF-Kalibrierung im Rahmen der Untersuchung einer kapazitiv gekoppelten Wasserstoff-RF-Entladung, wobei die herkömmliche Kalibrierungsmethode auf Basis der Titration im Strömungsreaktor zur Überprüfung dient. Die verwendete Plasmaquelle besitzt eine der *GEC-reference-cell*¹ nachempfundene Geometrie. Die Entladung wird bei 13.56 MHz und zusätzlich gepulst betrieben. Es wird sowohl die räumliche Verteilung der (phasengemittelten) atomaren Wasserstoffdichte bzw. des Dissoziationsgrades inklusive der zeitlichen Entwicklung im Afterglow als auch der Einfluß der externen Betriebsparameter (Entladungsdruck und RF-Leistung) auf die atomare Dichte im Zentrum der Entladung untersucht.

¹Dieser auf der 'Gaseous Electronics Conference' spezifizierte Standardreaktor soll eine bessere Vergleichbarkeit von Forschungsergebnissen gewährleisten.