



Absorptionsspektroskopie an molekularen Gasen

Paul Katolla
Tobias Krähling

Ruhr-Universität Bochum

Seminar zum Fortgeschrittenen-Praktikum der Physik
24. Juni 2009



Übersicht

Motivation

Grundlagen

Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Fazit

- 1 Motivation
- 2 Grundlagen
- 3 Versuchsbeschreibung
- 4 Versuchsauswertung
- 5 Fazit



Motivation

Warum Plasmadiagnostik?

Motivation

Grundlagen

Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Fazit

- Plasmaparameter: Temperaturen, Drücke, Dichten, Zusammensetzung, eingekoppelte Leistung, ...
- wichtig u. a. für
 - Steuerung von Plasmaprozessen (z. B. Beschichtung, Ätzen)
 - Verständnis der Plasmachemie

Eigenschaft von Plasmen

»your working gas mixture \neq input gas mixture«
(at high dissociation degree)

Zitat von Prof. Winter aus seinem Vortrag am 12.10.05
bei der European Summer School on Low Temperature Plasma Physics:
Basics and Applications (aus: Engeln 2008)



Motivation

Warum Plasmadiagnostik?

Motivation

Grundlagen

Versuchs- beschreibung

Versuchs- auswertung

Fazit

- Plasmaparameter: Temperaturen, Drücke, Dichten, Zusammensetzung, eingekoppelte Leistung, ...
- wichtig u. a. für
 - Steuerung von Plasmaprozessen (z. B. Beschichtung, Ätzen)
 - Verständnis der Plasmachemie

Eigenschaft von Plasmen

»your working gas mixture \neq input gas mixture«
(at high dissociation degree)

Zitat von Prof. Winter aus seinem Vortrag am 12.10.05
bei der European Summer School on Low Temperature Plasma Physics:
Basics and Applications (aus: Engeln 2008)



Absorptionsspektroskopie

Grundprinzip

Motivation

Grundlagen

Absorptionsspektroskopie

Linienprofile

Diodenlaser

Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Fazit

Grundprinzip: Messung des transmittierten Lichts durch eine Probe

Lambert-Beer'sches Gesetz

$$I_{\nu}(x) = I_0 \exp \left\{ -\alpha_{\nu} n x \right\} \quad ; \quad \alpha_{\nu} = S \cdot g_{\nu}$$

α_{ν} : Absorptionskoeffizient

n : (liniengemittelte) Teilchendichte

x : Probenlänge

S : Linienstärke (tabellierte Werte)

g_{ν} : Linienprofil



Absorptionsspektroskopie

Absorptionsprofil

Motivation

Grundlagen

Absorptionsspektroskopie

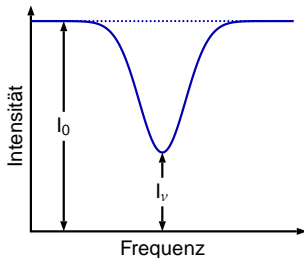
Linienprofile

Diodenlaser

Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Fazit



Definition des Absorptionsprofils

$$A_v := 1 - \frac{I_v}{I_0} = 1 - \exp\{-\alpha_v nL\} = 1 - \exp\{-Sg_v nL\}$$

(bei fester Absorptionslänge L)



Absorptionsspektroskopie

Probleme und alternative Methoden

Motivation

Grundlagen

Absorptionsspektroskopie

Linienprofile

Diodenlaser

Versuchs-

beschreibung

Versuchs-

auswertung

Fazit

Problem: Intensitätsänderung durch Absorption sehr klein
⇒ schlechtes S/BG-Verhältnis

Alternative Methoden:

- Betrachtung der Flächen im Absorptionsprofil
- Verlängerung der Absorptionslängen (Mehrfachdurchgänge)
- Messung der Absorptionsrate (CRDS, Cavity Ring-Down-Spektroskopie)
- Einsatz von phasensensitiven Methoden (z. B. Modulationsspektroskopie)
- Messung von durch Absorption induzierte Parameter (z. B. Fluoreszenz, Ionisation)



Absorptionsspektroskopie

Möglichkeiten der Absorptionsspektroskopie

Motivation

Grundlagen

Absorptionsspektroskopie

Linienprofile

Diodenlaser

Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Fazit

Aufnahme von Absorptionsspektren ermöglichen u. a.:

- Identifizierung von Teilchensorten über Vergleich von Spektren
- Bestimmung von
 - Temperatur
 - Teilchendichte

über Abtastung des Linienprofils g_ν mit schmalbandiger Strahlungsquelle



Linienprofile

Übersicht

Motivation

Grundlagen

Absorptionsspektroskopie

Linienprofile

Diodenlaser

Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Fazit

Emissions- und Absorptionslinien nicht diskret

- Verbreiterung und Verschiebung durch physikalische Effekte \Rightarrow Linienprofil

Mechanismen:

- natürliche Linienbreite
- Dopplerverbreiterung
- Stoßverbreiterung
- ...



Linienprofile

Natürliche Linienbreite

Motivation

Grundlagen

Absorptionsspektroskopie

Linienprofile

Diodenlaser

Versuchs-

beschreibung

Versuchs-

auswertung

Fazit

- angeregtes Teilchen mit Zustandslebensdauer τ_i
 - Energie nach Unschärferelation $\Delta E \Delta \tau \geq h$
- ⇒ Frequenzunschärfe

$$\Delta \nu_{i \rightarrow k} = \frac{\Delta E_i + \Delta E_k}{h} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k} \right)$$

Lorentzprofil

$$g_L^{HWHM}(x) = \frac{1}{\pi\gamma} \frac{1}{1+x^2}; \quad \gamma = \frac{\ln(2)}{\tau}; \quad x := \frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{\gamma}$$

mit der Wellenzahl $\tilde{\nu} := \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$



Linienprofile

Doppler-Verbreiterung

Motivation

Grundlagen

Absorptionsspektroskopie

Linienprofile

Diodenlaser

Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Fazit

- Resultiert aus der Bewegung der Teilchen
- im thermischen Gleichgewicht
Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung

Gaußprofil

$$g_D^{HWHM}(x) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \exp\{-\ln(2)x^2\}$$

$$\gamma_D = \frac{\tilde{\nu}_0}{c} \sqrt{\frac{2k_B T \ln(2)}{M}}$$



Linienprofile

Stoßverbreiterung

Motivation

Grundlagen

Absorptionsspektroskopie

Linienprofile

Diodenlaser

Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Fazit

Dominierend sind in diesem Versuch inelastische Stöße

- Übertragung von Anregungsenergie als kinetische Energie auf Stoßpartner (stoßinduzierte Relaxation)
 - Änderung der Besetzungszahl der Zustände
 - Reduzierung der effektiven Zustandslebensdauer
- ⇒ Verbreiterung der Spektrallinie mit Lorentzprofil



Linienprofile

Stoßverbreiterung (forts.)

Motivation

Grundlagen

Absorptionsspektroskopie

Linienprofile

Diodenlaser

Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Fazit

- Abhängig vom Druck bzw. Dichte
- ⇒ Bezeichnung: *Druckverbreiterung*
(*Eigendruckverbreiterung* bei gleichen Teilchen)

Profilparameter des Lorentzprofils/Halbwertsbreite

$$\gamma_L = \frac{p}{p_0} \gamma_0$$

γ_0 : Verbreiterungsparameter bei Normbedingungen

p_0 : Normdruck (1013 mbar)



Linienprofile

Vergleich Gauß- und Lorentzprofil

Motivation

Grundlagen

Absorptionsspektroskopie

Linienprofile

Diodenlaser

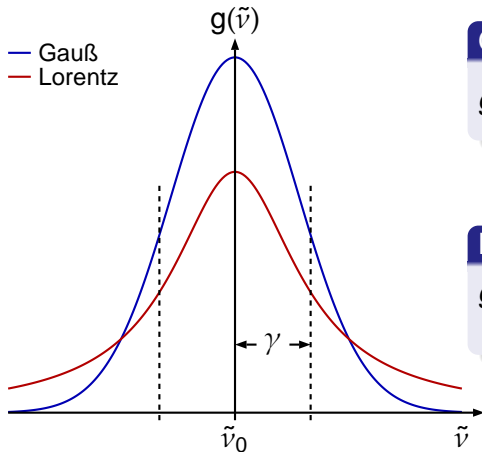
Versuchs-

beschreibung

Versuchs-

auswertung

Fazit



Gauß

$$g_D(\nu) \sim \exp \left\{ - \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{\gamma_D} \right)^2 \right\}$$

Lorentz

$$g_L(\nu) \sim \frac{1}{1 + \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{\gamma_L} \right)^2}$$



Linienprofile

Überlagerung der Mechanismen zur Linienverbreiterung

Motivation

Grundlagen

Absorptionsspektroskopie

Linienprofile

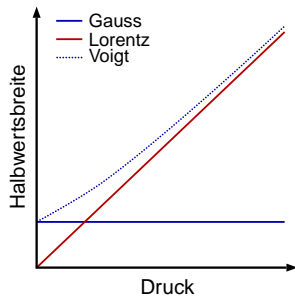
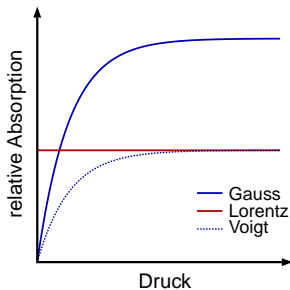
Diodenlaser

Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Fazit

- Mechanismen treten nicht isoliert auf
- Dopplerverbreiterung dominiert bei Raumtemperatur und kleinen Drücken ($p < 10$ mbar)
- Stoßverbreiterung dominiert bei hohen Drücken ($p > 50$ mbar)
- im Übergangsbereich Überlagerung (mathematisch durch Faltung der Profile \Rightarrow Voigt-Profil)





Diodenlaser

Eigenschaften

Motivation

Grundlagen

Absorptionsspektroskopie

Linienprofile

Diodenlaser

Versuchs-

beschreibung

Versuchs-

auswertung

Fazit

Vorteile von Diodenlasern

- schmalbandige spektrale Strahlungsmoden
- für verschiedene Wellenlängen verfügbar
- spektral durchstimmbar

Typen von Diodenlasern

- Heterostruktur-Halbleiter für sichtbaren Bereich bis nahes Infrarot
 - Betrieb bei Raumtemperatur
 - hohe Leistung (~ 10 mW)
- Bleisalz-Diodenlaser für fernes Infrarot
 - Blei-Chalkogenid-Verbindungen
 - Schwellenstrom bei Raumtemperatur hoch
 - ⇒ Kühlung auf kryogene Temperaturen ($T < 100$ K) notwendig



Diodenlaser

Aufbau

Motivation

Grundlagen

Absorptionsspektroskopie

Linienprofile

Diodenlaser

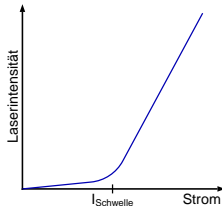
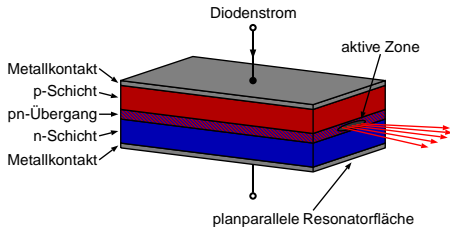
Versuchs-

beschreibung

Versuchs-

auswertung

Fazit



- pn-Übergang in Durchlassrichtung
- Injektionsstrom ab Schwellenstrom führt zur Besetzungsinversion
- Resonator durch planparallele Stirnflächen
- stark divergent durch Beugung (aktive Zone $\sim 50 \mu\text{m}$)



Versuchsbeschreibung

Aufgabenstellung

Motivation

Grundlagen

Versuchs-
beschreibung

Aufgabenstellung

Versuchsaufbau

Versuchsdurchführung

Versuchs-
auswertung

Fazit

Messung an Methangas

- Aufnahme des Absorptionsprofils für Methangas (CH_4) bei verschiedenen Drücken
- Bestimmung der Halbwertsbreite, relativen Absorption sowie der Linienprofilart in Abhängigkeit des Drucks

Messung an einem Methanplasma

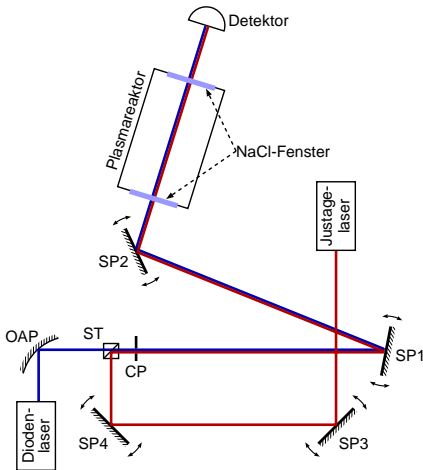
- Aufnahme der Absorptionsprofile eines Methanplasma bei verschiedenen Leistungseinkopplungen
- Bestimmung der Methanteilchendichte im Plasma in Abhängigkeit der eingekoppelten Leistung



Versuchsbeschreibung

Versuchsaufbau

- Motivation
- Grundlagen
- Versuchs-
beschreibung
 - Aufgabenstellung
 - Versuchsaufbau
 - Versuchsdurchführung
- Versuchs-
auswertung
- Fazit



OAP: Off-Axis
Parabolspiegel

CP: Chopper

SP: Spiegel

ST: Strahlteiler

Diodenlaser:

$\lambda \sim 1,648 \mu\text{m}$

Detektor:

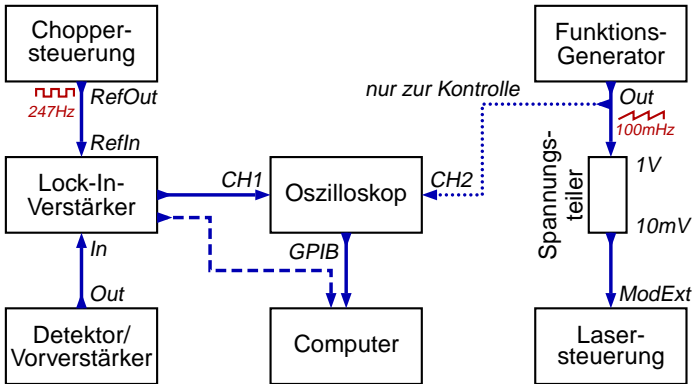
HgCdTe-Detektor,
N₂-gekühlt



Versuchsbeschreibung

Messtechnik und Steuerungskomponenten

- Motivation
- Grundlagen
- Versuchsbeschreibung
 - Aufgabenstellung
 - Versuchsaufbau
 - Versuchsdurchführung
- Versuchsauswertung
- Fazit





Versuchsdurchführung

Justierung des Aufbaus

Motivation

Grundlagen

Versuchs-
beschreibung

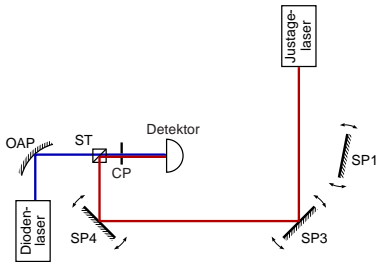
Aufgabenstellung

Versuchsaufbau

Versuchsdurchführung

Versuchs-
auswertung

Fazit



OAP: Off-Axis Parabolspiegel

CP: Chopper

SP: Spiegel

ST: Strahlteiler



Versuchsdurchführung

Justierung des Aufbaus

Motivation

Grundlagen

Versuchs-
beschreibung

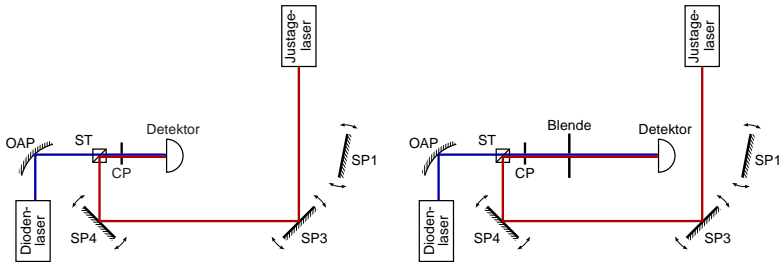
Aufgabenstellung

Versuchsaufbau

Versuchsdurchführung

Versuchs-
auswertung

Fazit



OAP: Off-Axis Parabolspiegel

CP: Chopper

SP: Spiegel

ST: Strahlteiler



Versuchsdurchführung

Absorptionsspektroskopie an Methangas

Motivation

Grundlagen

Versuchs-
beschreibung

Aufgabenstellung

Versuchsaufbau

Versuchsdurchführung

Versuchs-
auswertung

Fazit

- 1 Spülung des evakuierten Plasmareaktors mit Methan
- 2 1. Messreihe: 4 Messungen bei aufsteigendem Druck ($p = 3,76 \dots 5,48$ mbar)
- 3 2. Messreihe: 15 Messungen bei fallendem Druck ($p = 5,00 \dots 0,20$ mbar)

Regelung des Methangasdruck über
Vakuumpumpen- und Methanzuführungsventil



Versuchsdurchführung

Absorptionsspektroskopie an einem Methanplasma

Motivation

Grundlagen

Versuchs-
beschreibung

Aufgabenstellung

Versuchsaufbau

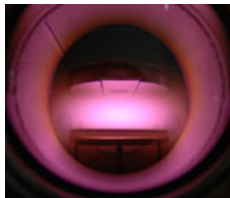
Versuchsdurchführung

Versuchs-
auswertung

Fazit

- 1 Methangasdruck wurde auf 1,42 mbar eingestellt
- 2 Zündung des Methanplasmas
- 3 6 Messungen bei steigender eingekoppelter Leistung ($P = 10 \dots 60 \text{ W}$)

- RF CCP-Plasmareaktor ($f = 13,56 \text{ MHz}$)
- Impedanzanpassung zur Vermeidung von Leistungsreflektionen notwendig (*Matchbox*)



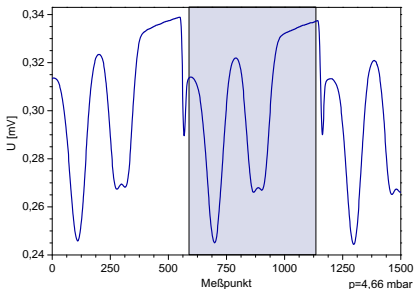
Quelle: AG Reaktive Plasmen,
Ruhr-Uni Bochum



Versuchsauswertung

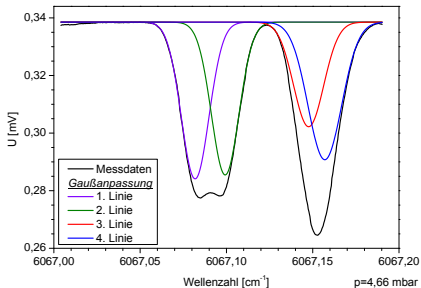
Kalibrierung

- Motivation
- Grundlagen
- Versuchsbeschreibung
- Versuchsauswertung
- Methangas
- Methanplasma
- Fazit



| Maxima | $\tilde{\nu}$ cm^{-1} |
|--------|-----------------------------------|
| 1. | 6067,0830 |
| 2. | 6067,0982 |
| 3. | 6067,1531 |

$$\kappa = \frac{\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1}{P(\tilde{\nu}_1) - P(\tilde{\nu}_2)}$$
$$= 3,34 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$$





Versuchsauswertung

Bestimmung der Linienprofilart bei Methangas

Motivation

Grundlagen

Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Methangas
Methanplasma

Fazit

- Theoretisch soll die Dopplerverbreiterung dominieren ($p < 10$ mbar)
⇒ Gaußprofile
- Prüfung der Profilform exemplarisch bei $p = 5,0$ mbar

Anpassung bei unterschiedlichen Profilannahmen

| | Gauß-Profil | Voigt-Profil | Lorentz-Profil |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| χ^2 | $3,732 \cdot 10^{-7}$ | $9,334 \cdot 10^{-6}$ | $3,658 \cdot 10^{-5}$ |
| R^2 | 99,95% | 98,77% | 95,16% |

Gaußprofil liegt vor



Versuchsauswertung

Bestimmung der Linienprofilart bei Methangas

Motivation

Grundlagen

Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Methangas
Methanplasma

Fazit

- Theoretisch soll die Dopplerverbreiterung dominieren ($p < 10$ mbar)
⇒ Gaußprofile
- Prüfung der Profilform exemplarisch bei $p = 5,0$ mbar

Anpassung bei unterschiedlichen Profilannahmen

| | Gauß-Profil | Voigt-Profil | Lorentz-Profil |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| χ^2 | $3,732 \cdot 10^{-7}$ | $9,334 \cdot 10^{-6}$ | $3,658 \cdot 10^{-5}$ |
| R^2 | 99,95% | 98,77% | 95,16% |

Gaußprofil liegt vor



Versuchsauswertung

Druckabhängigkeit der Halbwertsbreite bei Methangas

Motivation

Grundlagen

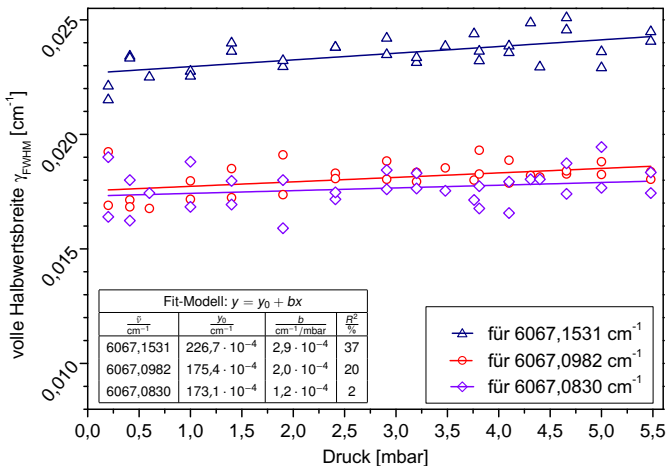
Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Methangas

Methanplasma

Fazit



Halbwertsbreite konstant bei kleinen Drücken



Versuchsauswertung

Druckabhängigkeit der rel. Absorption bei Methangas

Motivation

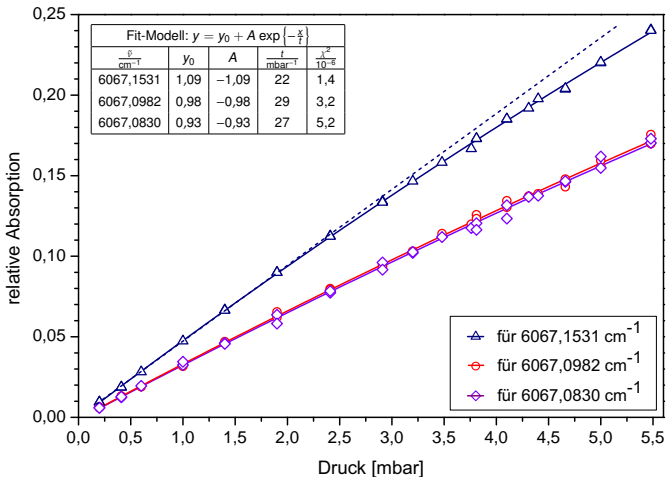
Grundlagen

Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Methangas
Methanplasma

Fazit



Bestätigung der exponentielle Abhängigkeit der rel. Absorption vom Druck



Versuchsauswertung

Bestimmung der Teilchendichte in einem Methanplasma

Motivation

Grundlagen

Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Methangas
Methanplasma

Fazit

- Flächeninhalt F unter dem Absorptionsprofils ist proportional zur Teilchendichte n
- Teilchendichte n für Referenzwert ($P = 0 \text{ W}$, $T = 298 \text{ K}$) über ideales Gasgesetz:

$$n = \frac{p}{k_B T}$$

- Teilchendichte im Plasma lässt sich bestimmen über

$$n(P) = F(P) \cdot \frac{n(P_0)}{F(P_0)}$$



Versuchsauswertung

Methanteilchendichte in Abhängigkeit der Plasmaleistung

Motivation

Grundlagen

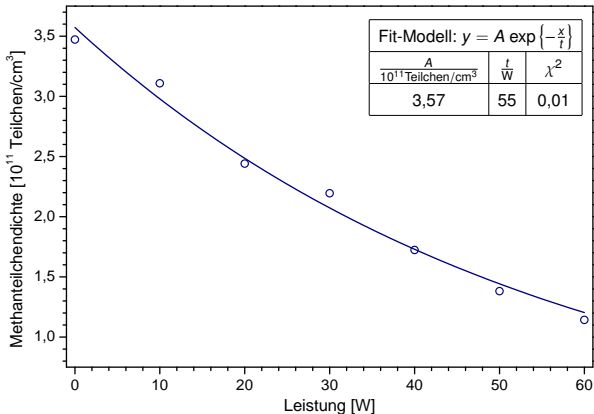
Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Methangas

Methanplasma

Fazit



- Methanteilchendichte sinkt bei steigender Plasmaleistung
- exponentielle Abnahme



Fazit

Motivation

Grundlagen

Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Fazit

- Die Justage hat wesentlichen Einfluss auf das S/BG-Verhältnis.
- Bei kleinen Drücken ist die Dopplerverbreiterung für das Linienprofil dominierend.
- Plasmaparameter "Teilchendichte" ist über Absorptionsspektroskopie bestimmbar.



Literatur

Motivation

Grundlagen

Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Fazit

- Demtröder. *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation*. Springer Verlag Berlin, 3. Auflage 2003
- Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer Verlag Berlin, 3. Auflage 2005
- Engeln. *Plasma Diagnostics IV – how to study molecule formation in plasmas*. 13. European Summer School on Low Temperature Plasma Physics: Basics and Applications, Bad Honnef, 2008
- Kneubühl und Sigrist. *Laser*. Teubner-Studienbücher: Physik. Teubner Verlag, 4. Auflage 1995
- Sadeghi. *Laser based absorption diagnostic techniques of plasmas and associated artifacts*. 13. European Summer School on Low Temperature Plasma Physics: Basics and Applications, Bad Honnef, 2008



Motivation

Grundlagen

Versuchs-
beschreibung

Versuchs-
auswertung

Fazit

Vielen Dank für Eure Aufmerksamkeit!