

**Miniaturisierte Entladungen  
in der instrumentellen Analytik  
mit Fokus auf der Entwicklung einer dielektrisch  
behinderten Mikrohohlkathodenentladung**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

der Fakultät Physik der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Diplom-Physikerin

**Cordula Meyer**

– August 2012 –



Tag der mündlichen Prüfung: 25.10.2012  
Vorsitzender des Prüfungsausschusses: Prof. Dr. Bernhard Spaan  
1. Gutachter: PD Dr. Joachim Franzke  
2. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Neyer



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Betrachtungen</b>	<b>7</b>
2.1	Der Plasmazustand . . . . .	7
2.2	Landungsträgererzeugung in Plasmen . . . . .	12
2.3	Die Theorie der kapazitiv gekoppelten Plasmen . . . . .	15
2.3.1	Hochfrequente CCRF-Entladungen im $\alpha$ -Modus . . . . .	18
2.3.2	Niederfrequente, direkte Entladungen im $\gamma$ -Modus . . . . .	20
2.3.3	Dielektrisch behinderte Entladungen . . . . .	24
2.4	Optische Plasmaspektroskopie . . . . .	27
2.5	Miniaturisierung von Plasmasystemen . . . . .	30
2.5.1	Lab on a Chip-Systeme . . . . .	30
2.5.2	Mikroplasmen und ihre physikalischen Gesetzmäßigkeiten . . . . .	31
<b>3</b>	<b>Hohlkathodenentladungen</b>	<b>35</b>
3.1	Plasmaphysikalische Grundlagen . . . . .	35
3.2	Die miniaturisierte Hohlkathodenentladung . . . . .	37
3.2.1	DC-MHCD: Stand der Technik am ISAS . . . . .	39
3.2.2	Zielsetzung dieser Arbeit . . . . .	40
<b>I</b>	<b>Die direkte Mikrohohlkathodenentladung</b>	<b>43</b>
<b>4</b>	<b>Direkte Mikrohohlkathodenentladung – von DC zu RF</b>	<b>45</b>
4.1	Herstellungsprozess . . . . .	46
4.1.1	Halterung . . . . .	50
4.1.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	51
4.2	Betriebsarten der MHCD: DC und RF . . . . .	53
4.2.1	Gleichspannungsbetrieb – DC-MHCD . . . . .	53
4.2.2	Hochfrequenzanregung – RF-MHCD . . . . .	55
4.2.3	Vergleich der DC- und RF-Emissionspektren . . . . .	59
4.3	Untersuchung der Sputtereffekte . . . . .	61
4.4	Nachweisempfindlichkeit der RF-MHCD . . . . .	66
4.5	Diskussion . . . . .	70
<b>II</b>	<b>Die dielektrisch behinderte Mikrohohlkathodenentladung</b>	<b>73</b>
<b>5</b>	<b>Dielektrisch behinderte Mikrohohlkathodenentladung DB-MHCD</b>	<b>75</b>
5.1	Herstellungsprozess . . . . .	77
5.2	Charakterisierung der DB-MHCD . . . . .	84
5.2.1	Elektrisches Schaltbild und Betriebsparameter . . . . .	84

5.2.2	Strom- und Spannungsverläufe . . . . .	86
5.3	Analytische Anwendung der DB-MHCD . . . . .	92
5.3.1	Wahl der geeigneten Anregungsspannung . . . . .	92
5.3.2	Dissoziationsfähigkeit . . . . .	94
5.3.3	Nachweisempfindlichkeit der DB-MHCD . . . . .	95
5.3.4	Langzeitbetrieb . . . . .	97
5.4	Diskussion . . . . .	99
<b>6</b>	<b>Der homogene und filamentierte Entladungsmodus der DB-MHCD</b>	<b>101</b>
6.1	Memory-Effekt der DB-MHCD . . . . .	102
6.2	Der Entladungsmodus der DB-MHCD . . . . .	105
6.2.1	Die DB-MHCD in Helium, Neon und Argon . . . . .	105
6.2.2	Homogene und filamentartige DB-MHCD . . . . .	109
6.2.3	Erzeugung einer homogenen Entladung in Argon mit NH <sub>3</sub> . . . . .	111
6.2.4	Diskussion . . . . .	114
<b>7</b>	<b>Eine universelle Methode zur Abschätzung der Oberflächenladungsdichte einer Barrierenentladung</b>	<b>117</b>
7.1	Das Modell zur Bestimmung der Oberflächenladung . . . . .	118
7.2	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	121
7.3	Diskussion . . . . .	124
<b>III</b>	<b>Anwendungen der Mikroplasma in der instrumentellen Analytik</b>	<b>125</b>
<b>8</b>	<b>Der Einfluss des Entladungsmodus des DB-Plasmajets in der Massenspektrometrie</b>	<b>127</b>
8.1	Der Plasmajet als weiche Ionisierungsquelle – DBDI . . . . .	128
8.2	Ionisationseffizienz von homogenen und filamentierten Entladungen . . . . .	133
8.3	Diskussion möglicher Ionisierungsmechanismen . . . . .	135
<b>9</b>	<b>Die MHCD als element-selektiver Detektor für die Gaschromatographie</b>	<b>141</b>
9.1	Grundlagen der Gaschromatographie . . . . .	142
9.2	Experimenteller Aufbau und Betriebsparameter . . . . .	144
9.3	Chromatogramme des RF-MHCD und des DB-MHCD Detektors . . . . .	146
9.4	Diskussion . . . . .	149
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>151</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>157</b>
	<b>Lebenslauf und Publikationsverzeichnis</b>	<b>167</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>169</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Eine dünne Glasschicht macht den Unterschied. In der Entladungsphysik ist es von großer Bedeutung, ob die Elektroden in direktem Kontakt mit dem ionisierten Gas, dem Plasma, stehen oder ob sie außerhalb des Plasmavolumens positioniert sind. In dieser letzteren Konfiguration befindet sich zwischen Elektrode und Plasma noch eine zusätzliche, isolierende Barriere, die häufig aus Glas besteht und diesem Entladungstyp seinen Namen *dielektrisch behinderte Entladung* oder *Barrierenentladung* verleiht. Diese meist sehr dünne Schicht ist verantwortlich für die einzigartigen Eigenschaften dieses Entladungstyps. Befindet sich das Plasma hingegen im direkten Kontakt zum Elektrodenmaterial, so spricht man von einer direkten Entladung.

Barrierenentladungen zeichnen sich – unabhängig von ihrer Dimension und Geometrie – durch die Ausbildung eines kalten Plasmas aus. Diese kalten Temperaturen sind bedingt durch einen räumlich bzw. zeitlich diskontinuierlichen Charakter des Plasmas und ermöglichen zahlreiche Anwendungen im industriellen sowie forschungsbasierten Umfeld.

Dielektrisch behinderte Entladungen stehen seit mehr als einem Jahrhundert im Blickpunkt innovativer Technologien und Anwendungen. Die wohl älteste Anwendung der dielektrisch behinderten Entladung beruht auf W. von Siemens, der diese Entladungskonfiguration im Jahre 1857 erstmal zur Ozongenerierung einsetzte [Sie57]. Dieses Verfahren wird auch heutzutage noch zur Ozongewinnung verwendet, wobei die stark oxidierenden Eigenschaften des Ozons im industriellen Maßstab zur Wasseraufbereitung oder zum Bleichen genutzt werden. In der Unterhaltungselektronik werden Barrierenentladungen als Strahlungsquellen für Plasmadisplays verwendet. Zudem wird die Excimer- bzw. UV-Strahlung dieser Entladungen zu Desinfektionszwecken genutzt. In der Oberflächenbehandlung ermöglichen die kalten Temperaturen vorteilhafte, materialschonende Modifikationen [Kog97].

Nicht nur in diesen etablierten Anwendungsfeldern werden dielektrisch behinderte Konfigurationen eingesetzt, ein aufstrebendes und vielversprechendes Anwendungsfeld stellt zudem die chemische instrumentelle Analytik dar. Aufgrund seiner typischen Eigenschaften ermöglicht das dielektrisch behinderte Design sowohl die Konstruktion von neuartigen, innovativen Geräten mit deutlichen Vorteilen für die Analytik als auch die Optimierung bestehender analytischer Methoden. Im Kontext der analytischen Chemie bieten diese dielektrisch behinderten Konfigurationen insbesondere neue Methoden für analytische Kopplungstechniken, indem sie das Verbindungsglied zwischen

chromatographischen Trennverfahren und den anschließenden Detektionssystemen darstellen. Ein Beispiel für diese Kopplungstechniken stellt der im Rahmen dieser Dissertation behandelte dielektrisch behinderte Plasmajet dar [Mic07a; Hay09]. Konzeptionell durchlaufen die in flüssiger Form vorliegenden Analytsubstanzen hierbei eine Chromatographie (liquid chromatography, LC), werden mithilfe des DB-Plasmajets ionisiert und anschließend mittels Massenspektrometrie (MS) detektiert. Durch den kalten, schonenden Charakter der DB-Entladung tritt in der Regel im Ionisierungsprozess keine Fragmentierung oder Zerstörung der Analytmoleküle auf. Diese neue Ionisierungsmethode ermöglicht zudem eine Analyse der Proben in ihrer natürlichen Umgebung, so dass eine zeitaufwendige Probenpräparation entfällt.

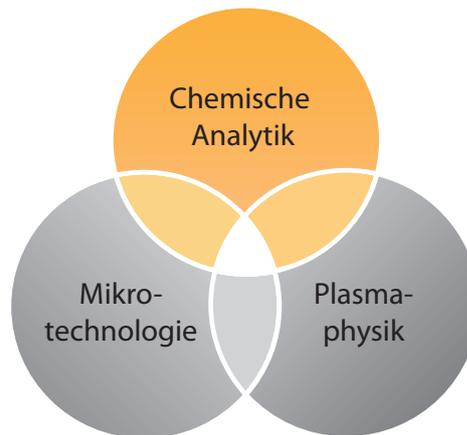
Ein weiteres Beispiel ist das am ISAS entwickelte dielektrisch behinderte Elektrospray (DB-ESI) als eine Weiterentwicklung des konventionellen Elektrosprays [Sch08; Sta10; Sta11]. Für die LC/MS stellt dieses Verfahren eine effiziente Methode zur Zerstäubung sowie Ionisierung von vorzugsweise polaren Molekülen dar. Das dielektrisch behinderte Design unterbindet Elektrodenverschleiß sowie Elektrolyse und ermöglicht ein äußerst langzeitstabiles Spray für verlässliche Analysen. Im Vergleich zum konventionellen Elektrospray wird mit dem DB-ESI eine effizientere Ionisierung der Analytflüssigkeit erreicht, die sich in einer deutlich gesteigerten Sensitivität äußert. Dies stellt insbesondere für die High-Performance Analytik im Bereich der Lebenswissenschaften einen Wettbewerbsvorteil des DB-ESI dar, so dass auf Grundlage dieses Konzeptes im Jahr 2011 eine Patentanmeldung erfolgte.<sup>1</sup>

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf einer weiteren Entladungskonfiguration, die vor allem für die spektroskopische Gasanalytik genutzt wird. Hierbei handelt es sich um eine Plasmaentladung, die zur Analyse chromatographisch aufgetrennter, gasförmiger Proben genutzt wird und eine nachfolgende optische Detektion der Probensubstanzen erlaubt. Hierbei übernimmt die Plasmaentladung nicht vorrangig die Ionisation der Probe, sondern dissoziiert die Probe in ihre elementaren Bestandteile und regt sie zu charakteristischen Emissionen an. Die enthaltenen Elemente können nachfolgend mittels optischer Emissionsspektroskopie anhand ihrer Spektrallinien identifiziert werden.

Die Anwendung dieses analytischen Plasmadetektors hat zudem einen weiteren Vorzug: Der Betrieb dieses Plasmas bei Umgebungsdruck erfordert die Einhaltung von Skalierungsgesetzen und ermöglicht daher – dem generellen Trend der Miniaturisierung in der analytischen Chemie folgend – eine Verkleinerung der Dimensionen [Jan06]. Die Miniaturisierung analytischer Geräte bietet den immensen Vorteil, dass auf kleinstem Raum vollständige Analysen durchgeführt werden können. Dies führt für den Anwender zu einer deutlichen Kostenreduktion sowie Zeitersparnis, bei idealerweise gleichbleibender analytischer Sensitivität im Vergleich zu herkömmlichen Analyselaboren. Dieses Konzept ist seit der Einführung durch A. Manz et al. bekannt unter  $\mu$ TAS (micro total analysis system, [Man90]) und wird durch die Integration der Analyseschritte auf einem wenige Quadratzentimeter großem Chip als *Lab on a Chip* bezeichnet. Das Ziel dieser Entwicklung sind

---

<sup>1</sup>Deutsches Patent: Meyer, C., Franzke, J., Janasek, D., Jestel, G., Schilling, M., Stark, A.K., Wilberg, R.; *Verfahren zur dielektrisch behinderten Elektrosprayionisierung von flüssigen Proben und zur nachfolgenden massenspektrometrischen Analyse der erzeugten Probenionen*; 2011; 10 2011 015 517.



**Abbildung 1.1:** Die Entwicklung dielektrisch behinderter Mikroplasmen für analytische Anwendungen basiert auf dem interdisziplinären Zusammenspiel der chemischen Analytik, der Mikrotechnologie und der Plasmaphysik.

vollständig funktionsfähige, mobile und portable Labore für den Feldeinsatz für das so genannte *Lab to Probe*-Konzept. Durch ihre reduzierten Dimensionen im Mikrometerbereich eignen sich somit auch Mikroplasmen bestens für die Integration in Lab on a Chip-Systemen, indem sie als miniaturisierte Detektionseinheiten für die spektroskopische Analyse von Gaszusammensetzungen fungieren. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Mikroplasma basierend auf der Geometrie einer Mikrohohlkathodenentladung (MHCD) entwickelt. Auf diese Weise kann ein für die optische Detektion vorteilhaftes, intensives und konzentriertes Plasma mit einem Durchmesser von wenigen Hundert Mikrometern ausgebildet werden.

## Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Mikroplasmadetektors für die spektroskopische Gasanalytik mit dem Potential zur Integration in einem miniaturisierten Lab on a Chip-System. Das Mikroplasma beruht dabei zunächst auf einer direkten Mikrohohlkathodengeometrie, zu dessen analytischer Anwendung bereits Vorarbeiten vorliegen [Mic05; Mic07b].

Jedoch konnten im Rahmen dieser Vorarbeiten einige essentielle Voraussetzungen für diese Zielsetzung nicht erreicht werden. An diese Aspekte knüpft die hier vorliegende Dissertation an. Im Vordergrund steht die Entwicklung eines Mikroplasmasystems, das einen langzeitstabilen Betrieb gewährleistet, geringe Verschleißerscheinungen aufweist und durch einen einfachen und kostenreduzierten Produktionsprozess hergestellt werden kann. Zudem soll das System zur Integration in portable Analytikanwendungen geeignet sein, und somit beispielsweise nur eine geringe Wärmeentwicklung verursachen. Nicht zu vernachlässigen ist zudem die analytische Sensibilität; das Mikroplasmasystem soll gute analytische Empfindlichkeiten für die spektroskopische Gasanalytik, insbesondere für den Nachweis von halogenierten Analyten, erzielen.

Diese Anforderungen motivieren die im Rahmen dieser Arbeit erfolgte Entwicklung der dielektrisch behinderten Mikrohohlkathodenentladung (DB-MHCD). Durch die Ausnutzung der Geometrie und des dielektrisch behinderten Charakters können die zuvor erläuterten Anforderungen an das Mikro-

plasma optimal erfüllt werden. Zudem werden in dieser Arbeit die grundlegenden Mechanismen einer dielektrisch behinderten Entladungen erläutert und erstmals auch für eine Mikroentladung in einer komplizierten Geometrie gezeigt. Diese Erkenntnisse sind nicht nur für die DB-MHCD wichtig, sondern lassen sich auch auf andere analytische DB-Mikroplasmen übertragen. Dies wird am Beispiel des DB-Plasmajets, der Ionisierungsquelle für die Massenspektrometrie, demonstriert. Es zeigt sich, dass sich eine Berücksichtigung der Entladungsmechanismen vorteilhaft auf die Analytik auswirkt; dies bedeutet, dass eine bessere Sensitivität des analytischen Verfahrens erzielt werden kann. Zusammenfassend stellt die vorliegende Arbeit einen interdisziplinären Ansatz gemäß Abbildung 1.1 dar, indem die zielführende Entwicklung des dielektrisch behinderten Mikroplasmas erst durch das Zusammenspiel der nachfolgend aufgeführten Arbeitsschwerpunkte ermöglicht wird:

1. Die Entwicklung und mikrotechnologische Konstruktion der neuartigen, dielektrisch behinderten Mikrohohlkathodenentladung.
2. Die Charakterisierung des Mikroplasmas und speziell die Betrachtung seiner physikalischen (Entladungs-)Mechanismen während des Plasmabetriebes.
3. Die analytische Performance der Mikroentladungen für die spektroskopische Gasanalytik und Auswirkungen physikalischer Entladungsmechanismen auf die analytische Anwendung.

### **Inhaltliche Gliederung**

Konzeptionell beginnt diese Arbeit mit einer Einführung in die Theorie der Plasmen in Kapitel 2. Mit einer Klassifizierung der im technischen Bereich gebräuchlichen Plasmaquellen wird eine detaillierte Erläuterung der Gemeinsamkeiten sowie der Unterschiede von direkten und dielektrisch behinderten Entladungen gegeben. Im anschließenden Kapitel 3 erfolgt eine Beschreibung der Besonderheiten der Hohlkathodengeometrie sowie eine Darstellung der vorangegangenen Arbeiten zur direkten analytischen Mikrohohlkathodenentladung.

Die weiteren Themenschwerpunkte sind in drei Teile gegliedert. Teil I beschreibt in Kapitel 4 weiterführende Entwicklungen zur direkten MHCD unter Berücksichtigung eines kostenreduzierten Herstellungsprozesses und einer hochfrequenten Anregung (RF) des Mikroplasmas. Trotz erzielter Verbesserungen beinhaltet die direkte RF-MHCD Einschränkungen für einen Einsatz als miniaturisiertes Detektorsystem. Um diese zu umgehen, erfolgt in Teil II, Kapitel 5 die Entwicklung der dielektrisch behinderten MHCD (DB-MHCD). Neben einer Erläuterung des Herstellungsprozesses und einer ausführlichen Charakterisierung dieses neuen Entladungstyps erfolgt eine Betrachtung der analytischen Sensitivität. Im anschließenden Kapitel 6 wird das Anwendungsspektrum der DB-MHCD auf weitere Edelgase ausgeweitet. Im Fokus steht hierbei eine Betrachtung der verschiedenen physikalischen Entladungsmechanismen und ihrer Charakteristika in Bezug auf die Zusammensetzung der Plasmagase. Im Kapitel 7 wird anhand der DB-MHCD eine neue Methode zur Abschätzung der Oberflächenladungsdichte einer Barrierenentladung, die universell auf beliebige Elektrodenkonfigurationen anwendbar ist. Aufbauend auf den zuvor gewonnenen Erkenntnissen bezüglich der Entladungsmodi einer Barrierenentladung folgen in Teil III dieser Arbeit

---

Anwendungsbeispiele von dielektrisch behinderten Mikroplasmen in ihrer Funktion als analytische Kopplungstechniken. Im Anschluss an die Charakterisierung der Entladungsmechanismen zeigt Kapitel 8 deren Einfluss auf die Analytik am Beispiel des DB-Plasmajets, der als Ionisierungsquelle für die Massenspektrometrie dient. Dabei wird untersucht, inwieweit durch geschickte Wahl der Entladungsmechanismen die analytischen Ergebnisse positiv beeinflusst werden können. Im Anschluss gibt Kapitel 9 einen Ausblick auf ein potentiell Anwendungsbereich der direkten sowie dielektrisch behinderten MHCD als miniaturisierte, elementselektive Detektionseinheit für die Gaschromatographie.

Neben einer Zusammenfassung der erzielten Erkenntnisse werden in Kapitel 10 Anknüpfungspunkte für zukünftige Forschungsprojekte vorgestellt. Einen vielversprechenden Ausblick für die DB-MHCD zeigt eine erfolgreiche Integration des Mikroplasmen in einen kompakten Chip auf. Bedingt durch den kalten Charakter und durch den inhärent vermiedenen Elektrodenverschleiß der Plasmakonfiguration rückt hiermit die Integration in ein kleines und abgeschlossenes System die Lab on a Chip-Anwendung in greifbare Nähe.



## Kapitel 2

### Theoretische Betrachtungen

In diesem Kapitel werden grundlegende plasmaphysikalische Mechanismen erläutert. Zunächst wird mit einer allgemeinen Definition von Plasmen und mit einem Überblick über verschiedenste Plasmen aus Natur und Technik begonnen. Hiernach schließt in Kapitel 2.2 eine Beschreibung von Prozessen zur Ladungsträgererzeugung an, die für die Plasmazündung und -Aufrechterhaltung essentiell sind. Da diese Forschungsarbeit schwerpunktmäßig kapazitiv gekoppelte Plasmen umfasst, erfolgt in Kapitel 2.3 eine vertiefende Darstellung dieser Plasmakonfiguration. Eine abstrakte Klassifikation kapazitiv gekoppelter Plasmen anhand der Anregungsfrequenz und der vorherrschenden Ionisierungsmechanismen wird vorgestellt, gefolgt von einer Erläuterung konventioneller Gleichspannungs- bzw. Hochfrequenzplasmen sowie dielektrisch behinderter Entladungen. Anschließend werden in Kapitel 2.4 plasmaspektroskopische Grundlagen erläutert. Im abschließenden Kapitel 2.5 erfolgt der Übergang von konventionellen Plasmaquellen hin zu miniaturisierten Plasmaquellen. Die plasmaphysikalischen Grundlagen, die eine Skalierung der Entladungsgeometrien in den Mikrometer-Bereich erlauben, werden behandelt.

Die nachfolgend vorgestellten Grundlagen beruhen, soweit nicht anderweitig gekennzeichnet, auf den Fachbüchern der Autoren M. A. Liebermann und A.J. Lichtenberg [Lie05] und Yu P. Raizer [Rai91], sowie auf einführenden Vorlesungen zur Plasmaphysik [vK08; Fus05].

#### 2.1 Der Plasmazustand

Der Begriff des Plasmas in der Physik wurde im Jahr 1929 von L. Tonks und I. Langmuir für ein ionisiertes Gas in einer elektrischen Entladung eingeführt [Ton29]. Das Wort Plasma leitet sich aus dem griechischen Wort „πλάσμα“ ab und bedeutet „das Gebilde, das Geformte“. Aufgrund dieser allgemeinen Bezeichnung ist es nicht verwunderlich, dass der Begriff Plasma auch für weitere Objekte verwendet wird, wie z.B. im biologischen Bereich für das Blutplasma, das den zellfreien und gerinnungsfähigen Teil des Blutes beschreibt oder für das Zytoplasma, das die gesamte Zellflüssigkeit darstellt. Ein Plasma im physikalischen Sinn bezeichnet hingegen ein gasförmiges Gemisch, das aus geladenen Ionen und Elektronen sowie aus elektrisch neutralen Atomen und Molekülen besteht. Zudem enthält ein Plasma zahlreiche weitere reaktive Spezies, beispielsweise Atome oder Moleküle in angeregten Zuständen, und Radikale.

Neben den bekannten Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig wird das Plasma häufig als vierter Zustand der Materie bezeichnet. Diese Zustandsformen werden in der Regel von jeder Materie mit zunehmender Temperatur durchlaufen. Der Plasmazustand folgt dabei auf den gasförmigen Zustand und wird typischerweise bei Temperaturen über 3000 K erreicht [Fus05]. Die Ausbildung eines Plasmas erfolgt unter Energiezufuhr, so dass die benötigte Ionisierungsenergie für die jeweiligen Neutralatome aufgebracht wird. Diese Energie kann kinetisch zugeführt werden, d.h. in Form von inelastischen Stößen der durch ein elektrisches Feld beschleunigten Plasmaspezies. Zudem kann die Energiezufuhr thermisch erfolgen, so dass neutrale Atome in Elektronen und Ionen zerfallen. Weiter können Mikrowellen- und Laserstrahlung zur Plasmaerzeugung dienen.

Der Ionisierungsgrad  $\alpha$  eines Plasmas beschreibt die Konzentration der Ladungsträger im Verhältnis zur gesamten Teilchendichte. Er ist für die Ausbildung typischer Plasmaeigenschaften entscheidend, hierzu zählen beispielsweise eine gute elektrische Leitfähigkeit und kollektive Effekte durch Coulomb-Kräfte. Für  $\alpha \ll 1$  handelt es sich um schwach ionisierte Plasmen, die im Bereich der Plasmatechnik Anwendung finden. Vollständig ionisierte Plasmen mit  $\alpha \approx 1$  werden hingegen in der Fusionstechnik genutzt. [Pie99; vK08]

Ein detaillierter Blick auf die Ladungsträgererzeugung zeigt, dass in Plasmen zwischen verschiedenen Prozessen differenziert werden muss. Es handelt es sich um Prozesse im Plasmavolumen und Prozesse an Grenzflächen, d.h. an den Elektroden oder Wänden. Die zugrundeliegenden Mechanismen der Ladungsträgererzeugung werden in Kapitel 2.2 und insbesondere im Zusammenhang mit einer Gleichspannungs- bzw. Wechsellspannungsanregung in Kapitel 2.3 behandelt. Zunächst erfolgt im Rahmen dieses Abschnittes eine Einführung der charakteristischen Eigenschaften und Kenngrößen eines Plasmas, die eine Definition des Plasmazustandes erlauben. Im Anschluss wird ein Überblick über Plasmen aus Natur und Technik gegeben und eine Einordnung anhand prägnanter Plasmagrößen vorgestellt.

### Zur Definition eines Plasmas

Ein entscheidendes Kriterium für ein Plasma ist die *Quasineutralität*. Aus globaler Sicht ist ein Plasma im zeitlichen und räumlichen Mittel weitestgehend neutral. Dies bedeutet, dass die negativen Elektronenladungen durch positive Ionen kompensiert werden. Die Ursache für die Quasineutralität liegt in der elektrostatischen Coulomb-Kraft, die eine Ladungsträgerseparation verhindert. Die Quasineutralität wird durch äußere Störungen in Form von elektrischen oder magnetischen Feldern nicht beeinflusst. In kleinen Volumenelementen treten jedoch Abweichungen von der Quasineutralität auf. Diese Volumenelemente sind auf der mikroskopischen Skala über die *Debye-Abschirmlänge*  $\lambda_D$  definiert. Die genaue Struktur eines Plasmas ist lediglich in Dimensionen kleiner der Debye-Länge sichtbar.

Diese charakteristische Länge ergibt sich durch eine Betrachtung des Potentialverlaufes eines geladenen Teilchens in einem umgebenden Plasma nach Referenz [Lie05]. Hierzu wird in ein unendlich ausgedehntes Plasma, in dem sich Ionen- und Elektronendichten im Gleichgewicht befin-

den ( $n_i = n_e = n_0$ ), eine negativ geladene, lokale Störung eingebracht. Zudem wird ein ruhender Ionenhintergrund  $n_i = n_0$  angenommen. Durch die lokale Störung werden Elektronen abgestoßen, so dass sich nahe der Störung eine reduzierte Elektronendichte ausbildet. Der Potentialverlauf dieses Raumladungsproblems wird über die Poisson-Gleichung  $\Delta\Phi = -\rho(x)/\epsilon_0$  gelöst. Für den eindimensionalen Fall ergibt sich

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon_0}(n_i - n_e). \quad (2.1)$$

Die Elektronendichte im thermodynamischen Gleichgewicht wird über die Boltzmann-Beziehung  $n_e = n_0 \exp\left(\frac{e\Phi(x)}{k_B T_e}\right)$  beschrieben, die ruhende Ionendichte beträgt  $n_i = n_0$ . Eine Taylorentwicklung liefert

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{en_0}{\epsilon_0} \frac{e\Phi}{k_B T_e}. \quad (2.2)$$

Hiermit folgt der Potentialverlauf der lokalen Störung in einem umgebenden Plasma der Gleichung

$$\Phi(x) = \Phi_0 e^{-\frac{x}{\lambda_D}}, \quad (2.3)$$

mit der charakteristischen Debye-Länge

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}\right)^{1/2}. \quad (2.4)$$

Hierbei ist  $T_e$  die Elektronentemperatur des Plasmas und  $n_e$  die Elektronendichte. Die Konstante  $\epsilon_0$  bezeichnet die elektrische Feldkonstante,  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante und  $e$  die Elementarladung. Der Verlauf des elektrischen Potentials eines geladenen Teilchens in einer Plasmaumgebung unterscheidet sich deutlich vom Verlauf in einer Vakuumumgebung. In diesem Fall folgt der Potentialverlauf einem Coulomb-Potential, das mit  $x^{-1}$  skaliert. Im Vergleich klingt das Debye-Potential  $\Phi$  für eine Plasmaumgebung (siehe Gleichung (2.3)) rascher ab; das geladene Teilchen wird durch die Ladungsträger des Plasmas effektiv abgeschirmt. Die Debye-Länge  $\lambda_D$  definiert die charakteristische Länge eines Plasmas. Ladungsträger, die sich innerhalb einer Kugel mit dem Radius  $\lambda_D$  befinden wechselwirken miteinander, innerhalb dieser Debye-Kugel ist die Neutralität des Plasmas gestört. Eine Quasineutralität wird erst erreicht, wenn sich das Plasma über mehrere Debye-Längen ausdehnt ( $d > \lambda_D$ ).

Um eine ausreichende Abschirmung der geladenen Teilchen zu gewährleisten, müssen innerhalb der Debye-Kugel genügend Elektronen vorhanden sein, so dass gilt:

$$\lambda_D \gg n_e^{-1/3}. \quad (2.5)$$

Ist dies erfüllt, so zeichnet sich das Plasma durch ein kollektives Verhalten aus. Die vielen umgebenden Ladungen kompensieren die Kraftwirkung eines einzelnen Teilchens in seiner unmittelbaren Umgebung und das Plasmasystem agiert als Kollektiv. Um die Quasineutralität und ein kollektives

Verhalten im Plasma zu gewährleisten, muss sich demnach ein Plasma über mehrere Debye-Abschirmlängen ausdehnen und es müssen ausreichend Ladungsträger innerhalb der Debye-Kugel vorhanden sein. Aufgrund dieser Bedingung kann nicht jedes Gemisch aus Elektronen und Ionen als Plasma angesehen werden. Beispielsweise liegen in Flammen zwar freie Elektronen und Ionen vor, das System ist aber zu klein um eine ausreichende Abschirmung zu bieten [Pie99].

Ein weiterer Parameter zur Charakterisierung eines Plasmas ist die *Plasmafrequenz*  $\omega_{p,e}$ . Plasmen zeichnen sich durch charakteristische Schwankungen der Raumladungen aus, so dass Oszillationen der Ladungsdichte des elektrisch leitfähigen Plasmas auftreten. Werden die Elektronen gegenüber dem als ruhend angesehenen Ionenhintergrund ausgelenkt, so treten Abweichungen von der strengen Neutralität auf. Die Wiederherstellung der Quasineutralität wird durch die Coulomb-Kraft herbeigeführt. Die Bilanz der elektrischen Coulombkraft und der Trägheitskraft führt zu einer linearen, homogenen Differentialgleichung zweiter Ordnung (harmonischer Oszillator), die durch eine allgemeine Schwingungsgleichung erfüllt wird. Die Elektronen vollführen Oszillationen mit der Plasmafrequenz  $\omega_{p,e}$  gegenüber dem ruhendem Hintergrund mit

$$\omega_{p,e} = \left( \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \right)^{1/2}. \quad (2.6)$$

Hierbei stellt  $m_e$  die Elektronenmasse dar. Anhand dieser Charakteristika können die nachfolgend aufgeführten Bedingungen abgeleitet werden, die zur Definition eines Plasmas genügen: [vK08]

- Die Erhaltung der Quasineutralität erfordert eine Ausdehnung  $d$  des Plasmas größer der Debye-Länge  $\lambda_D$ .
- Zur Gewährleistung eines kollektiven Verhaltens muss die Anzahl der Ladungsträger in der Debye-Kugel  $\gg 1$  sein.
- Damit die elektrostatische Wechselwirkung über der gewöhnlichen Gaskinetik dominiert, muss das Produkt aus Plasmafrequenz und Stoßzeit mit den Plasmateilchen  $\gg 1$  sein.

### Temperaturen in Plasmen

Zur näheren Betrachtung des Energiegehalts einer Plasmaentladung wird die energetische Verteilungsfunktion der enthaltenen Ladungsträger herangezogen. Die Ladungsträger des Plasmas erfahren genügend elastische Stöße, um ihre Energie einander anzugleichen. Folglich kann ihre Geschwindigkeitsverteilung über die Maxwell-Verteilungsfunktion  $f(v)$  beschrieben werden:

$$f(v) = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{k_B T}}, \quad (2.7)$$

mit einer mittleren kinetischen Energie von

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (2.8)$$

Liegen ausreichend Stöße von Ionen und Elektronen vor, so gleichen sich ihre Temperaturen an und das Plasma befindet sich im globalen thermischen Gleichgewicht. Die Elektronentemperatur  $T_e$  ist gleich der Iontemperatur  $T_i$ , so dass gilt  $T_i = T_e$ . Dieser Zustand herrscht in der Regel in Hochtemperaturplasmen, wie z.B. der Sonne oder Fusionsplasmen.

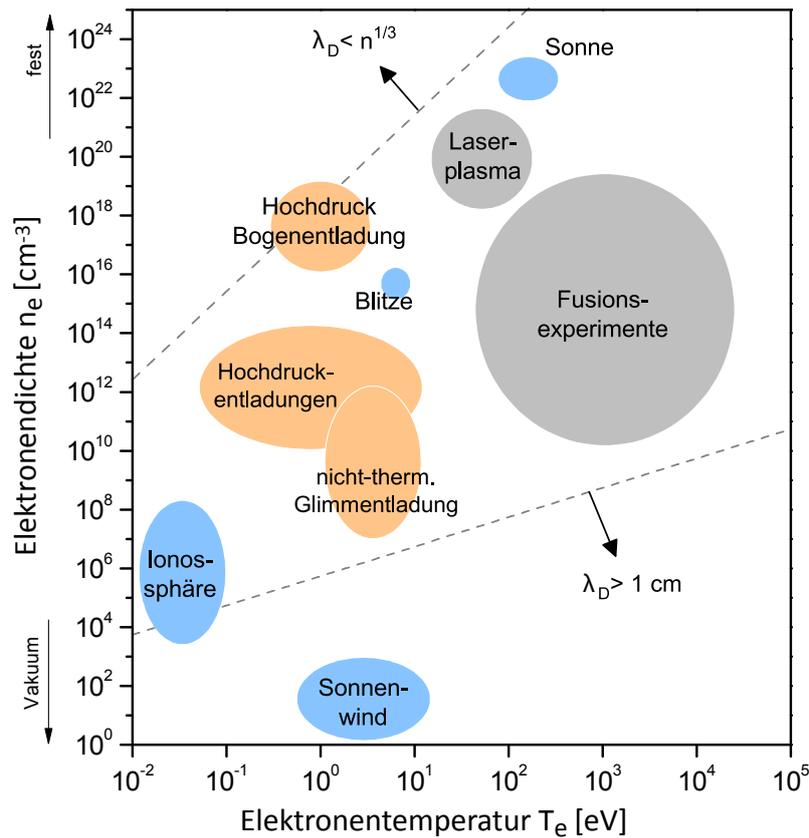
Aufgrund des Massenunterschiedes von Ionen und Elektronen ist die Wärmekopplung jedoch gering, so dass bei vielen Plasmen kein vollständiger Temperatúrausgleich eintritt. Um das Konzept der Temperatur beizubehalten, werden den Ionen und Elektronen verschiedene Temperaturen zugeschrieben und ein lokales thermisches Gleichgewicht  $T_e \neq T_i$  liegt vor. Zu diesen Nicht-Gleichgewichtsplasmen zählen viele technische Plasmen und Laborplasmen, es gilt im Allgemeinen  $T_e \gg T_i$ . [vK08]

Insbesondere die Niederdruckplasmen, die seit dem 20. Jahrhundert eine weite Verbreitung gefunden haben, gehören zu den Nicht-Gleichgewichtsplasmen. Diese finden sich in Neonröhren, Kompaktleuchtstoffröhren (Energiesparlampen) und in der plasmabasierten Hintergrundbeleuchtung von Flachbildschirmen. Auch in der industriellen Plasmatechnik beruht eine Vielzahl der Methoden zur Oberflächenbehandlung auf Nicht-Gleichgewichtsplasmen bei Niederdruck. Die für die Oberflächenprozesse relevanten chemischen Reaktionen werden weitestgehend durch die heißen Elektronen stimuliert. Parallel besitzen diese Plasmen durch eine Gastemperatur nahe Raumtemperatur einen schonenden Charakter, so dass Werkstoffbelastungen äußerst gering sind.

### Einordnung von Plasmen

Die vorangegangenen Abschnitte haben gezeigt, dass die Elektronentemperatur  $T_e$  und die Elektronendichte  $n_e$  entscheidende Parameter für eine Klassifizierung von Plasmaquellen darstellen. Abbildung 2.1 stellt einen umfassenden Überblick über verschiedenste Plasmaquellen aus Natur und Technik anhand dieser Parameter dar. Natürliche Plasmen sind blau gekennzeichnet, technische Nicht-Gleichgewichtsplasmen orange und technische Plasmen im thermodynamischen Gleichgewicht grau. Zudem enthält die Abbildung die Grenzen der Existenzbereiche für Plasmen, die sich anhand der Debye-Abschirmlänge gemäß Gleichung (2.4) und (2.5) ergeben. Innerhalb dieser Grenzen sind Kollektivität und Quasineutralität eines Plasmas gewährleistet.

Zu den schwach ionisierten, kosmischen bzw. atmosphärischen Plasmen zählen der Sonnenwind und die Ionosphäre, in der Polarlichter entstehen. Hingegen haben Fusionsplasmen zum Ziel, Deuterium und Tritium kontrolliert zu verschmelzen und die freiwerdende Bindungsenergie von 17,6 MeV zu nutzen. Die hohen Energien, die zur Überwindung der Coulomb-Abstoßung der positiven Kerne bereitgestellt werden müssen, sind nur in äußerst energiereichen Plasmaumgebungen mit Temperaturen von rund 100 Millionen Grad realisierbar. Die hohen Temperaturen und die Strahlungsverluste fordern jedoch einen geeigneten Einschluss des Fusionsplasmas. Dazu werden heute torodiale Konfigurationen, z.B. das Tokamakprinzip, verwendet [Pie99]. In den nächsten Kapiteln wird vorwiegend auf Hochdruckentladungen bzw. nicht-thermische Glimmentladungen eingegangen, die überwiegend in technischen Gebieten Anwendung finden.



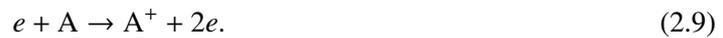
**Abbildung 2.1:** Einteilung von Plasmen gemäß der Elektronendichte  $n_e$  und der Elektronentemperatur  $T_e$ . Die Bedingungen für die Quasineutralität und Kollektivität eines Plasmas gemäß der Definition der Abschirmlänge sind durch die gestrichelten Linien verdeutlicht. Nach [Con00; Lie05].

## 2.2 Ladungsträgererzeugung in Plasmen

Die Zündung einer Plasmaentladung erfordert generell geladene Teilchen im Gasvolumen. Ist die Erzeugung des ersten geladenen Teilchens unabhängig von einer externen Quelle und geschieht durch z.B. kosmische Hintergrundstrahlung, so spricht man von einer selbstständigen Entladung. Bei unselbstständigen Entladungen hingegen werden gezielt Startladungsträger durch externe Quellen, z.B. Photoelektronen durch UV-Bestrahlung, generiert. Entscheidend für die Plasmazündung und eine anschließende stabile Aufrechterhaltung des Plasmas ist eine kontinuierliche Erzeugung von geladenen Teilchen im Gasvolumen. Dabei kommen unterschiedliche Ionisierungsmechanismen zum Tragen. Im Allgemeinen wird zwischen Ionisierungsprozessen, die im Plasmavolumen stattfinden und Prozessen an Grenzflächen, z.B. den Elektroden oder Wänden, unterschieden. In den nachfolgenden Abschnitten werden die wichtigsten Ionisierungsmechanismen vorgestellt.

### Ionisierung im Bulkplasma – $\alpha$ -Prozesse

Die Ladungsträgererzeugung im Gasvolumen (Bulk) wird durch Stöße von elektrisch neutralen Gasatomen und -Molekülen mit freien Elektronen dominiert. Mit zunehmender Energiezufuhr durch das elektrische Feld nehmen die Elektronen zwischen zwei Stößen genügend Energie auf, so dass sie im Gasvolumen durch einen Elektronenstoß ein weiteres Ladungsträgerpaar erzeugen. Dieser inelastische Stoß des Elektrons  $e$  führt zu einer Ionisierung des Gasatoms  $A$  gemäß



Diese primären Ladungsträger werden wiederum beschleunigt und können weitere Atome ionisieren. Bei ausreichender Energiezufuhr bildet sich auf diese Weise eine Elektronenlawine aus. Entlang einer Driftstrecke  $x$  erzeugen  $N_0$  Startelektronen eine Elektronenlawine mit  $N_e$  weiteren Elektronen

$$N_e(x) = N_0 e^{\alpha x}. \quad (2.10)$$

Die Elektronenvervielfachung wird durch den 1. Townsend'schen Ionisierungskoeffizienten  $\alpha$  charakterisiert. Er entspricht der Anzahl der Ionisierungsereignisse, die durch ein Elektron auf einer Strecke von 1 cm entlang des elektrischen Feldes ausgeführt werden. Der Koeffizient  $\alpha$  wird durch eine von J. S. Townsend eingeführte Gleichung in Abhängigkeit des Drucks  $p$  und des elektrischen Feldes  $E$  beschrieben [Tow10]:

$$\alpha = Ap e^{-\frac{Bp}{E}}, \quad (2.11)$$

hierbei sind  $A$  und  $B$  empirisch bestimmte, gasabhängige Parameter, die in einschlägiger Literatur tabelliert sind [Rai91]. Experimentell ist die Ausbildung von Elektronenlawinen mittels Elektronenstoßionisierung durch einen steilen Anstieg des Stroms im externen Stromkreis gekennzeichnet. Dementsprechend wird dieser Prozess häufig als Gasverstärkung bezeichnet. Er ist nicht nur entscheidend für die Aufrechterhaltung einer Gasentladung, sondern auch für das Verständnis des elektrischen Durchbruchs einer Plasmaentladung. [Lie05; Ber06]

### Ionisierung an Grenzflächen – $\gamma$ -Prozesse

Neben Ionisierungsprozessen im Bulkplasma ist die Ladungsträgererzeugung an Grenzflächen von entscheidender Bedeutung für selbständige Plasmaentladungen. Erreichen Primärteilchen des Plasmas, z.B. positive Ionen oder angeregte Atome, die Kathode mit ausreichender Energie, so sind sie in der Lage, Elektronen durch Überwindung der Austrittsarbeit herauszulösen. Dieser Prozess wird als Sekundärelektronenemission bezeichnet und durch den 2. Townsend'schen Koeffizienten  $\gamma$  charakterisiert. Der Koeffizient  $\gamma$  beschreibt dabei die Anzahl der emittierten Elektronen pro

einfallendem Primärteilchen und ist vom Elektrodenmaterial, dem Plasmagas und vom elektrischen Feld sowie dem Gasdruck abhängig. [Rai91; Lie05]

### **Ionisierung durch angeregte Atome**

Neben der Gasverstärkung im Bulkplasma durch Elektronenlawinen und Sekundärelektronenemission können Ladungsträger zudem durch angeregte Atome generiert werden. Inelastische Stöße neutraler, angeregter Spezies mit Atomen oder Molekülen im Grundzustand können, bei ausreichender Energie, zur Ionisierung dieser Atome oder Moleküle führen. Dabei muss vorausgesetzt sein, dass die Energie der angeregten Spezies größer der erforderlichen Ionisierungsenergie ist.

Wird die Ionisierung speziell durch metastabile Atome ausgeführt, so spricht man von *Penning-Ionisierung*. Dieser Mechanismus wurde zuerst im Jahre 1927 durch F. M. Penning berichtet [Pen27]. Da metastabile Zustände zahlreicher als die kurzlebigen resonanten Zustände in Gasentladungen vertreten sind, ist Penning-Ionisierung ein äußerst wichtiger Prozess in Gasentladungen und insbesondere in dielektrisch behinderten Entladungen. Die Ionisierung eines Atoms oder Moleküls  $M$  durch ein metastabiles Gasatom  $A_m$  erfolgt gemäß [Rai91]



hierbei ist die Energie des metastabilen Atoms größer der Ionisierungsenergie des Reaktionspartners  $M$ . Zu weiteren Stoßprozessen in Plasmen zählen Photoionisierung, assoziative Ionisierung oder Ladungs- und Energietransfer. Eine detaillierte Beschreibung dieser Mechanismen ist in [Rai91] enthalten.

## 2.3 Theorie der kapazitiv gekoppelten Plasmen<sup>1</sup>

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln essentielle Plasmaparameter und Begrifflichkeiten der Ionisierungsmechanismen eingeführt wurden, erfolgt in diesem Kapitel eine detaillierte Beschreibung verschiedener Plasmaquellen und ihrer vorherrschenden Plasmamechanismen. Es handelt sich dabei um technische Plasmen, die gemäß ihrer Anregungsspannung und den daraus resultierenden Unterschieden im Zünd- und Brennverhalten beschrieben werden. Im Fokus dieser Betrachtung stehen Gleichspannungs- (DC) und hochfrequent angeregte (RF) Plasmen sowie dielektrisch behinderte Entladungen. Zunächst erfolgt eine erste Einordnung der Plasmaquellen anhand der Elektrodenkonfiguration. Je nach Leistungseinkopplung wird zwischen kapazitiv gekoppelten und induktiv gekoppelten Plasmen unterschieden.

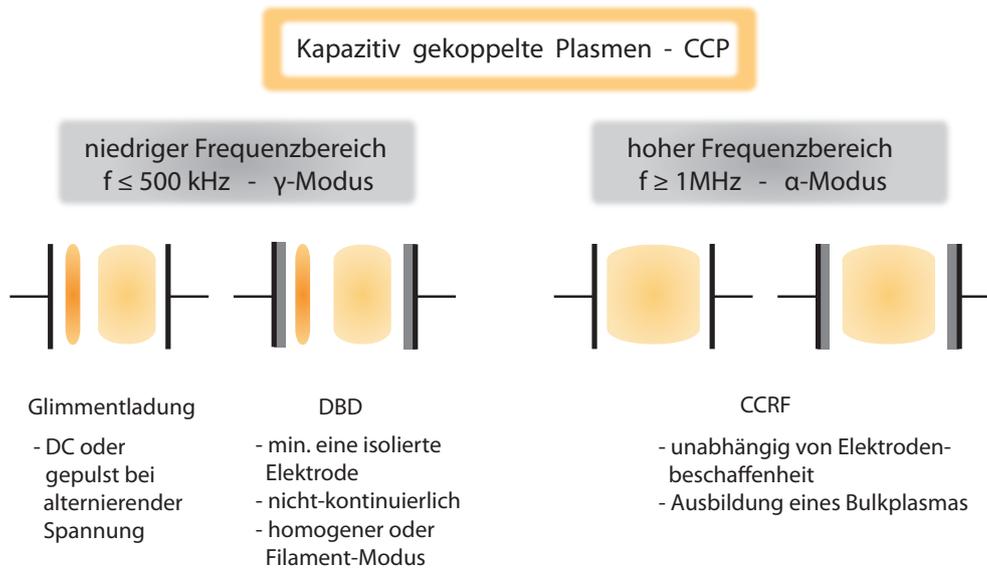
Bei *induktiven Plasmakonfigurationen* (inductively coupled plasmas, ICP) beruht die Energiezufuhr auf elektromagnetischer Induktion. Das Plasmavolumen wird durch die stromführenden Leiter, die meist die Form einer Spirale oder Helix besitzen, eingeschlossen. Die gesamte Konfiguration entspricht einem Transformator, wobei das Plasma den zweiten Stromkreis darstellt. Bei dieser Konfiguration ist das erzeugte elektrische Feld ein Wirbelfeld mit geschlossenen Feldlinien. Speziell in der chemischen Analytik finden induktive Plasmen Anwendung als ICP-Fackeln. Es handelt sich dabei um energiereiche, robuste Plasmen, die bei Atmosphärendruck betrieben werden. Sie besitzen Plasmatemperaturen bis 10.000 K und hohe Elektronendichten von  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . ICP-Fackeln fungieren als atomare Dissoziations- und Anregungsquellen und werden mit unterschiedlichen Detektionssystemen, z.B. optischen Spektrometern oder Massenspektrometern, gekoppelt (ICP-OES, ICP-MS). [Lie05; Nel05]

Im Vordergrund dieser Forschungsarbeit stehen *kapazitiv gekoppelte Plasmen* (capacitively coupled plasma, CCP). Der klassische Aufbau dieses Entladungstyps besteht im wesentlichen aus einem gasgefüllten Gefäß mit dem Druck  $p$ , in dem sich parallel angeordnete, flächige Elektroden im Abstand  $d$  befinden. Die Elektroden werden mit einer Spannungsquelle und einem in Reihe geschalteten Lastwiderstand zur Strombegrenzung verbunden. Wird eine genügend hohe Spannung an die Elektroden angelegt, so bildet sich in deren Zwischenraum ein Plasma aus. Dabei wird die negativ geladene Elektrode als Kathode bezeichnet, die positiv geladene als Anode. Die Bezeichnung CCP beruht auf der Affinität zu herkömmlichen Kondensatoren einer elektrischen Schaltung. Bei der kapazitiven Plasmaanordnung sind die Potentiallinien des elektrischen Feldes nicht geschlossen, das elektrische Feld entspricht einem Potentialfeld. Bei den in diesem Abschnitt behandelten CCPs handelt es sich in der Regel um klassische Niederdruckentladungen mit makroskopischen Elektrodenabständen im Zentimeter-Bereich und mit Gasdrücken im Bereich von  $p < 10 \text{ mbar}$ . Der Übergang zu miniaturisierten Plasmaentladungen erfolgt in Abschnitt 2.5.

---

<sup>1</sup>Auszüge dieses Kapitels sind im folgenden Review-Artikel publiziert:

C. Meyer, S. Müller, E.L. Gurevich und J. Franzke, *Dielectric barrier discharges in analytical chemistry*, Analyst, 2011, 136, 2427-2440.



**Abbildung 2.2:** Klassifizierung kapazitiv gekoppelter Plasmen anhand der Frequenz der angelegten Spannung bzw. anhand der vorherrschenden Ionisierungsmechanismen  $\alpha$  und  $\gamma$  und Differenzierung zwischen direkten und dielektrisch behinderten Konfigurationen.

### Klassifizierung kapazitiv gekoppelter Plasmen

An dieser Stelle erfolgt eine abstrakte Klassifizierung kapazitiv gekoppelter Entladungen anhand der zugrundeliegenden Plasmamechanismen. Die Einteilung erfolgt anhand der Frequenz der angelegten Spannung und der Elektrodenbeschaffenheit gemäß Abbildung 2.2. Es wird zwischen einem niederfrequenten Bereich (von Gleichspannung bis 500 kHz) und einem hochfrequenten Bereich ab 1 MHz unterschieden. Entladungen im niederfrequenten Bereich liegen hinsichtlich der vorherrschenden Ionisierungsmechanismen überwiegend als  $\gamma$ -Entladung vor. Dies bedeutet, dass zusätzlich zu Ionisierungsprozessen im Plasmavolumen auch Sekundärelektronenemission an den Grenzflächen vorliegt. Hingegen befinden sich Entladungen im Hochfrequenz-Bereich vorwiegend im  $\alpha$ -Modus, Ionisierungsprozesse konzentrieren sich hierbei fast ausschließlich auf das Plasmavolumen. Bedingt durch die im jeweiligen Frequenzbereich dominierenden Ionisierungsmechanismen bilden sich unterschiedliche optische Erscheinungsbilder aus.<sup>2</sup> Bezüglich der Elektrodenbeschaffenheit wird in beiden Frequenzbereichen zwischen blanken Metallelektroden, in denen sich eine direkte Entladung ausbildet, und Elektroden, die zusätzlich mit einem Dielektrikum versehen sind, unterschieden. Die letztere Konfiguration wird als dielektrisch behinderte Entladung (dielectric barrier discharge, DBD oder Barrierenentladung) bezeichnet.

<sup>2</sup>An dieser Stelle ist anzumerken, dass Entladungen beider Frequenzbereiche durch geeignete Wahl der Betriebsparameter in den jeweils anderen Ionisierungsmechanismus überführt werden können. Die hier vorgestellte Einordnung bezieht sich auf die üblicherweise vorliegenden Mechanismen, die vornehmlich in der technischen und industriellen Anwendung genutzt werden.

Der niedrige Frequenzbereich umfasst Gleichspannungen (DC) sowie alternierende Spannungen bis 500 kHz.<sup>3</sup> In diesem Bereich liegt in der Regel eine Entladung im  $\gamma$ -Modus vor. In diesem Modus findet, zusätzlich zur Gasverstärkung ( $\alpha$ -Prozesse), die Erzeugung von Ladungsträgern an Grenzflächen, insbesondere durch Sekundärelektronenemission an der Kathode, statt. Infolgedessen beruht die Bezeichnung dieses Modus auf dem 2. Townsend'schen Koeffizienten  $\gamma$ . Die Sekundärelektronenemission in diesem Modus führt für Ströme im Milliampere-Bereich zu einer charakteristischen Ausbildung einer Glimmentladung, die durch eine prägnante Leuchtstruktur gekennzeichnet ist, siehe Abbildung 2.2. Neben dem intensiven negativen Glimmlicht existieren eine schwach emittierende positive Säule sowie diverse dunkle Bereiche. Diese Struktur der Glimmentladung ist sowohl in direkten Entladungen mit blanken Metallelektroden als auch in homogenen dielektrisch behinderten Entladungen beobachtbar.

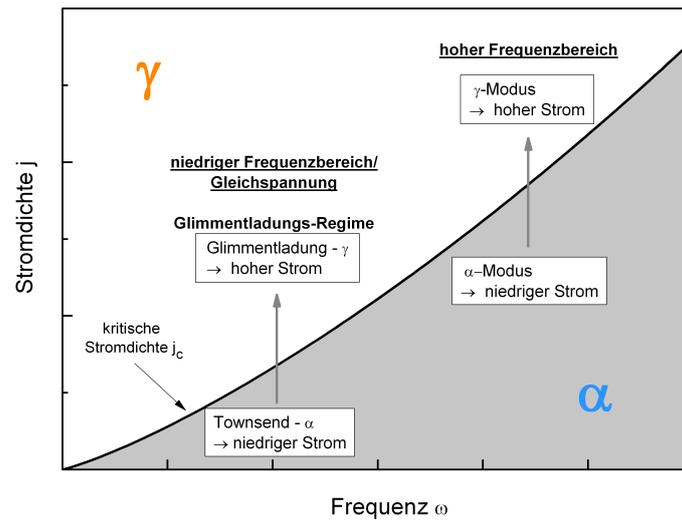
Im Gegensatz dazu werden Entladungen im hohen Frequenzbereich mit  $f > 1$  MHz als kapazitiv gekoppelte Radiofrequenz-Entladungen (CCRF) bezeichnet. Internationale Konventionen haben für industrielle Anwendungen eine Frequenz von 13,56 MHz (und ganzzahlige Vielfache) festgelegt, um Störungen mit Rundfunk oder Kommunikationssystemen zu vermeiden. In CCRF-Plasmen werden Ladungsträger durch Elektronenstoßionisierung im Plasmavolumen ( $\alpha$ -Prozesse) ohne signifikanten Beitrag von Sekundäremissionen an Grenzflächen erzeugt. Infolgedessen wird dieser Entladungstyp als  $\alpha$ -Modus bezeichnet. CCRF sind meist schwach ionisierte, Nicht-Gleichgewichtsplasmen und besitzen eine homogene, gleichförmige Erscheinung. [Rai91; Rai95] Der Ausdruck Radiofrequenz (RF) bezieht sich insbesondere auf alternierende Spannungsformen mit Frequenzen größer der Ionen-Plasmafrequenz  $\omega_{p,i}$  und kleiner der Elektron-Plasmafrequenz  $\omega_{p,e}$ . Dies impliziert, dass Elektronen aufgrund ihrer hohen Mobilität instantan dem elektrischen Feld folgen können. Hingegen können die Ionen als ruhend angesehen werden und bilden eine positive Raumladung aus [Tur09].

Für eine Plasmaentladung kann durch Wahl der Betriebsparameter, wie z.B. Gasdruck, Entladungsstrom, Frequenz, ein *Übergang zwischen dem  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Modus* herbeigeführt werden. Hierbei ist die Stromdichte der Entladung der ausschlaggebende Parameter. Für jede Entladungsgeometrie existiert eine kritische Stromdichte  $j_c$ , bei der der Übergang von einer  $\alpha$ - in eine  $\gamma$ -Entladung eintritt. Diese kritische Stromdichte lässt sich für konventionelle Entladungssysteme als Funktion der Anregungsfrequenz  $\omega$  und des Gasdrucks  $p$  wie folgt ausdrücken [Rai91]:

$$j_c = \frac{\epsilon_0 B p \omega}{C + \ln(2 p \mu_e E / \omega)} \quad (2.13)$$

Hierbei ist  $\mu_e$  die Elektronenmobilität,  $E$  das angelegte elektrische Feld und  $B, C$  sind Parameter, die Elektrodenmaterial und Plasmagas charakterisieren. Der Mechanismus zur Überführung einer  $\alpha$ -Entladung in den  $\gamma$ -Modus beruht auf dem Durchbruch der Plasmarandschicht und wird im nachfolgenden Abschnitt 2.3.1 behandelt. Abbildung 2.3 skizziert den Verlauf der kritischen Stromdichte. Es zeigt sich, dass die kritische Stromdichte mit zunehmender Frequenz ansteigt. Für eine Hochfrequenz-Entladung sind demnach verhältnismäßig hohe Stromdichten erforderlich,

<sup>3</sup>Die Grenzfrequenz beruht auf Referenz [Kog97] und dient als Richtwert zur Einordnung des niedrigen und hohen Frequenzbereiches.



**Abbildung 2.3:** Der Verlauf der kritischen Stromdichte  $j_c$  beschreibt den Übergang von  $\alpha$ -Modus in  $\gamma$ -Modus in Abhängigkeit der Frequenz gemäß Gleichung (2.13). Glimmentladungen im DC- bzw. niedrigen Frequenzbereich sind Entladungen im  $\gamma$ -Modus, konventionelle RF-Entladungen im MHz-Bereich zählen in der Regel zu den  $\alpha$ -Entladungen.

um eine  $\gamma$ -Entladung zu zünden.<sup>4</sup> Für DC und niederfrequente Entladungen hingegen sind die Stromdichten zur Zündung einer  $\alpha$ -Entladung sehr gering und in diesen Fällen liegt in der Regel eine äußerst schwache Plasmaemission vor. DC-Entladungen, die beispielsweise für analytische und technische Anwendungen genutzt werden, befinden sich typischerweise im  $\gamma$ -Regime.

Beide Entladungsmodi können sowohl in einer direkten Entladungskonfiguration mit Metallelektroden als auch in einer dielektrisch behinderten Konfiguration auftreten. Insbesondere im Fall einer  $\alpha$ -Entladung wechselwirkt das Bulkplasma nicht mit den Elektroden der Plasmazelle, so dass die Isolierung der Elektroden auf die Mechanismen der  $\alpha$ -Entladung kaum einen Einfluss hat.

Die anschließenden Abschnitte geben einen Überblick über die verschiedenen Entladungstypen. Die Klassifizierung erfolgt anhand der Frequenz in Analogie zu Abbildung 2.2. Es erfolgt eine kurze Zusammenfassung der Modi und der zugrundeliegenden Mechanismen. Für den  $\alpha$  und  $\gamma$ -Modus wird zusätzlich zwischen einer direkten und dielektrisch behinderten Entladung unterschieden. Da für die Entwicklung der dielektrisch behinderten Hohlkathodenentladung (ab Kapitel 5) der  $\gamma$ -Modus der DBD-Konfiguration von essentieller Bedeutung ist, erfolgt an dieser Stelle eine detaillierte Behandlung dieses Falls.

### 2.3.1 Hochfrequente CCRF-Entladungen im $\alpha$ -Modus

Die Mechanismen einer  $\alpha$ -CCRF-Entladung sind weitestgehend aufgeklärt. Aufgrund ihrer hohen Mobilität sind die Elektronen in der Lage, der schnellen Anregungsfrequenz zu folgen ( $\omega < \omega_{p,e}$ ).

<sup>4</sup>Zum besseren Verständnis sei an dieser Stelle angemerkt, dass sich die verwendeten Begriffe niedrige und hohe Stromdichte nicht auf absolute Stromdichten beziehen. Sie beziehen sich auf die kritische Stromdichte, die durch die jeweilige Elektrodengeometrie, Frequenz und den Druckbereich bestimmt wird.

Die Ionen verbleiben als statisches Potential, die Elektronen oszillieren in der positiven Raumladung. Dabei kommen sie mit den Elektrodengrenzflächen in Kontakt und verlassen das Bulkplasma. Um dem entgegenzuwirken, bildet sich angrenzend an die Elektroden eine Randschicht aus (sheath layer). Diese Randschicht bildet für die Elektronen ein abstoßendes Potential auf, so dass die Elektronen im Bulkplasma eingeschlossen werden. Infolgedessen liegt in der Randschicht eine lokal begrenzte Verletzung der Quasineutralität des Plasmas vor. Aufgrund des Elektronenmangels ist die Randschicht ein schlechter Leiter, so dass der Strom größtenteils über den Verschiebungsstrom getragen wird. Die Randschicht führt des Weiteren dazu, dass die Elektroden nicht an den Plasmaprozessen beteiligt sind. [Lie05; Rai91; Rai95]

Der Betrieb von  $\alpha$ -CCRF ist sowohl mit freiliegenden Metallelektroden als auch mit dielektrisch behinderten Elektroden möglich. Kommen die Elektronen mit der dielektrischen Barriere in Kontakt, so verbleiben sie an der Oberfläche. Infolgedessen bildet sich ein elektrisches Feld aus, das auf weitere Elektronen abstoßend wirkt. Im Fall einer dielektrisch behinderten CCRF mit isolierten Elektroden wird die Rolle der Plasmarandschicht durch Aufladungseffekte der Barrieren übernommen. Dies bedeutet, dass nahezu äquivalente Mechanismen vorliegen.<sup>5</sup> Da die Elektroden bei einer  $\alpha$ -CCRF eher unbeteiligt sind, unterscheidet sich demnach eine CCRF mit isolierten Elektroden nicht wesentlich von einer CCRF mit Metallelektroden. Das Bulkplasma hat quasi keinen Kontakt mit der Elektrode, so dass auch die dielektrischen Barrieren kaum Einfluss auf die Entladung haben. [Rai91]

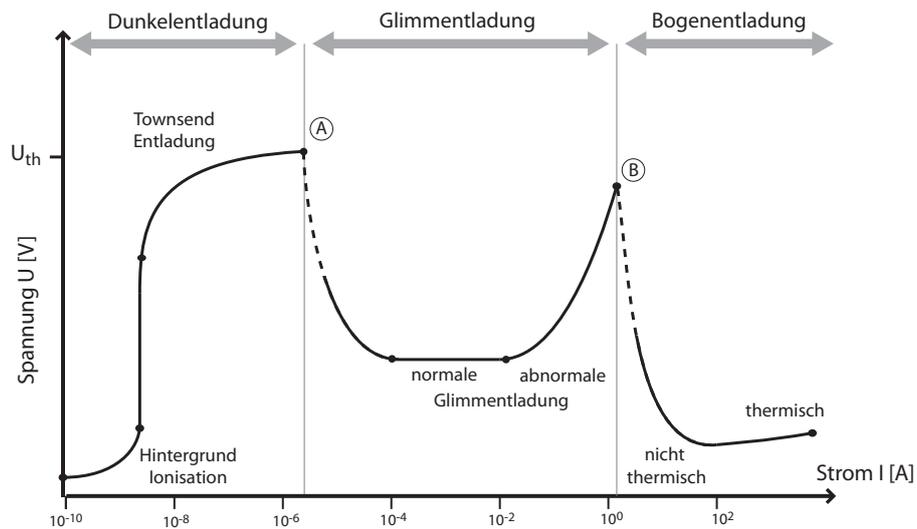
### Übergang in den $\gamma$ -Modus für hohe Stromdichten

Der Übergang der CCRF vom  $\alpha$ - in den  $\gamma$ -Modus vollzieht sich durch eine kontinuierliche Erhöhung der Spannung und des Stroms. Ist die kritische Stromdichte  $j_c$  erreicht, so kommt es zu einer abrupten Umstrukturierung der Entladung. Ein Zusammenschrumpfen des Plasmas führt zu einer Zunahme der Stromdichte um ca. einen Faktor 50. Intensität und Leuchtkraft der Entladung nehmen zu und es bilden sich charakteristische, intensiv emittierende Schichten nahe der Elektroden aus. [Rai95]

Der Übergang in den  $\gamma$ -Modus kann über den Durchbruch der Randschicht erklärt werden. Die an Elektronen verarmte  $\alpha$ -Randschicht kann als Gasvolumen ohne Elektronen betrachtet werden. Mit zunehmender Stromdichte steigt auch die Ionendichte an, so dass eine höhere Spannung an der Randschicht anliegt. Liegt diese Spannung im Bereich der erforderlichen Zündspannung, so tritt ein Durchbruch der Randschicht ein. Eine Ionisierungswelle mit optimalen Bedingungen für  $\gamma$ -Prozesse bildet sich aus, so dass die Sekundärelektronenemission an der Kathode einsetzen kann. Eine  $\gamma$ -CCRF besitzt im zeitlichen Mittel zwei Kathoden, an denen sich zwei intensiv emittierende Schichten bilden. Diese können mit dem negativen Glimmlicht der konventionellen DC-Glimmentladung verglichen werden.

---

<sup>5</sup>Streng genommen, existiert auch bei CCRF mit isolierten Elektroden eine Plasmarandschicht, jedoch mit geringer Ausdehnung. Der Haupteffekt dieser Randschicht, die Abstoßung der Elektronen, wird allerdings größtenteils durch Aufladungseffekte der dielektrischen Barrieren übernommen.



**Abbildung 2.4:** Strom-Spannungskennlinie einer DC-Entladung bei Niederdruck. Es wird zwischen Dunkel-, Glimm- und Bogenentladung unterschieden. Nach [Lie05].

Elektronendichten einer  $\alpha$ -CCRF Entladung liegen im Bereich von maximal  $10^{15} \text{ m}^{-3}$ , hingegen können CCRF Entladungen im  $\gamma$ -Modus sehr hohe Elektronendichten von  $10^{16} \text{ m}^{-3}$  erreichen. Zusätzlich weist eine  $\gamma$ -Entladung vermehrt hochenergetische Elektronen mit  $T_e > 100 \text{ eV}$  auf. [Ber06]

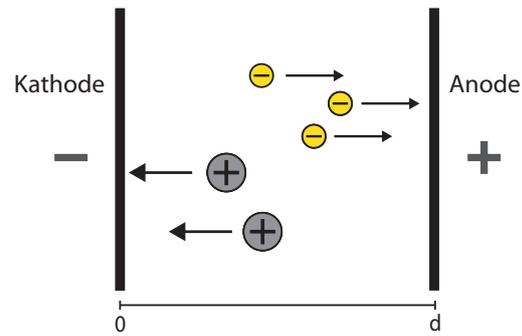
### 2.3.2 Niederfrequente, direkte Entladungen im $\gamma$ -Modus

Diese Plasmen beziehen sich gemäß Abbildung 2.2 auf den niedrigen Frequenzbereich von Gleichspannung bis in den kHz-Bereich mit direkten, d.h. blanken Metallelektroden. Die Frequenz der angelegten Spannung ist kleiner als die Elektronen- und Ionen-Plasmafrequenz. Daher kann für die nachfolgenden Betrachtungen angenommen werden, dass Ionen und Elektronen der angelegten Spannung stets folgen können. Zunächst werden direkte Entladungen mit Metallelektroden betrachtet, im Anschlusskapitel werden dielektrisch behinderte Entladungen, also Konfigurationen mit isolierten Elektroden, vorgestellt.

#### Strom-Spannungskennlinie

Im niedrigen Frequenzbereich bzw. für Gleichspannungsanregung befinden sich Entladungen häufig im Glimmentladungs-Modus mit Strömen im mA-Bereich. Prägnant für Glimmentladungen ist die Schichtstruktur des Plasmas. Zudem durchlaufen kapazitiv gekoppelte Entladungen in Abhängigkeit des fließenden Stroms weitere Entladungsbereiche. Abbildung 2.4 zeigt die *Strom-Spannungskennlinie* für eine DC-Niederdruckentladung für Ströme vom Picoampere-Bereich bis in den Ampere-Bereich. Die Kennlinie besitzt an den Stellen (A) und (B) Unstetigkeiten, die drei Entladungsregime definieren. Für steigende Ströme werden diese als Dunkel- oder Townsend-Entladung,

**Abbildung 2.5:** Zur Herleitung des Zündkriteriums einer selbstständigen Entladung. Die Elektronenlawine löst den Strom  $I_e(d)$  an der Anode aus, die Ionen lösen an der Kathode die Sekundärelektronen  $I_e(0)$  aus.



Glimmentladung und Bogenentladung bezeichnet. Die Wahl eines geeigneten Lastwiderstandes führt zu einer Strombegrenzung und ermöglicht die Erzeugung eines definierten Entladungsregimes.

Durch kosmische Strahlung oder externe Ionisierungsquellen, wie z.B. UV-Bestrahlung der Kathode, können schon äußerst geringe Entladungsströme im Pico- bis Nanoampere-Bereich erzeugt werden. Diese Entladungen sind von der äußeren Ionisierungsquelle abhängig, daher bezeichnet man sie als unselbstständig. Um eine sichtbare Plasmaemission zu erzielen, sind höhere Stromstärken notwendig. Dies wird durch eine Erhöhung der Spannung erreicht, um gemäß des 1. Townsend'schen Koeffizienten eine ausreichende Ladungsträgerdichte zu erzeugen. Im Bereich von  $10^{-8}$  bis  $10^{-5}$  A liegt eine *Townsend-Entladung* vor. In diesem Bereich beruht der Ionisierungsprozess auf einer geringen Anzahl Elektronen, die beschleunigt werden und eine geringe Leitfähigkeit des Gasvolumens durch Lawinenbildung ermöglichen. Die Elektronenvervielfachung wird lediglich über den 1. Townsend'schen Koeffizienten getragen

$$N_e(x) = N_0 e^{\alpha x}.$$

Da in diesem Bereich schwach sichtbare Plasmastrahlung emittiert wird, spricht man auch von einer Dunkelentladung.

Liegen die Stromstärken im Milliampere-Bereich, so steigt die Energie der auf die Kathode beschleunigten Ionen soweit an, so dass sie Sekundärelektronenemission induzieren. Dabei geht die Townsend-Entladung in eine *Glimmentladung* über. Die Erzeugung der notwendigen Ladungsträger kann nun über  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Prozesse stattfinden. Dies führt zu einer signifikanten Reduktion der Spannung, siehe Punkt (A) in Abbildung 2.4. Zur Zündung einer selbstständigen Entladung ist die Erzeugung der ersten Elektronen unabhängig von einer externen Quelle und findet beispielsweise durch Sekundärelektronenemission an der Kathode statt. Die Zündbedingung für eine selbstständige Glimmentladung ist infolgedessen von den Townsend'schen Koeffizienten  $\alpha$  und  $\gamma$  abhängig. Eine Herleitung des Zündkriteriums anhand Abbildung 2.5 ist nachfolgend angeführt [vK08].

Die Elektronenvervielfachung im Gasvolumen ist durch den 1. Townsend'schen Koeffizienten  $\alpha$  charakterisiert und führt zu einem Elektronenstrom

$$I_e(d) = I_e(0) e^{\alpha d}. \quad (2.14)$$

Die Anzahl der in der Lawine erzeugten Elektronen ergibt sich zu

$$I_e(d) - I_e(0) = I_e(0) e^{\alpha d} - I_e(0). \quad (2.15)$$

In der Lawine wird zu jedem Elektron ein Ion erzeugt:

$$I_e(d) - I_e(0) = I_i(0) - I_i(d) \quad (2.16)$$

Definitionsgemäß erfolgt bei einer selbstständigen Entladung die Erzeugung der Elektronen durch Sekundärelektronenemission an der Kathode, so dass gilt:

$$I_e(0) = \gamma I_i(0), \quad (2.17)$$

hierbei beschreibt der 2. Townsend'sche Koeffizient  $\gamma$  die Effizienz der Sekundärelektronenemission. Unter der Annahme, dass kein Ionenstrom an der Anode auftritt,  $I_i(d) = 0$ , folgt unmittelbar

$$\frac{1}{\gamma} I_e(0) = I_e(0) e^{\alpha d} - I_e(0). \quad (2.18)$$

Hieraus lässt sich das Zündkriterium für eine selbstständige Entladung ableiten:

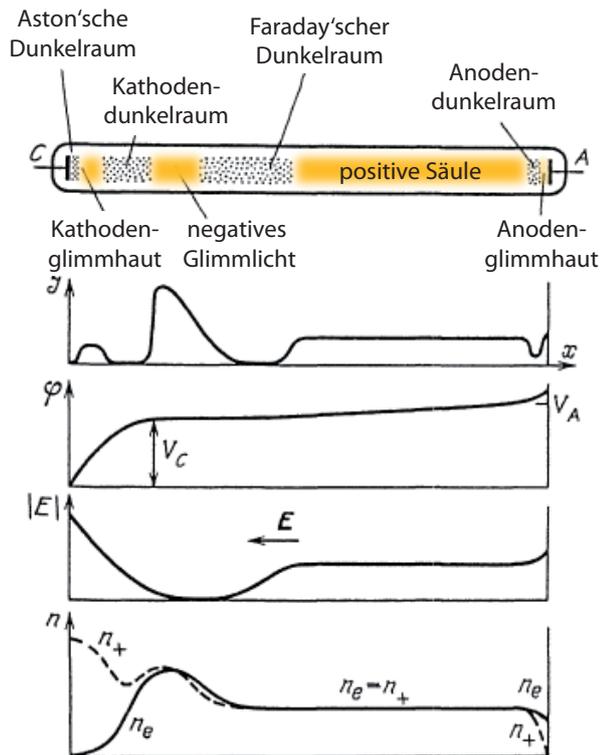
$$\alpha d = \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \quad (2.19)$$

Der Koeffizient  $\alpha$  hängt nach Gleichung (2.11) sowohl von der Art des Plasmagases und dem Gasdruck als auch vom elektrischen Feld ab. Aufgelöst nach der Zündspannung  $U$  ergibt sich damit die folgende Gleichung

$$U = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln[\ln(1 + \gamma^{-1})]}, \quad (2.20)$$

die als *Paschen-Kurve* bekannt ist. Die beschreibt die Zündspannung in Abhängigkeit der Geometrie einer planaren Entladung (Elektrodenabstand  $d$ ) und des Gasdrucks  $p$ . Die Koeffizienten  $A$  und  $B$  sind charakteristische Größen des jeweiligen Gases und der Koeffizient  $\gamma$  definiert die Sekundärelektronenemission des Kathodenmaterials. In Abhängigkeit dieser Parameter ermöglicht die Paschen-Kurve Aussagen über die für eine Glimmentladung erforderliche Zündspannung.

Der dritte charakteristische Bereich einer DC-Entladung ist die *Bogenentladung*, die bei  $10^0$ - $10^4$  A eintritt. Hohe Temperaturen führen zusätzlich zu einer thermischen Elektronenemission und zu einer sinkenden Spannung. Bogenentladungen bestehen aus engen, stark aufgeheizten Kanälen mit äußerst hohen Leitfähigkeiten, die den Plasmastrom führen. Der geringe Widerstand äußert sich in der niedrigsten Brennspannung der gesamten Strom-Spannungskennlinie.



**Abbildung 2.6:** Charakteristische Schichtstruktur einer DC-Glimmentladung, aus [Rai91]. Die Entladung ist gekennzeichnet durch ein intensives Leuchten des negativen Glimmlichts und eine schwach emittierende positive Säule. Zur Erläuterung der vorherrschenden Mechanismen ist der Verlauf der Intensität, des Potentials, des elektrischen Feldes und der Ionen- sowie Elektronendichten aufgezeigt.

### Schichtstrukturen einer Glimmentladung

Das charakteristische Merkmal einer Glimmentladung ist die Ausbildung einer Schichtstruktur mit verschiedenen Intensitäten gemäß Abbildung 2.6. Die Intensitätsverteilung dieser Bereiche kennzeichnet unterschiedliche plasmaphysikalische Bereiche, in denen Beschleunigung, Ionisierung sowie An- und Abregungsprozesse stattfinden. Die nachfolgende Beschreibung einer Glimmentladung beruht auf den Quellen [Rai91; vK08; Lie05; Con00].

Bei einer Glimmentladung schließt direkt an die Kathode der Aston'sche Dunkelraum an. In diesem Bereich ist die Elektronenenergie für Anregungsprozesse zu niedrig, so dass keine Plasmaemission auftritt. Durch eine weitere Beschleunigung im elektrischen Feld gewinnen die Elektronen an Energie und der emittierende Bereich der Kathodenglimmhaut bildet sich aus. Haben die Elektronen ihre Energie durch Anregungsprozesse abgegeben, beginnt der Hittorf'sche Dunkelraum oder Kathodendunkelraum, der bis zum negativen Glimmlicht reicht. Hier finden vorwiegend lawinenartige Ionisierungsprozesse der Gasatome statt und es bildet sich eine positive Raumladung aus, die zu einem Abfall des elektrischen Feldes führt. Es herrscht eine hohe Elektronendichte und -energie und durch zahlreiche Anregungsprozesse bildet sich in diesem Bereich das intensive Leuchten des negativen Glimmlichts aus. Zwischen Kathode und negativem Glimmlicht fällt der größte Anteil der Spannung ab, dieser Bereich wird als Kathodenfall bezeichnet.

Indem die Elektronen ihre Energie abgeben, geht das negative Glimmlicht in den Faraday'schen Dunkelraum über. Das schwache elektrische Feld genügt nicht mehr für eine nennenswerte Be-

schleunigung der Elektronen. In der Entladung sind jedoch noch einige hochenergetische Elektronen enthalten, die in der Kathodenregion nur wenige inelastische Stöße vollführt haben und nun die Ausbildung der positiven Säule ermöglichen. Bei dieser Region der Glimmentladung handelt es sich um ein schwach ionisiertes Nicht-Gleichgewichtsplasma, in dem die Quasineutralität gewährleistet ist. Die Existenz einer positiven Säule ist jedoch für ein Plasma nicht zwingend erforderlich. Eine Verringerung des Elektrodenabstandes führt zu einer Verkürzung der positiven Säule, die Abstände der Schichtstrukturen im Kathodenfall bleiben unverändert. Erst wenn der Elektrodenabstand den Bereich des Kathodenfalls unterschreitet, erlischt die Glimmentladung.

Im Bereich der positiv geladenen Anode werden die Ionen abgestoßen und Elektronen aus der positiven Säule angezogen, so dass sich eine negative Raumladung ausbildet. Das resultierende elektrische Feld beschleunigt wiederum die Elektronen und eine schwache Emission der Anodenglimmhaut bildet sich aus. Bei einer normalen Glimmentladung ändert sich die Spannung, die über der Entladung abfällt, mit zunehmender Stromstärke nicht. In diesem Bereich nimmt lediglich die Fläche des Plasmas zu, die die Kathode bedeckt, die Stromdichte bleibt konstant. Ist die Kathode bei einem weiteren Stromanstieg vollständig bedeckt, so geht die Entladung in eine abnormale Glimmentladung über. Die Brennspannung steigt gemäß dem Child-Langmuir-Gesetz  $I \propto U^{3/2}$  an.

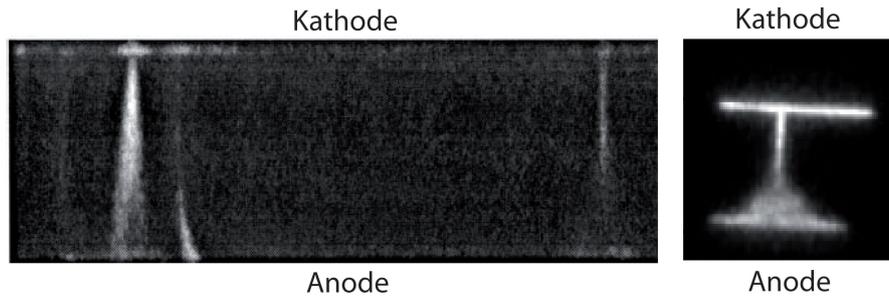
### 2.3.3 Dielektrisch behinderte Entladungen

Eine dielektrisch behinderte Entladung (DBD) ist im Gegensatz zu einer direkten Entladung durch die Anwesenheit von mindestens einem Isolator im Entladungsvolumen gekennzeichnet. Dabei sind vielfältige Entladungskonfigurationen realisierbar. Bezüglich der Geometrie unterscheidet man zwischen planaren und zylindrischen Elektrodenkonfigurationen sowie Oberflächenentladungen. Generell können entweder beide oder lediglich eine Elektrode mit einem Isolator versehen sein.

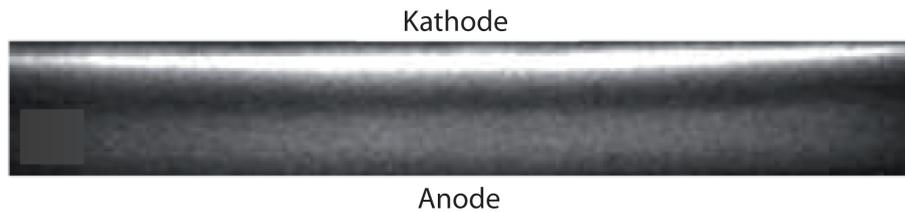
Aufgrund der dielektrischen Barriere fließt im externen Stromkreis nur ein Verschiebungsstrom, so dass für den Betrieb einer DBD eine Wechselspannung erforderlich ist [Rai91]. Für den Betrieb einer DBD im  $\gamma$ -Modus in technischen Anwendungen werden häufig Spannungsformen mit einem Rechteck- oder sinusförmigen Verlauf mit Frequenzen zwischen 500 Hz und 500 kHz verwendet [Kog97]. Die Energie, die in die Entladung eingekoppelt wird, ist vom Wechselstromwiderstand der Barriere abhängig und kann somit über die Dicke und Dielektrizitätszahl des Dielektrikums sowie über die Frequenz geregelt werden.

Das Erscheinungsbild einer DBD hängt von den jeweiligen Betriebsparametern, z.B. Plasmagas, Arbeitsdruck, Frequenz und Amplitude der Anregungsspannung, ab. Eine DBD kann eine filamentierte Struktur oder ein diffuses, homogenes Erscheinungsbild besitzen. Diese beiden Modi der DBD sind in den Abbildungen 2.7 und 2.8 dargestellt.

Eine *filamentierte DBD* ist durch eine Vielzahl individueller Mikroentladungen mit einer kleinen Ausdehnung ( $< 200 \mu\text{m}$ ) und kurzen Lebensdauern ( $< 100 \text{ ns}$ ) gekennzeichnet. Diese Mikroentladungen sind hell leuchtende, leitfähige Kanäle, die zeitlich und räumlich statistisch über die



**Abbildung 2.7:** Mikroentladungen einer DBD im filamentierten Modus in einer planaren Elektrodenkonfigurationen. Links: Stickstoffentladung mit 4 mm Elektrodenabstand bei Atmosphärendruck, aus [Ghe00]. Rechts: Argonentladung mit 2 mm Elektrodenabstand bei 400 Torr, aus [Mer04].

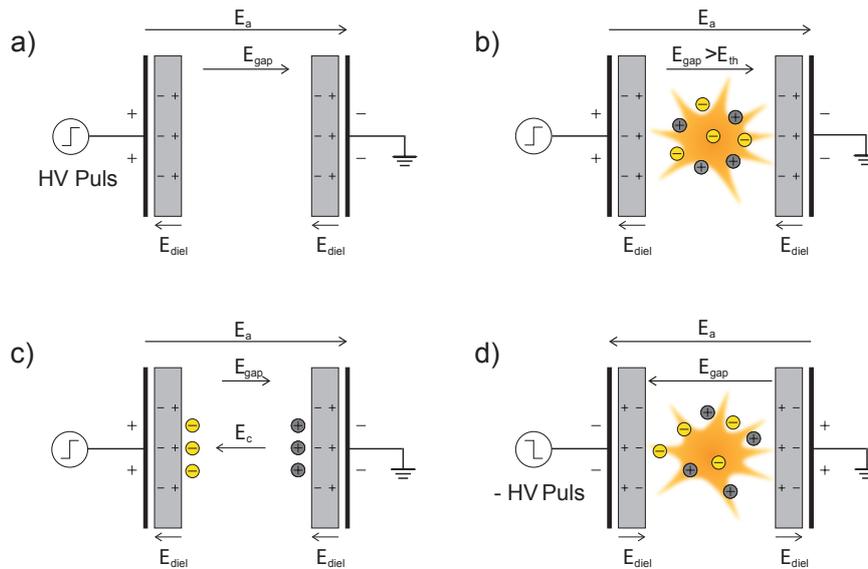


**Abbildung 2.8:** DBD im homogenen Modus mit einer glimmähnlichen Struktur bei Atmosphärendruck, Entladungsbedingungen: Helim, planare Elektroden im Abstand von 4 mm bei Atmosphärendruck, aus [Mas03].

gesamte Elektrodenfläche verteilt sind. In diesem Entladungsmodus der DBD liegt ein Streamer-Durchbruch vor. Die Elektronenlawine breitet sich äußerst schnell im Entladungsvolumen aus und produziert so eine Vielzahl Ionen. Dieser Durchbruch findet ohne nennenswerten Beitrag der Kathode statt, was sich zusätzlich an der Unabhängigkeit der Zündspannung vom Elektrodenmaterial zeigt [Ber06; Mas09]. Abbildung 2.7 stellt diese einzelnen Mikroentladungen eines filamentierten DBD-Plasmas in Stickstoff bzw. Argon dar.

Im *homogenen Modus* der DBD werden die Elektroden durch ein gleichförmiges Plasma bedeckt, siehe Abbildung 2.8. In der Literatur wird dieser Modus häufig als diffuse Entladung bezeichnet. Es liegt ein Townsend-Durchbruch vor, der durch Ionisationsprozesse im Volumen ( $\alpha$ ) und Sekundäremission an der Kathode ( $\gamma$ ) gesteuert wird. Trotz der dielektrischen Barriere ist Sekundäremission möglich. Auf den dielektrischen Barrieren akkumulieren freie Restladungsträger der vorangegangenen Entladungszyklen, die als Vorionisierung bzw. als zusätzliche Ladungsträgerquelle dienen. Dieser Effekt wird als Memory-Effekt bezeichnet. Homogene DBDs werden häufig in Edelgasen beobachtet, in denen durch Penning-Ionisierung in z.B. Helium oder Neon eine Abbremsung der Ionisationsprozesse im Gasvolumen erfolgt und schnelle Streamer-Durchbrüche verhindert werden.

Die Intensitätsverteilung eines homogenen DBD-Plasmas ist vergleichbar mit einer Glimmentladung. Auf der Kathode bildet sich ein Bereich mit hoher Intensität aus, der mit dem negativen Glimmlicht identifiziert werden kann, siehe hierzu Abbildung 2.8. Entsprechend bildet sich im



**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung einer dielektrisch behinderten Entladung. Die Ladungsakkumulation auf den dielektrischen Barrieren bedingt den prägnanten gepulsten Charakter.

Bereich der Anode eine schwächer emittierende positive Säule aus. Experimentell wird dies in [Kun02] und [Bra09] durch spektroskopische Methoden belegt. Aufgrund der Ausbildung dieser Glimmentladungsstruktur wird die homogene, diffuse DBD auch als glimmähnlich bezeichnet.

Im Unterschied zu einer konventionellen DC-Entladung mit Metallelektroden erfordern dielektrisch behinderte Entladungen eine alternierende Anregungsspannung. In einer direkten DC-Entladung bildet sich ein zeitlichen kontinuierliches Plasma aus. Bedingt durch Ladungsakkumulation auf den dielektrischen Barrieren besitzen DBD-Entladungen jedoch einen diskontinuierlichen Charakter. In der Theorie erlaubt der Wechselspannungsbetrieb lediglich eine Plasmazündung pro Halbzyklus, da schon nach einigen  $\mu\text{s}$  Ladungsakkumulationen auf den dielektrischen Barrieren wieder zu einem Erlöschen der Entladung führen. Während dieser kurzen Brenndauer zeigt eine homogene, glimmähnliche DBD die prägnante Struktur der Glimmentladung.

Der diskontinuierliche Charakter der DBD ist schematisch in Abbildung 2.9 dargestellt. Bedingt durch Polarisierungseffekte des Dielektrikums wird das äußere elektrische Feld  $E_a$  reduziert, so dass sich im Gasvolumen das Feld  $E_{gap} = E_a - 2E_{diel}$  ausbildet. Erreicht  $E_{gap}$  die erforderliche Zündspannung  $E_{th}$  für die gegebene Entladungskonfiguration, so zündet die Entladung (Abbildung 2.9 b). Freie Ladungsträger werden, analog zur DC-Glimmentladung, durch z.B. Elektronenstoß, Penning-Ionisierung und Sekundärelektronenemission erzeugt. Diese Ladungsträger akkumulieren jedoch auf den dielektrischen Barrieren und erzeugen ein zusätzliches Gegenfeld  $E_c$ .<sup>6</sup> Das elektrische Feld im Plasmavolumen reduziert sich entsprechend  $E_{gap} = E_a - 2E_{diel} - E_c$ , bis die zum Aufrechterhalten des Plasmas benötigte Spannung unterschritten wird und die Entladung erlischt (Abb. 2.9 c). Im nachfolgenden Halbzyklus der angelegten Spannung erfolgt eine Umkehr der

<sup>6</sup>In diesem Schema werden unterschiedliche Mobilitäten der Ladungsträger vernachlässigt.

Polarisation, die eine erneute Plasmazündung ermöglicht. Trotz Migrations- und Rekombinationsprozessen sind weiterhin Restladungen auf den Barrieren vorhanden, die im folgenden Halbzyklus zur Sekundäremission beitragen und den erneuten Plasmadurchbruch unterstützen. Dieser Effekt wird als Memory-Effekt einer dielektrisch behinderten Entladung bezeichnet.

Die dielektrischen Barrieren der homogenen DBD-Entladung verhindern auf der einen Seite eine Ausbildung einer kontinuierlichen Entladung. Die Barriere begrenzt zudem die Entladungsdauer und den Ladungsdurchsatz und verhindert somit den Übergang zu thermischen Plasmen und Bogenentladungen gemäß der Strom-Spannungskennlinie. Auf der anderen Seite unterstützen die dielektrischen Barrieren durch die Ladungsträgerakkumulation den erneuten Plasmadurchbruch, so dass sich die erforderliche Zündspannung reduziert. Dieser zeitlich bzw. räumlich diskreten Charakter der DBD-Entladung bedingt den kalten Charakter des Plasmas, da zu jeder Zeit eine ausreichende Leistungsabfuhr an die Umgebung abgegeben werden kann.

Der diskontinuierliche Charakter der DBD-Entladung wird durch den im externen Stromkreis messbaren Strom sichtbar. Dieser setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Zunächst ist ein passiver Verschiebungsstrom beobachtbar, der aus der zeitlichen Änderung der Spannung resultiert. Zusätzlich hierzu bilden sich zeitlich begrenzte Ströme im  $\mu\text{s}$ -Bereich aus. Diese entsprechen der zeitlich begrenzten Plasmazündung des jeweiligen Halbzykluses. In Abhängigkeit der angelegten Spannung können auch mehrere Durchbrüche pro Halbzyklus stattfinden. Insbesondere bei filamentierten Entladungen zeichnet sich der Stromverlauf hingegen durch zahlreiche hohe und sehr kurze Strompeaks im ns-Bereich aus, die zufällig in der Zeit verteilt sind.

## 2.4 Optische Plasmaspektroskopie

Sowohl für die Identifizierung der im Plasma enthaltenen Spezies als auch für die Bestimmung von Plasmaparametern sind heutzutage Methoden der optischen Plasmaspektroskopie unerlässlich. Dabei handelt es sich zumeist um optische Methoden, die auf der Emission oder Absorption des Plasmas basieren. Insbesondere emissionsspektroskopische Methoden erlauben eine nicht-invasive Diagnostik der Entladung. Bei miniaturisierten Plasmaquellen ist es sogar zwingend erforderlich, spektroskopische Methoden anzuwenden. Die Benutzung von makroskopischen Langmuir-Sonden zur Charakterisierung des Plasmas ist hierbei durch die Dimensionen im Mikrometerbereich ausgeschlossen. Die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Plasmaquellen strahlen Linien- und Kontinuumsstrahlung mit Wellenlängen ab, die vom (Vakuum)UV-Bereich hin in das Infrarot reichen. Die Messung erfolgt mit optischen Spektrometern, die, je nach Wahl der Detektoren sowie optischen Bauteile, eine spektrale Auflösung bis in den Picometer-Bereich erlauben.

Speziell für das Anwendungsgebiet der chemischen Analytik erlaubt die optische Emissionsspektroskopie (OES) eine nicht-invasive Detektion der im Plasma enthaltenen Analyten anhand ihrer schmalbandigen Emissionslinien. Zusätzlich ermöglicht die OES im VIS-NIR Bereich des elektromagnetischen Spektrums umfassende Aussagen über die im Plasma enthaltenen und im

Plasma generierten Spezies zu treffen. Beispielsweise können durch das Vorliegen aber auch durch die Abwesenheit spezieller Moleküle und Atome Hinweise auf potentielle Plasmamechanismen gegeben werden. Nachfolgend wird ein Überblick über die angeregten Zustände der im Plasma enthaltenen Spezies gegeben. Dabei wird sowohl auf Atomzustände als auch auf Molekülzustände eingegangen. Es folgt eine Erläuterung der entsprechenden Nomenklaturen als Basis für die in den experimentellen Kapiteln angeführten Termschemata.

Atome besitzen neben ihrem Grundzustand und dem Zustand der Ionisierung zahlreiche dazwischenliegende diskrete Energieniveaus. Durch An- und Abregungsprozesse im Plasma, durch z.B. thermische Energie oder inelastische Stöße, sendet das Atom entsprechende Strahlungsquanten mit definierter Energie  $h\nu$  ab. Dieses Strahlungsquant entspricht der Energiedifferenz der beteiligten energetischen Zustände  $E_i - E_k$ . Die für ein jeweiliges Atom realisierbaren diskreten angeregten Zustände sind in den sogenannten Termschemata enthalten. Diese Darstellung erhält die Aufspaltung der Energieniveaus gemäß der Quantenzahlen  $n, l, m_l, m_s$ . Die Bezeichnung des Atomzustandes erfolgt über die Notation:

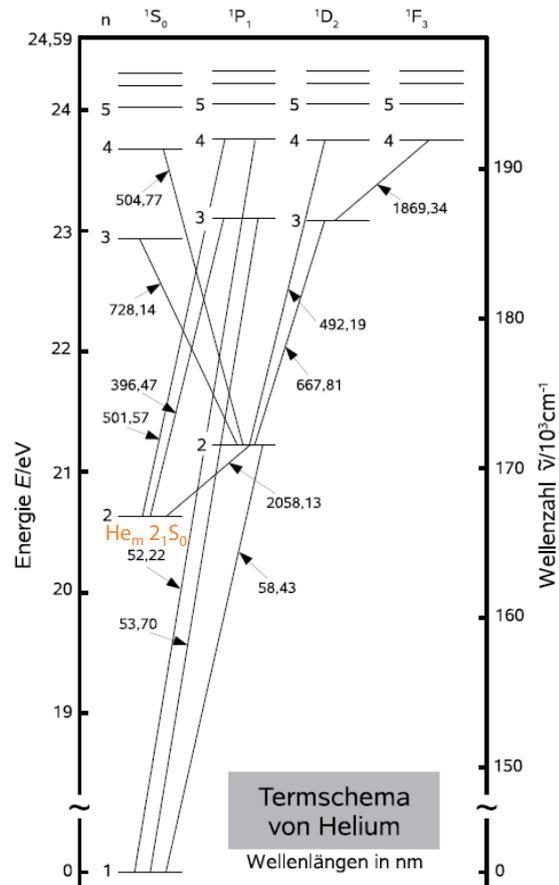
$$n^{2S+1}L_J \quad (2.21)$$

Hierbei ist  $n$  die Hauptquantenzahl und  $L = S, P, D, \dots$  der Gesamtbahndrehimpuls der Elektronen. Die Multiplizität  $2S+1$  beschreibt die Einstellmöglichkeiten des Gesamtspins  $S$  im Magnetfeld, wobei zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen unterschieden wird.  $J=L+S$  kennzeichnet den Gesamtdrehimpuls.

Im Einklang mit den quantenmechanischen Auswahlregeln sind Übergänge von einem höheren Niveau in ein niedrigeres durch Aussendung des entsprechenden Lichtquants möglich. Diese An- und Abregungsprozesse sind in Form von diskreter Linienstrahlung im optischen Spektrum detektierbar. Abbildung 2.10 zeigt beispielhaft die angeregten Zustände des Helium-Atoms im Singulett-Zustand und die Wellenlängen der jeweiligen Übergänge. Entscheidend für die Ausbildung bestimmter Plasmamechanismen sind metastabile Zustände. Dabei handelt es sich um angeregte Zustände mit langen Lebensdauern, die bedingt durch die Auswahlregeln nicht in den Grundzustand übergehen können. Bei Helium sind dies die Niveaus  $2^1S_0$  und  $2^3S_0$  [Dem05]. Bezüglich der Notation werden im Rahmen dieser Arbeit angeregte Zustände eines Atoms  $A$  mit  $A^*$  bezeichnet und metastabile Zustände mit  $A_m$ .

Genau wie Atome emittieren auch im Plasma enthaltene Moleküle elektromagnetische Strahlung, wenn sie von einem energetisch angeregten Zustand in ein niedrigeres Energieniveau übergehen. Bei zweiatomigen Molekülen kann diese Energie als elektronische Anregung, als Atomschwingung oder als Rotation des Moleküls um dessen Mittelpunkt vorliegen. Die Energie für Anregung von Elektronen liegt im Bereich von einigen eV, die Schwingungs- sowie Rotationsenergien sind wesentlich niedriger.

Die Valenzelektronen der einzelnen Atome ordnen sich bei Bildung eines Moleküls in den sogenannten Molekülorbitalen an. Die Quantenzahl  $m_l$  beschreibt die Projektion des Drehimpulses auf



**Abbildung 2.10:** Termschemata des Heliumatoms, aus [Ber08]. Der Grundzustand liegt bei 0 eV, die Ionisierungsenergie beträgt 24,6 eV. Die Energieniveaus der Helium-Singulett Zustände sind in spektroskopischer Notation mit den Hauptquantenzahlen  $n$  und den Bahndrehimpulszahlen  $L = S, P, D, \dots$  aufgetragen. Der Zustand  $2^1S_0$  ist metastabil, da der Übergang in den Grundzustand dipolverboten ist.

die Molekülverbindungsachse, diese Quantenzahl wird als gute Quantenzahl für die Beschreibung der Molekülorbitale herangezogen. Analog zu Atomkonfigurationen verwendet man für  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$  des Molekülorbitals die griechischen Kleinbuchstaben  $\lambda = \sigma, \pi, \delta, \dots$ . Für die Bestimmung der Elektronenkonfiguration eines Moleküls werden die Valenzelektronen auf die verfügbaren Molekülorbitale mit steigender Energie unter Beachtung des Pauliprinzip sortiert. Aus diesen Elektronenkonfigurationen ergeben sich dann die jeweiligen Energiezustände des Moleküls. Diese Energiezustände werden, analog zu Atomen, durch eine entsprechende spektroskopische Notation mit griechischen Großbuchstaben gekennzeichnet:

$$2S+1 \Lambda_{g,u}^{\pm} \quad (2.22)$$

Dabei symbolisiert  $\Lambda = \sum m_l$  das durch die Wechselwirkung der Bahndrehimpulse mit den Elektronen eingenommene Energieniveau des Molekülzustandes. Die über die Gesamtdrehimpuls-Projektionsquantenzahl  $\Lambda$  definierten Zustände können die Werte  $\Lambda = \Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  annehmen. Analog zu Atomen resultieren die Elektronenspins zu  $S = \sum m_s$ , wobei die Spinmultiplizität  $2S+1$  als oberer, linker Exponent angegeben wird.

Ein wesentlicher Bestandteil der Molekülorbitale sind ihre Symmetrieeigenschaften. Für homonukleare Moleküle unterscheidet man zwischen geraden und ungeraden Zuständen, je nachdem wie

sich ihre Wellenfunktion bei Spiegelung am Ursprung verhält. Diese Zustände werden durch den tiefgestellten Indizes  $u$  und  $g$  gekennzeichnet. Die  $\pm$ -Symmetrie hingegen tritt sowohl bei homonuklearen als auch bei heteronuklearen Molekülen auf und beschreibt die Symmetrieoperation der Spiegelung an einer Ebene durch die Kernverbindungsachse. Die Energieniveaus einer Molekülbindung hängen vom Abstand der beiden Atome  $R$  ab, so dass sich die für Moleküle charakteristischen Potentialkurven  $E(R)$  ausbilden, die zu gebundenen bzw. instabilen Molekülzuständen führen. Die energetischen Potentialkurven besitzen für niedrige Quantenzahlen äquidistant verteilte Schwingungszustände  $\nu$ , diese sind wiederum in Rotationszustände mit der Rotationsquantenzahl  $J$  aufgespalten. Wie allgemein üblich, wird in dieser Arbeit der elektronische Grundzustand mit  $X$  bezeichnet, lateinische Buchstaben  $A, B, \dots$  sowie  $a, b, \dots$  kennzeichnen höher angeregte Zustände. [Dem05]

## 2.5 Miniaturisierung von Plasmasystemen

Die zuvor erläuterten Grundlagen der Plasmaeigenschaften und speziell der kapazitiv gekoppelten Entladungen beziehen sich im wesentlichen auf konventionelle, d.h. makroskopische Entladungen, die bei Niederdruck  $p < 10$  Pa betrieben werden. Allein die dielektrisch behinderte Entladung ist besonders im Filamentmodus robuster gegenüber dem Betriebsdruck und kann auch bei höheren Drücken betrieben werden. Bei den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten analytischen Plasmasystemen handelt es sich um miniaturisierte Systeme. Die herausragende Eigenschaft miniaturisierter Plasmen ist der Entladungsbetrieb bei Atmosphärendruck, so dass im Gegensatz zu makroskopischen Plasmaentladungen mit Abmessungen von einigen Zenti- bis Dezimetern keine Niederdruckumgebung notwendig ist.

In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über miniaturisierte Analysesysteme gegeben, im Anschluss wird speziell auf miniaturisierte Plasmasysteme eingegangen. Dabei wird das entscheidende physikalische Prinzip der Ähnlichkeit eingeführt, auf dem die Verkleinerung des Plasmavolumens beruht.

### 2.5.1 Lab on a Chip-Systeme

Die Herstellung dieser Analysesysteme im Mikrometerbereich ist mit hohem technologischen Aufwand verbunden und wurde erst durch die Mikrosystemtechnologie in den vergangenen zwei Jahrzehnten realisierbar. Mit Abmessungen im Mikrometerbereich behalten die bekannten physikalischen sowie chemischen Gesetzmäßigkeiten der makroskopischen Systeme ihre Gültigkeit. Die Miniaturisierung von Analysesystemen birgt Vorteile, die nachfolgend näher beschrieben werden.

Durch eine Verkleinerung der Kantenlänge verringert sich über die kubische Abhängigkeit das Volumen signifikant. Dieses geringe Volumen ist für Anwendungsbereiche vorteilhaft, bei denen nur wenig Probenmaterial zur Verfügung steht. Aufgrund der reduzierten Dimensionen sind die Transportwege in analytischen Mikrosystemen gering, so dass analytische Messungen äußerst

zeitsparend durchgeführt werden können. Die Erwärmung und Abkühlung eines miniaturisierten Systems erfolgt deutlich schneller als bei einem makroskopischen System, da der Wärmetransport unabhängig von den Dimensionen immer mit gleicher Geschwindigkeit abläuft. Speziell Mikroplasmen zeichnen sich durch einen geringen Leistungs- sowie Gasverbrauch aus, so dass diese Systeme kostengünstig betrieben werden können. Mikrotechnologisch produzierte Plasmasysteme können zusätzlich durch parallele Herstellungsverfahren kostengünstig fabriziert werden. Besonders von Vorteil ist der Entladungsbetrieb der miniaturisierten Plasmasysteme, der bei Atmosphärendruck abläuft und keinen Niederdruck und daher kein unhandliches Vakuumequipment erfordert. Diese vielfältigen Vorteile miniaturisierter Analytiksysteme bedingen rasche Entwicklungs- und Optimierungsfortschritte auf diesem Gebiet.

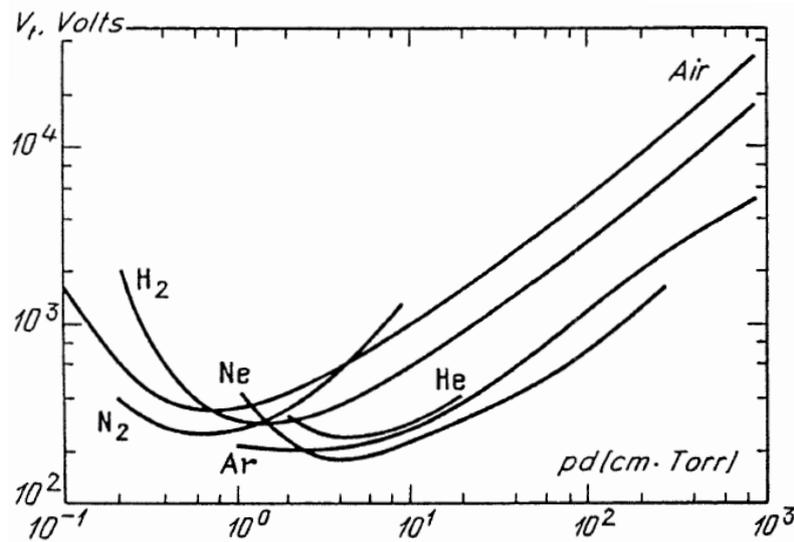
Durch die geringe Größe der Mikrosysteme können zudem verschiedenste Schritte eines Analyseprozesses, z.B. Probenvorbereitung, chemische Reaktionen, Auftrennung und Detektion, auf einem Mikrochip integriert werden. Dabei entsteht ein vollständiges, miniaturisiertes Analyssystem auf kleinster Fläche. Dieser Ansatz wird als *Micro Total Analysis System* ( $\mu$ TAS) oder auch *Lab on a Chip*-Konzept bezeichnet und wurde erstmals 1990 durch A. Manz et al. vorgestellt [Man90]. Seitdem sind zahlreiche Arbeiten auf diesem Gebiet publiziert worden, wobei ein ausführlicher Überblick z.B. durch den Review-Artikel [Aro10] gegeben wird. Miniaturisierte Plasmaquellen, wie z.B. die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte (dielektrisch behinderte) Mikrohohlkathodenentladung, finden insbesondere Anwendung als Detektionseinheit in der Emissions- bzw. Absorptionsspektrometrie und ermöglichen den Nachweis von beispielsweise halogenierten Kohlenwasserstoffen [Mic01; Kun02; Guc04], Arsenverbindungen [Zhu06; Zhu10] oder Quecksilber [Sch03a; Zhu08; Yu08] mittels optischer Methoden.

## 2.5.2 Mikroplasmen und ihre physikalischen Gesetzmäßigkeiten

Entscheidend für die Zündung eines Plasmas ist eine ausreichende Ionisierung der Gasatome. Die Plasmazündung tritt ein, wenn durch die Gasverstärkung eine ausreichende Ionisierung der Gasatome erreicht wird. Hierfür sind die Parameter der freien Weglänge, die Abstände der Elektroden und auch die Teilchendichte des Gases entscheidend. Im Fall einer DC-Glimmentladung im  $\gamma$ -Modus spiegelt dies die Zündbedingung, Gleichung (2.20), wider:

$$U = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln[\ln(1 + \gamma^{-1})]}$$

In die Gleichung gehen der Druck  $p$  und folglich die freie Weglänge ein, sowie der Elektrodenabstand  $d$ . Die Gasverstärkung wird durch die gasabhängigen Parameter  $A$ ,  $B$  charakterisiert. Der Koeffizient  $\gamma$  definiert die Sekundärelektronenemission des jeweiligen Elektrodenmaterials. Es zeigt sich, dass die Zündspannung  $U$  lediglich vom Produkt  $pd$  abhängig ist. Da dieser Zusammenhang experimentell zuerst durch F. Paschen untersucht wurde, tragen die resultierenden Kurven die Bezeichnung *Paschen-Kurve* oder *-Gesetz* [Pas89].



**Abbildung 2.11:** Paschen-Kurve: Experimentell bestimmte Zündspannungen für verschiedene Gase gemäß dem Paschen-Gesetz nach Gleichung (2.20), aus [Rai91]. Für jedes Plasmagas existiert eine minimale Zündspannung bei einem definierten  $pd$ -Wert.

Abbildung 2.11 zeigt Paschen-Kurven für verschiedene Gase für eine Elektrodengeometrie mit ausgedehnten parallelen Elektroden, d.h. für homogene Felder einer Niederdruckentladung.

Charakteristisch ist, dass die Zündkurven für kleine  $pd$ -Werte steil abfallen, ein Minimum durchlaufen und anschließend flacher und nahezu linear ansteigen. Die minimale Zündspannung liegt je nach Gas im Bereich von 0,7-8 Torr·cm. Mit sinkendem  $pd$  steigt die Zündspannung im linken Ast der Paschen-Kurve stark an. In diesem Bereich ist die mittlere freie Weglänge für inelastische Stöße zwischen Elektronen und Atomen größer oder gleich dem Elektrodenabstand, so dass die Ladungsträgerproduktion abnimmt. Für große  $pd$ -Werte im rechten Ast der Paschen-Kurve verringert sich die mittlere freie Weglänge und die Stoßwahrscheinlichkeit nimmt zu. Allerdings genügt die Energie des elektrischen Feldes nicht für eine ausreichende Ionisierung. Infolgedessen steigt die Zündspannung in diesem Bereich nahezu linear mit dem Produkt  $pd$  an.

### Ähnlichkeitsgesetze

Plasmasysteme lassen sich mithilfe der Ähnlichkeitsgesetze beschreiben. Dabei erlauben dimensionslose Skalierungsfaktoren, ein physikalisches System auf ein entsprechendes Modellsystem zurückzuführen. Insbesondere für Plasmen ist es möglich, auf Basis von tabellierten Daten bekannter Gasentladungen nur durch Skalierung der Parameter auf Eigenschaften ähnlicher Entladungen zu schließen. Die Ähnlichkeitsgesetze ermöglichen die Ableitung reduzierter Größen, die zur Bestimmung von Stoßfrequenzen, Zündspannungen oder auch Ionisierungskoeffizienten relevant sind. [Fra56; Jan06]

**Tabelle 2.1:** Ähnlichkeitsgesetze für Glimmentladungen zweier ähnlicher Plasmasysteme 1 und 2, die über den Skalierungsfaktor  $c$  verknüpft sind, nach [Fra56].

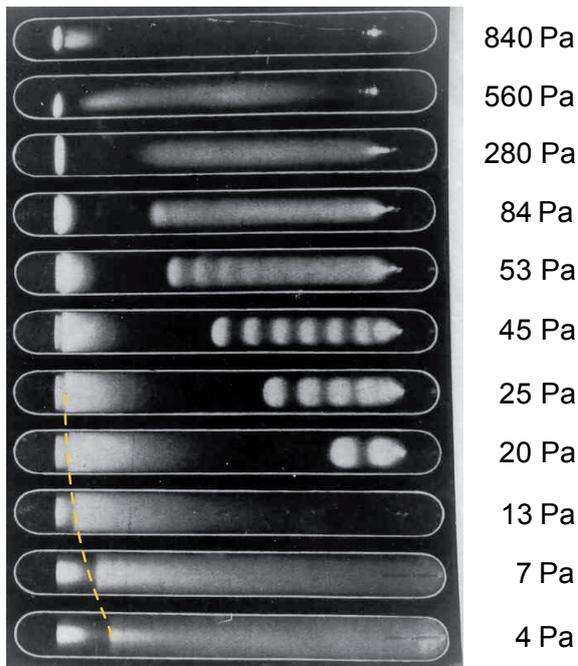
	System	
	1	2
lineare Dimension	$x$	$c \cdot x$
Gasdruck	$p$	$p/c$
Spannung	$U$	$U$
elektrisches Feld	$E$	$E/c$

Es seien zwei ähnliche Plasmasysteme 1 und 2 über den konstanten Skalierungsfaktor  $c$  miteinander verknüpft. Das Verhalten verschiedener physikalischer Parameter, wie z.B. Druck, Spannung oder elektrisches Feld, lässt sich in Abhängigkeit von  $c$  beschreiben, vgl. Tabelle 2.1. An dieser Stelle muss beachtet werden, dass je nach physikalischer Fragestellung die lineare Dimension  $x$  verschiedene Abstände charakterisiert. Das Prinzip der Ähnlichkeit führt dazu, dass in den ähnlichen Plasmasystemen 1 und 2 die reduzierten Größen  $px$  sowie  $E/p$  konstant sind.

Für den Fall einer gezündeten Glimmentladung stellt die Länge des Kathodenfalls  $d_K$  die lineare Dimension dar. Auf dieser Strecke vollzieht sich der relevante Abfall des elektrischen Feldes (vgl. Abbildung 2.6), der für die Existenz der Glimmentladung entscheidend ist. Zur Anschauung zeigt Abbildung 2.12 eine gezündete Glimmentladung, für die der Druck kontinuierlich reduziert wird. Dabei vergrößert sich der Kathodenfall (d.h. der Abstand zwischen Kathode und negativem Glimmlicht) kontinuierlich, so dass gemäß der Ähnlichkeitsgesetze die Bedingung  $pd_K = \text{const.}$  erfüllt ist. Die positive Säule, die für eine Glimmentladung nicht essentiell ist, verkleinert sich mit abnehmendem Druck, bis sie ab 13 Pa nicht mehr ausgebildet werden kann. Mithilfe der Ähnlichkeitsgesetze kann zudem der minimale Abstand bestimmt werden, der zur Ausbildung einer Glimmentladung erforderlich ist. Für eine Heliumentladung bei Atmosphärendruck ergibt sich ein minimaler Abstand von  $d = d_K = 24 \mu\text{m}$ , in diesem Fall bildet sich zwischen den Elektroden ausschließlich das negative Glimmlicht aus [Jan06].

Infolge der Ähnlichkeitsgesetze treten bei der Paschen-Kurve nicht die äußeren Parameter der Gasentladung auf, sondern der reduzierte Parameter  $pd$ . Die Paschenkurve beschreibt den Zündprozess, wobei für die dabei essentiellen Ionisierungsprozesse der gesamte Elektrodenabstand entscheidend ist, so dass der gesamte Elektrodenabstand  $d$  die lineare Dimension beschreibt. Damit ist das Paschen-Gesetz, das die Abhängigkeit der Zündspannung von den reduzierten Druck  $pd$  beschreibt, ein Spezialfall der Ähnlichkeitsgesetze. [Wie76; Rai91]

Die Ähnlichkeitsgesetze und insbesondere die Paschen-Kurve zeigen die Voraussetzungen für eine miniaturisierte Plasmaentladung. Bei Reduktion des Elektrodenabstandes  $d$  ist eine Erhöhung des Gasdrucks  $p$  erforderlich, um im Bereich der minimalen Zündspannung zu bleiben. Die minimale Zündspannung einer Helium-Gasentladung wird nach Abbildung 2.9 bei 6 Torr-cm erreicht. Für einen Elektrodenabstand von  $100 \mu\text{m}$  ist ein Gasdruck von 600 Torr  $\approx 1$  bar erforderlich. Daher ist ein Betrieb miniaturisierter Plasmaentladungen bei Umgebungsdruck möglich. Dies ist ein



**Abbildung 2.12:** Für ähnliche Systeme einer bestehenden Glimmentladung gilt  $pd_K = const.$  Der Kathodenfall, d.h. der Abstand  $d_K$  zwischen negativen Glimmlicht und Kathode, vergrößert sich mit abnehmenden Druck, vgl. gestrichelte Linie. Zudem ist für große Drücke die positive Säule und für kleine Drücke die Kathodenglimmhaut sichtbar. Foto von Prof. Dr. Schreiber, Universität Hohenheim.

großer Vorteil für die analytischen Anwendungsbereiche, speziell für Lab on a Chip-Konzepte, in denen Mikroplasma als Detektionssysteme zu Einsatz kommen. Es wird kein unhandliches Vakuumequipment benötigt, so dass nicht nur eine Miniaturisierung des Analysechips, sondern auch der umgebenden Geräte erfolgen kann. Die Ähnlichkeitsbeziehungen einer Plasmaentladung eröffnen daher die Möglichkeit, Mikroplasma auf kleinsten Raum in analytische  $\mu$ TAS-Chips zu integrieren.

## Kapitel 3

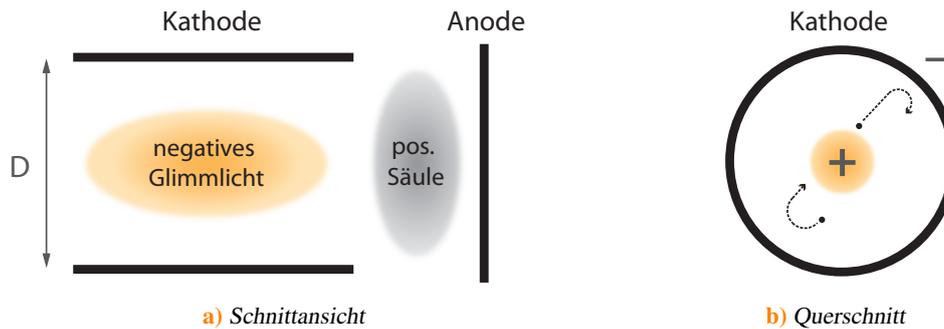
### Hohlkathodenentladungen

Die einfachste Konfiguration zur Erzeugung einer Plasmaentladung stellt eine planare Elektrodenkonfiguration dar. Eine andere, weit verbreitete Anordnung ist eine Hohlkathodenentladung. Dabei besitzt die Kathode eine zylindrische Form und steht einer flächigen Anode gegenüber. Die Kathode bildet eine charakteristische Kavität, den so genannten Kathodenhinterraum. Diese Konfiguration ist schematisch in Abbildung 3.1a) gezeigt. In ihrer ursprünglichen Form besitzen Hohlkathodengeometrien Abmessungen im Millimeter- bis Zentimeter-Bereich. Nachdem in den vergangenen Jahrzehnten mikrotechnologische Verfahren immer breitere Anwendung finden, ist seit den 1990er Jahren auch die Fertigung einer Hohlkathoden-Konfiguration im Submillimeterbereich realisierbar.

Wird eine Hohlkathode mit Gleichspannung betrieben, so kann eine Glimmentladung – ähnlich zur konventionellen planaren Elektrodenanordnung – mit vergleichbaren Emissionsspektren erzeugt werden. Eine charakteristische Eigenschaft der Hohlkathodengeometrie ist die Ausbildung des negativen Glimmlichts innerhalb der zylindrischen Kathodenkavität. Bei geeigneter Wahl der Dimensionen und des Drucks beschränkt sich das negative Glimmlicht lediglich auf die Achse des Kathodenzyinders. In Analogie zur planaren Anordnung ist es ebenfalls möglich, den Abstand zwischen Anode und Kathodenzyinder soweit zu verringern, dass die positive Säule unterdrückt wird, ohne die Glimmentladung wesentlich zu beeinflussen.

#### 3.1 Plasmaphysikalische Grundlagen

Durch die spezielle Kathodengeometrie ist es möglich, sehr effiziente und lichtstarke Entladungen innerhalb einer Hohlkathodenentladung zu erzeugen. Verschiedene Effekte führen zu einer Zunahme der Stromdichte und der Ionisierungs- sowie Anregungsprozesse im Vergleich zu einer planaren Entladung. Diese Eigenschaft wird als *Hohlkathoden-* oder *Pendeleffekt* bezeichnet und wurde erstmalig 1916 durch F. Paschen beschrieben [Pas16]. Eine Erklärung der zugrundeliegenden Mechanismen erfolgte 1924 durch A. Günther-Schulze. In dessen Arbeit wurde gezeigt, dass das Eindringen der Elektronen in den gegenüberliegenden Kathodenfall die hauptsächliche Ursache für den Pendeleffekt ist [Gue24].



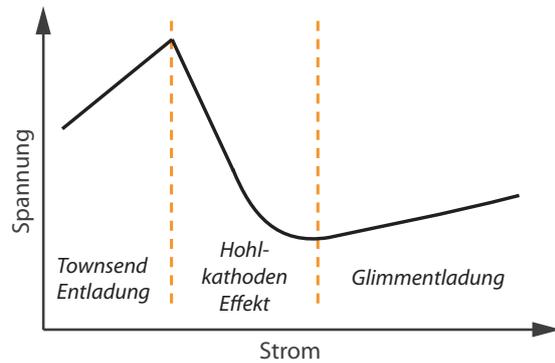
**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung einer Hohlkathodenkonfiguration. a) Die Kathode besitzt eine zylindrische Form und steht einer flächigen Anode gegenüber. Das negative Glimmlicht breitet sich im Kathodenhinterraum aus. b) Der Hohlkathoden- oder Pendeleffekt tritt bei geeigneter Wahl der Betriebsparameter und bis maximal  $pD = 10$  Torr-cm ein: Im radialen Feld zwischen der positiven Raumladung des Glimmlichtes und der negativen Kathode führen hochenergetische Elektronen eine Pendelbewegung aus, die Ionisierungs- und Anregungsprozesse verstärkt.

Aufgrund der Geometrie bilden die negativ geladene Kathode und die positive Raumladung des negativen Glimmlichts einen Potentialverlauf aus, wodurch schnelle Elektronen innerhalb der Kathodenkavität elektrostatisch eingefangen werden (siehe Abbildung 3.1b). Elektronen dringen in den Kathodenfall ein und werden zu Oszillationen innerhalb der Kavität gezwungen. Der dadurch bedingte Energiegewinn der Elektronen erhöht die Anzahl an Anregungs- und Ionisierungsereignissen, was zu einer signifikanten Zunahme der Stromdichte führt [Kol95]. Speziell beim Eintreten des Hohlkathoden- oder Pendeleffekts übertrifft das radiale elektrische Feld innerhalb der Kathode das axiale Feld zwischen Anode und Kathode.

Bedingt durch die Oszillationen zeichnen sich Hohlkathodenentladungen durch geringere Verluste von Ionen und Elektronen aus. Bei einer konventionellen, planaren Konfiguration gehen im Gegensatz dazu hochenergetische Elektronen an den Wänden samt ihrer Energie verloren. Zudem befinden sich die in einer Hohlkathodengeometrie gebildeten Ionen bedingt durch den Pendeleffekt vermehrt in der Nähe der Kathodenoberfläche, so dass eine verstärkte Sekundärelektronenemission auftritt [Stu67]. Ein weiterer Effekt, der zur Effizienz einer Hohlkathodenentladung beiträgt, ist die nicht-Maxwellsche Energieverteilung der Elektronen. Im Bereich zwischen negativem Glimmlicht und dem Kathodenfall kommt es zu einer Anhäufung hochenergetischer Elektronen [Gil77].

Dieser Hohlkathoden- oder Pendeleffekt tritt jedoch nur unter geeigneten Bedingungen auf und ist auf einen schmalen  $pD$ -Bereich beschränkt. Anstelle des Abstandes von Kathode und Anode ist bei einer Hohlkathode der Durchmesser  $D$  der Kathodenkavität entscheidend. Pendeleffekte treten in Edelgasen im Bereich von einigen Bruchteilen eines Torr-cm bis maximal  $pD = 10$  Torr-cm auf. Zum einen darf die freie Weglänge der Elektronen für inelastische Stöße die Dimensionen der Elektrodengeometrie nicht überschreiten. Eine obere Grenze für den  $pD$ -Bereich ist auch in der einschlägigen Literatur nicht eindeutig definiert, sie hängt jedoch von Elektrodenform und -material, sowie vom Gas ab. [Lod09]

**Abbildung 3.2:** Strom-Spannungscharakteristik einer Hohlkathodenentladung, nach [Sch03b; Lod09]. Der Hohlkathodenmodus bildet sich im Bereich negativer Steigung aus.



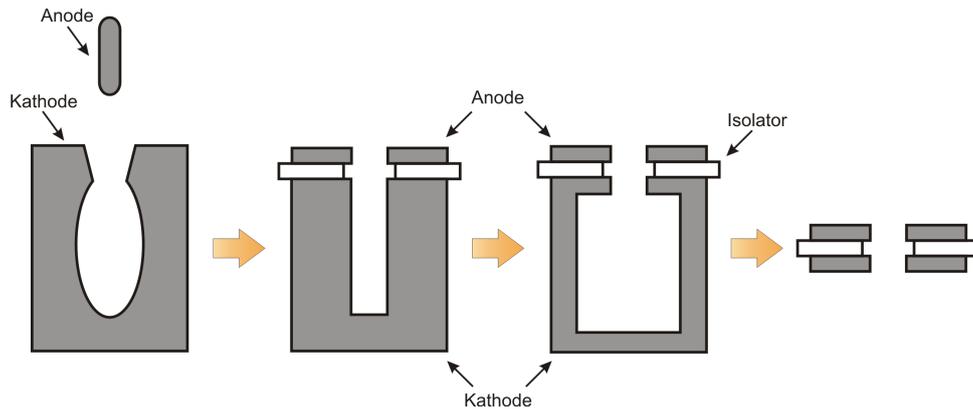
### Strom-Spannungscharakteristik

Das Auftreten des Hohlkathodeneffektes lässt sich anhand der Strom-Spannungscharakteristik identifizieren, siehe Abbildung 3.2. Bei kleinen Strömen liegt eine Entladung im Townsend-Regime vor. Für größere Ströme liegt die Entladung im normalen bzw. anormalen Glimmbereich vor, dabei dehnt sich das Plasma auf die Elektrodenflächen außerhalb der Kavität aus. Der Zwischenbereich ist im Gegensatz zu einer planaren Glimmentladung durch einen Bereich mit negativer Steigung, also einer Abnahme der Spannung mit zunehmender Stromstärke, gekennzeichnet.

In diesem Bereich liegt die Entladung im Hohlkathodenmodus vor, indem sich das negative Glimmlicht innerhalb der Kathodenkavität befindet und die Elektronen eine Pendelbewegung vollführen. Die wachsende Ionisierungsrate der oszillierenden Elektronen innerhalb der Kavität führt zu einer Abnahme der Plasmaspannung, dies wird mit dem Begriff *negative differential resistance* bezeichnet [Tow53]. In diesem Bereich wird die Effizienz der Hohlkathodengeometrie maximal ausgenutzt, wobei Elektronendichten von bis zu  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  in Edelgasen erreicht werden können. Elektronendichten in Glimmentladungen mit konventioneller Elektrodenkonfiguration sind im Vergleich dazu um mindestens eine Größenordnung geringer. [Sch03b; Con00; Lod09]

## 3.2 Die miniaturisierte Hohlkathodenentladung

Hohlkathodenentladungen verhalten sich – abgesehen vom Pendeleffekt – ähnlich zu planaren DC-Entladungen. Sie skalieren gemäß der Ähnlichkeitsgesetze und ihre Zündspannung lässt sich anhand der Paschen-Kurve beschreiben. Betrachtet man speziell den linken Ast der Paschen-Kurve für eine Entladung im Hohlkathodenmodus, so zeigt sich, dass das Minimum leicht zu geringeren Drücken verschoben ist. Das bedeutet, dass im Vergleich zur planaren Konfiguration die benötigten Zündspannungen geringer sind. Auch zur Aufrechterhaltung der Hohlkathodenentladung genügen geringere Spannungen. Betrachtet man den rechten Ast der Paschen-Kurve, so nähert er sich wieder dem einer planaren Glimmentladung an. Bei zunehmendem Druck wird der Pendeleffekt unterdrückt und die Entladung ähnelt mehr und mehr einer Glimmentladung. [Stu67; Eic93; Mar09]



**Abbildung 3.3:** Schematische Querschnittsansicht von Mikrohohlkathodenkonfiguration mit Durchmessern der Kathodenkavität im Submillimeterbereich in ihrer historischen Entwicklung. Links die Anordnung nach A. D. White aus dem Jahr 1959 [Whi59], die weiteren Ansichten zeigen die Entwicklungen seit den 1990er Jahren durch Schoenbach et al. und den planaren Aufbau mit Verzicht auf den Kathodenhinterraum.

Um nun eine Hohlkathodenentladung bei Atmosphärendruck zu betreiben, sind Dimensionen von einigen Hundert Mikrometern erforderlich. Bereits im Jahr 1959 wurde die erste Hohlkathodenentladung mit Abmessungen im Submillimeterbereich von A. D. White vorgestellt [Whi59]. Es handelt es sich um eine klassische Hohlkathode mit einem Kathodenhinterraum und einer Stabanode, wie in Abbildung 3.3, links darstellt. Der Durchmesser der Kathodenkavität beträgt  $200\ \mu\text{m}$ . Diese Entladung kann bei Drücken von einigen 100 mbar betrieben werden und zeigt die charakteristische Beschränkung des negativen Glimmlichts auf das Innere der Kathode.

Der heute gebräuchliche Begriff der *Mikrohohlkathodenentladung* (micro hollow cathode discharge, MHCD) wurde seit den 1990er Jahren besonders durch Schoenbach et. al in zahlreichen Publikationen geprägt [Sch96; Sch97; Sch03b]. Wie in Abbildung 3.3 dargestellt ist, kann die miniaturisierte Hohlkathodengeometrie bis hin zu einem planaren Schichtaufbau vereinfacht werden. Hierbei zeigt sich, dass auf den Kathodenhinterraum verzichtet werden kann und auch die Anodenform von untergeordneter Bedeutung ist, so dass für eine Hohlkathodenkonfiguration lediglich eine parallele Schichtstruktur genügt.

Bei diesem planaren Mehrschichtaufbau der Hohlkathodenentladung (Abbildung 3.3, rechts) bestehen die äußeren Schichten aus einem leitfähigen Elektrodenmaterial und sind durch eine Isolatorschicht getrennt. Zentral in diesem Mehrschichtaufbau befindet sich eine Bohrung, so dass die zylindrische Kathodenform beibehalten wird. Der Durchmesser  $D$  dieser Bohrung liegt im Submillimeterbereich. Diese Mehrschicht-MHCDs können aus einem Mo-Mica-Mo, Cu-Kapton-Cu oder auch Cu-Keramik-Cu System bestehen. Dabei zeigt der Kaptonisolator, ein Polyimid, schnelle Alterungserscheinungen und auch die Metallelektroden unterliegen gemäß dem Autor raschen Zerstorungsprozessen, so dass eine geeignete Materialwahl für eine langzeitstabile MHCD entscheidend ist [Hoh02].

Ein vielversprechendes Anwendungsfeld der miniaturisierten Hohlkathodenentladung ist u.a. die Erzeugung von Excimerstrahlung. Bei Hochdruckentladungen werden Dreikörper-Prozesse bevorzugt, so dass Edelgasexcimere mit charakteristischer Emission im (V)UV-Bereich zwischen 100-300 nm gebildet werden. Die Excimerstrahlung wird vorwiegend für z.B. Polymerisationsprozesse bei (V)UV-Strahlung, photochemische Prozesse, Oberflächenreinigung durch den Abbau organischer Verbindungen sowie Einkeimungsverfahren genutzt [Sch03b]. Ein weiteres Anwendungsfeld ist die Materialbearbeitung. Hierbei werden Mikrohohlkathodenentladungen zur Erzeugung von Nanopartikeln eingesetzt [San04]. Außerdem können Hohlkathodenentladungen als Mikroreaktor für chemische Reaktionen genutzt werden. Dort unterstützen sie die chemische Zersetzung von Kohlenstoffdioxid und Ammoniak durch thermische Prozesse und Elektronenstöße [Hsu05].

### 3.2.1 DC-MHCD: Stand der Technik am ISAS

Im Jahr 2002 wurde am ISAS eine Mikrohohlkathodenentladung (MHCD) für Anwendungen in der chemischen Analytik entwickelt. Aufgrund der Geometrie kann eine effiziente Gasentladung in der Mikrostruktur gezündet werden, die sehr gut für die sensorische Gasanalytik in Kombination mit optischen Detektionsverfahren geeignet ist. Nachfolgend ist ein Überblick über den Herstellungsprozess, sowie über physikalische und analytische Eigenschaften der MHCD aufgeführt. Diese Untersuchungen wurden im Vorfeld der vorliegenden Arbeit durchgeführt. An die dabei gewonnenen Erkenntnisse knüpft die Zielsetzung dieser Arbeit an.

Der Aufbau der analytischen MHCD beruht auf dem Prinzip der planaren Mehrschichtgeometrie, siehe Abbildung 3.3, rechts. Die Isolatorschicht bestand aus einer Keramik und die Elektroden wurden aus Platin hergestellt. Um Ionensputtern vorzubeugen und so eine lange Betriebsdauer zu erzielen, wurden 20 µm starke Pt-Elektroden mittels Dickschichttechnologie aufgebracht. Dabei wurde zunächst eine dünne Schicht aufgedampft und anschließend galvanisch verstärkt. Als Kavität diente eine mittels kurzzeit-gepulster Laserstrahlung gebohrte Öffnung. Es ist anzumerken, dass die Herstellung dieser Pt-MHCD Strukturen aufgrund des Materialaufwandes sowie der beteiligten Prozesse sehr kostenintensiv ist. Zur besseren Unterscheidbarkeit wird diese Struktur gemäß der Materialwahl nachfolgend als Pt-MHCD bezeichnet.

Die vorangegangenen Untersuchungen konzentrierten sich auf die Pt-MHCD mit Gleichspannungsanregung. Eine Bestimmung der plasmaphysikalisch relevanten Größen zeigte, dass es sich um ein nicht-thermisches Plasma handelt. Hierbei befinden sich die Plasmaspezies nicht im thermischen Gleichgewicht, die Gastemperatur ist wesentlich kleiner als die Elektronentemperatur. Zur Charakterisierung der MHCD konnte die Gastemperatur für eine DC-Glimmentladung in Helium bei Atmosphärendruck anhand der Verbreiterungsprofile der Emissions- und Absorptionslinien zu  $T_G = 800$  K bestimmt werden. Für die Elektronendichte konnten maximale Werte von  $n_e = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  gemessen werden [Mic05].

Die analytische Leistungsfähigkeit der DC Pt-MHCD wurde mittels optischer Emissionsspektrometrie sowie Elementmassenspektroskopie gezeigt. Dabei wird ausgenutzt, dass das MHCD-Plasma aufgrund seiner Geometrie über eine hohe Leistungsdichte bei verhältnismäßig geringer Leistungseinkopplung verfügt. Infolgedessen dient das MHCD-Plasma sowohl als Dissoziationsquelle der Analytmoleküle, als auch zur Ionisierung bzw. Anregung der gebildeten Elemente und Radikale. Der Nachweis von halogenierten Kohlenwasserstoffen in einer Heliumumgebung erfolgte mittels optischer Emissionsspektrometrie der Halogene mit Nachweisgrenzen von 20 ppb [Mic02]. Eine weitere Anwendung stellt die Pt-MHCD als Ionierungsquelle für die Elementmassenspektroskopie dar. Dabei diente das Plasma zur Dissoziation und Ionisierung von halogenierten Molekülen, die im Anschluss massenspektrometrisch detektiert wurden. Dabei konnten Nachweisgrenzen von Cl, F, Br und I im Bereich von pg/s erzielt werden. Die Pt-MHCD zeichnet sich dabei durch eine einfache Einkopplung an das Massenspektrometer aus [Mic04].

#### 3.2.2 Zielsetzung dieser Arbeit

Die dieser Arbeit vorangegangenen Untersuchungen zeigen das vielversprechende Potential der MHCD-Konfiguration als Detektor für analytische Anwendungen der spektroskopischen Gasanalytik. Dabei eignet sich das Mikroplasma aufgrund seiner Dimensionen hervorragend zur Integration in miniaturisierten Analysegeräten, den sogenannten  $\mu$ TAS (micro total analysis system, [Man90]). Hierbei handelt es sich um Mikrochips, auf denen die komplette Funktionalität konventioneller, makroskopischer Laborprozesse auf nur einigen wenigen Quadratzentimetern enthalten ist. Das Mikroplasma dient vornehmlich als Detektionseinheit für die element-selektive Emissionsspektrometrie. Hierbei ist herauszuheben, dass einige essentielle Anforderungen an das MHCD-Plasma noch nicht realisiert wurden. Dazu zählt eine lange Standzeit bzw. Betriebsdauer, die u.a. darauf beruht, dass die Mikroplasmastruktur durch lokale Erhitzung oder Ionensputtern keiner Zerstörung unterworfen ist. Des Weiteren ist eine kostengünstige Herstellung der Mikrostrukturen erstrebenswert, so dass eine parallele Produktion der Chips in wenigen Prozessschritten erfolgen kann.

An diese bestehenden Herausforderungen wird im Rahmen der vorliegenden Forschungsarbeit angeknüpft. Zunächst wird eine Mikrohohlkathodenentladung mit einer neuen Materialwahl und Fertigung vorgestellt (Kapitel 4). Es wird gezeigt, dass durch eine effiziente, hochfrequente Plasmaanregung die Elektrodenzerstäubung durch Ionensputtern reduziert werden kann; gleichzeitig bleibt die hervorragende analytische Sensitivität der MHCD erhalten.

Im Anschluss wird ein neues, weiterentwickeltes Konzept der Mikrohohlkathodenentladung vorgestellt, die dielektrisch behinderte DB-MHCD (Kapitel 5). In diesem Fall wird eine Zerstäubung der Elektroden inhärent durch die Entladungskonfiguration unterbunden. Aufgrund des charakteristischen Zündverhaltens der DB-MHCD bildet diese Plasmaquelle eine äußerst robuste und stabile Entladung aus. Eine Evaluierung der analytischen Leistungsfähigkeit der DB-MHCD zeigt ebenfalls hervorragende Ergebnisse für die element-selektive optische Emissionsspektroskopie in Kombination mit gaschromatographischen Trennverfahren, siehe Kapitel 9.

Zusammenfassend zeigt diese Forschungsarbeit einen interdisziplinären Ansatz zur Entwicklung, Charakterisierung und analytischen Anwendung der Mikrohohlkathodenentladung. Bezüglich der Entwicklung des Mikroplasmadesigns und der Fabrikationsprozesse der (DB-)MHCD wird auf mikrotechnologische Verfahren zurückgegriffen. Für die Anwendungsgebiete des Mikroplasmas ist zudem die Sicht der chemischen bzw. instrumentellen Analytik notwendig. Eine Betrachtung der zugrundeliegenden (plasma-)physikalischen Mechanismen während des Plasmabetriebs und das Design eines eigens auf diese Konfiguration abgestimmten Hochspannungsgenerators ermöglichen speziell für die DB-MHCD erst eine analytische Anwendung in der optischen Emissionsspektrometrie. Besonders die physikalischen Mechanismen des Entladungsprozesses sind nicht nur für die DB-MHCD von großer Bedeutung. Wie im Kapitel 8 gezeigt wird, offenbaren sie zusätzlich vielversprechendes Optimierungspotential für weitere Plasmaquellen mit Anwendungsschwerpunkten in der Detektion molekularer Spezies.



## **Teil I**

### **Die direkte Mikrohohlkathodenentladung**



## Kapitel 4

### Direkte Mikrohohlkathodenentladung

#### – von DC zu RF<sup>1</sup>

Im Rahmen dieses Kapitels wird eine miniaturisierte Plasmaentladung für die spektroskopische Gasanalytik für Lab on a Chip-Anwendungen vorgestellt. Dabei handelt es sich um eine direkte Mikrohohlkathodenentladung (MHCD), die die Detektion gasförmiger atomarer Analyten mittels optischer Emissionsspektrometrie erlaubt. Diese Anwendung erfordert eine effiziente Mikroentladung mit einem intensiven und räumlich konzentrierten Plasma, so dass die Geometrie der miniaturisierten Hohlkathodenentladung bestens geeignet ist. Das Mikroplasma zündet in einer Mehrschichtstruktur, bestehend aus zwei durch einen Isolator getrennte Metallelektroden. Eine mittig zentrierte, senkrecht durch die Mehrschichtstruktur verlaufende Öffnungskavität erzeugt die für die Konfiguration charakteristischen, ringförmigen Elektroden und somit die kapazitive Entladungsgeometrie. Der Begriff direkte MHCD bezieht sich auf den direkten Kontakt zwischen Plasma und Elektrodenmaterial. Ein schematischer Überblick über die MHCD-Mikroplasmastruktur und über den für die Plasmaerzeugung relevanten Bereich der Öffnungskavität ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Die Mikroplasmastruktur erfüllt die Anforderungen, die sich direkt aus einer potentiellen Integration in  $\mu$ TAS-Geräte ergeben: Die mikrotechnologische Fabrikation der MHCD-Struktur wird mit Hinsicht auf die benötigten Prozessschritte und Materialien sowohl einfach und zeitsparend als auch kostengünstig gestaltet. Zudem bietet die MHCD eine sehr gute analytische Sensibilität. Der Herstellungsprozess, der in Kapitel 4.1 vorgestellt ist, beschreibt die Weiterentwicklung der neuen MHCD in Bezug auf ihren Vorgänger, die Pt-MHCD. Die zuvor verwendeten Dickschicht-Platin-Elektroden werden durch nur 2  $\mu$ m dünne Kupferelektroden ersetzt. Dies bietet zum einen den Vorteil eines vereinfachten Herstellungsprozesses, da statt eines Aufdampf- und Galvanisierungsprozesses die Kupferelektroden in lediglich einem Herstellungsprozess fabriziert werden können. Zum anderen wird der Materialaufwand erheblich gesenkt.

Eine Einschränkung vieler direkter Mikroplasmaquellen ist der Elektrodenverschleiß durch Ionen-sputtern und folglich eine limitierte Betriebsdauer der Mikroplasmastruktur. Diesbezüglich wird in

---

<sup>1</sup>Auszüge dieses Kapitels sind publiziert in:

C. Meyer, R. Heming, E.L. Gurevich, U. Marggraf, M. Okruss, S. Florek und J. Franzke, *Radiofrequency driven and low cost fabricated microhollow cathode discharge for gaseous atomic emission spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., 2011, 26, 505-510.

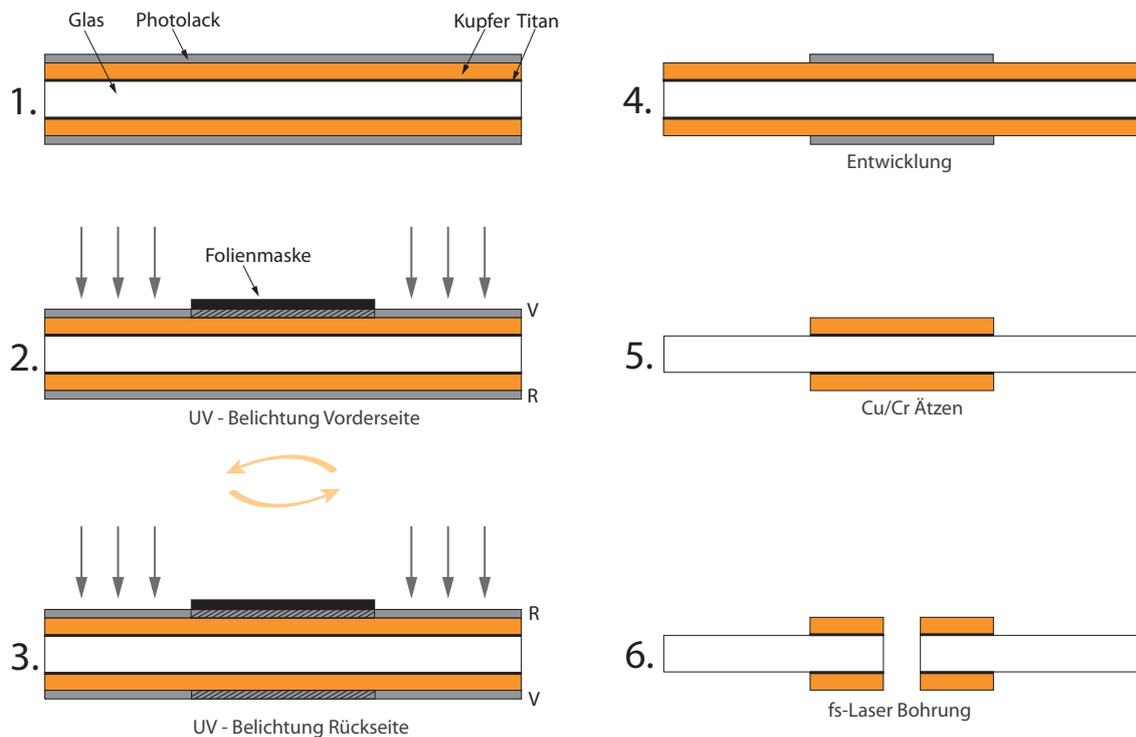


**Abbildung 4.1:** a) Schematische Übersichtsansicht der direkten MHCD-Struktur. b) Schnittansicht der für das Mikroplasma relevanten Region; In der Öffnungskavität senkrecht durch die Schichtstruktur breitet sich das Mikroplasma mit direktem Kontakt zu den Elektroden aus. Ansicht der Öffnung und Schichtdicken nicht maßstabsgetreu.

den Kapiteln 4.2 und 4.3 eine Umgehung dieses Problems vorgestellt. Durch die Integration eines eigens auf die Cu-MHCD-Geometrie angepassten Hochfrequenzgenerators kann das Ionensputtern signifikant reduziert werden. Zusätzlich handelt es sich bei diesem Hochfrequenzgenerator um ein speziell auf  $\mu\text{TAS}$ -Systeme abgestimmtes Gerät. Er besitzt eine äußerst kompakte Form und lässt sich in Hinblick auf portable Analysesysteme lediglich mit einer Batterie betreiben. Abschließend wird in Kapitel 4.4 die analytische Sensitivität der direkten Cu-MHCD mit der innovativen Hochfrequenzanregung exemplarisch für Chloranalyten in einer Heliumumgebung quantifiziert.

### 4.1 Herstellungsprozess

In diesem Kapitel wird der Herstellungsprozess der direkten Cu-MHCD Strukturen erläutert. Es handelt sich dabei um eine Mehrschichtstruktur, bestehend aus einer Isolatorschicht aus Glas und Metallelektroden aus Kupfer. Das Design zur Strukturierung der Metallelektroden wird in einem photolithographischen Prozess auf das Mehrschichtsubstrat übertragen. Die Elektroden für die MHCD besitzen eine quadratische Grundfläche mit  $4 \times 4 \text{ mm}$  und seitliche Flächen für die Kontaktierung der Elektrode. Diese Kontaktierungsflächen sind auf den vorder- und rückseitigen Elektroden entgegengesetzt angeordnet. Das Design wird mit dem Programm AutoCAD der Firma Autodesk erstellt und auf eine Folienmaske übertragen. Für die geeignete Materialwahl ist eine Betrachtung der in der DC-MHCD vorliegenden Temperaturen erforderlich. Dafür bietet die Abschätzung der Gastemperatur in [Mic05] einen Anhaltspunkt. Demnach beträgt für eine He Pt-MHCD die Temperatur der Gasatome ungefähr  $800 \text{ K}$ . Die Kathoden unterliegen demnach einer Aufheizung durch das Plasma. Durch Referenz [Bel08] wurde die Kathodentemperatur für eine He-Mikroentladung bei Atmosphärendruck experimentell zu  $400 \text{ K}$  bestimmt, dies dient für die Materialauswahl als Richtwert.



**Abbildung 4.2:** Prozessübersicht für die Herstellung der direkten MHCD mit einer detaillierten Erläuterung im unten aufgeführten Text.

Infolgedessen wird als isolierendes Substratmaterial Glas mit einer hohen Glasübergangstemperatur gewählt. Hierbei handelt es sich um das Glas D263M mit einem Schmelzpunkt von  $736^{\circ}\text{C}$ . Das Substratmaterial wird als handelsübliche Deckgläser mit einer Stärke von  $150\ \mu\text{m}$  und einer Größe von  $24 \times 60\ \text{mm}$  über die Firma Menzel (Gerhard Menzel GmbH, Deutschland) bezogen<sup>2</sup>. Als Elektrodenmaterial wird Kupfer gewählt. Kupfer zeichnet sich im Gegensatz zu anderen Metallen durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit von  $240 - 400\ \text{W m}^{-1}\ \text{K}^{-1}$  aus [Bar08], so dass die durch das Plasma entstandene Wärme bestmöglich an den quadratischen Elektrodenflächen abgeführt wird. Die gewählten Materialien genügen zum einen den seitens des Plasma vorgegebenen Anforderungen, auf der anderen Seite ist durch diese Materialwahl eine kostengünstige Herstellung der Mikrostruktur, beispielsweise für zukünftige Lab on a Chip-Anwendungen, gewährleistet. Die in Abbildung 4.2 aufgeführten Prozessschritte werden nachfolgend erläutert.

### Vorbereitung des Substrats, Schritt 1

Die Elektroden der MHCD bestehen jeweils aus einer  $50\ \text{nm}$  dünnen Schicht Titan, auf die eine  $2\ \mu\text{m}$  dünne Schicht Kupfer abgeschieden wird. Ti dient als Haftschicht, um eine ausreichende Haftung und Stabilität der Kupferelektrode zu gewährleisten. Die Abscheidung beider Schichten erfolgt in einem Sputterprozess. Zur photolithographischen Strukturierung der Elektroden wird ein lichtempfindlicher Photoresist verwendet. Dazu wird auf beide Seiten des Substrats der Positivresist

<sup>2</sup>Produktinformationen: [http://www.menzel.de/fileadmin/Templates/Menzel/pdf/de/Produktinfo\\_Deckglas\\_deutsch.pdf](http://www.menzel.de/fileadmin/Templates/Menzel/pdf/de/Produktinfo_Deckglas_deutsch.pdf)

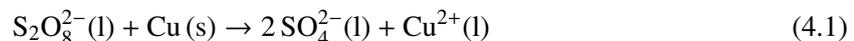
ARU 4040 der Firma Allresist GmbH in einem Spincoating-Prozess mit einer Dicke von 1 µm aufgebracht.

##### **Strukturierung der Elektroden im Belichtungsprozess, Schritt 2/3**

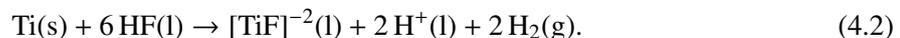
Die Belichtung des Photoresists erfolgt durch die strukturierte Folienmaske hindurch. Für den Belichtungsprozess wird der Belichter und Mask Aligner MA6 (Suess MicroTec AG, Deutschland) verwendet. Der Photoresist wird für eine Zeit von 5 s mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm und einer Leistungsdichte von 20 mW cm<sup>-2</sup> belichtet. Durch eine gezielte Belichtung mit UV-Licht wird im Photoresist der nicht-maskierten Bereiche eine Depolymerisation hervorgerufen. Mit einer geeigneten Entwicklerlösung können diese belichteten Anteile gelöst und entfernt werden [Völ06]. Der Photoresist stellt für die nachfolgenden Prozesse eine Schutzschicht gegen chemische und physikalische Angriffe, z.B. Ätzen, dar. Nach einer Drehung des Substrates erfolgt die Belichtung der Rückseite mit identischen Prozessparametern.

##### **Resistentwicklung und nasschemisches Ätzen der Elektroden, Schritt 4/5**

Die Entwicklung des Photoresists erfolgt mit dem Entwickler AR 300-26 der Firma Allresist GmbH. Dazu wird das gesamte Substrat vollständig in das Entwicklerbad für 60 s eingetaucht. An den belichteten Stellen ist die Kupferschicht hiernach freigelegt und kann nasschemisch geätzt werden. Hierzu wird Natriumpersulfat (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)-Lösung mit einer Konzentration von 250 g l<sup>-1</sup> genutzt, die das Kupfer gemäß der folgenden Reaktion auflöst: [Köh98]



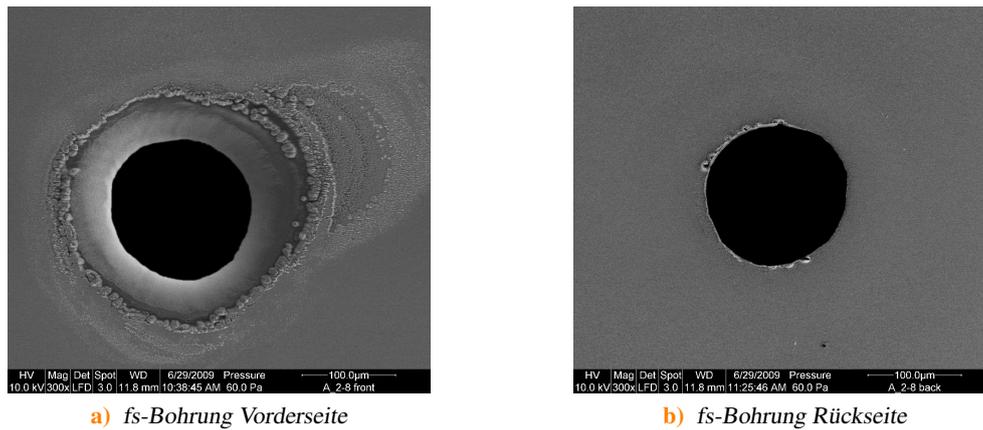
Der Photoresist ist resistent gegenüber diesem Ätzprozess und dient als Maskierung der Kupferelektroden. Der Ätzprozess ist innerhalb von 10 min abgeschlossen und das überschüssige Kupfer ist entfernt. Die noch verbleibende Titan-Haftsicht wird anschließend in einem nasschemischen Ätzprozess mit Flusssäure (HF) entfernt. Das Substrat wird für ca. 3 s in ein 4%iges HF-Bad eingetaucht. Die Strukturierung des Titans erfolgt unter Bildung eines wasserlöslichen Fluorkomplexes gemäß [Köh98]



Bei diesem Ätzprozess dienen sowohl der Photoresist als auch die Kupferschicht als Maskierung. Das Glassubstrat wird kurzzeitig der Flusssäure ausgesetzt, jedoch sind die Ätzraten so gering, dass kein signifikanter Glasabtrag stattfindet.

##### **fs-Laser Bohrung der Öffnungskavität, Schritt 6**

Zur Ausbildung der Hohlkathodenstruktur wird nun im letzten Prozessschritt mithilfe eines Lasers zentral eine Öffnungskavität in die Cu-Glas-Cu Struktur gebohrt. Hierzu wird das Prinzip der



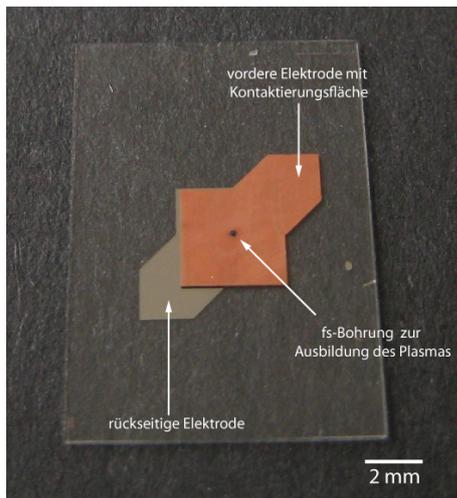
**Abbildung 4.3:** REM-Aufnahmen der mit dem fs-Laser gebohrten Öffnung mit einem Durchmesser von 150 µm durch die Cu-Glas-Cu Struktur. Bedingt durch den Laserstrahl besitzt die Öffnung eine konische Ausprägung mit einem maximalen Durchmesser auf der Vorderseite von 250 µm.

Laserablation genutzt. Es erfolgt ein Materialabtrag an der Oberfläche durch den Beschuss mit kurzzeit-gepulstem Laserlicht. Im Rahmen dieser Arbeit wird dazu ein Femtosekunden-Laser (fs-Laser) verwendet.

Indem die Laserstrahlung auf die Metallflächen der Elektroden fokussiert wird, bildet sich ein Plasma aus, das zu einer Ablation des Materials führt. Während des kurzen Laserpulses von 100 fs wird die Laserenergie durch die Elektronen des Metalls absorbiert<sup>3</sup>. Anschließend wird die Energie an die Gitteratome übertragen, so dass chemische Bindungen aufgebrochen werden und das Material über einen Sublimationsprozess abgetragen wird. Bei fs-Ablationsprozessen kann die Energiediffusion in die Umgebung vernachlässigt werden, so dass die Ablation lediglich auf den bestrahlten Bereich beschränkt ist. Dies führt – speziell im Vergleich zur ns-Ablation – zur Ausbildung äußerst präziser Strukturen, die für die Strukturierung im Mikrometer-Bereich von essentieller Bedeutung sind. [Chi96]

Für die Bearbeitung der Cu-MHCD wird das fs-Laser System Hurricane Ti:Saphir-Laser von Spectra Physics mit einer Pulslänge von 150 fs und einer Wiederholrate von 1000 Hz verwendet. Der fokussierte Strahldurchmesser beträgt 10 µm. Um Öffnungen mit einem Durchmesser von 150 µm zu erzeugen, fährt der fokussierte fs-Laser mittig auf den Elektroden mehrfach eine kreisförmige Spur mit dem gewünschten Durchmesser und einer Geschwindigkeit von 50 µm s<sup>-1</sup> ab. Um vollständig durch das Substrat zu bohren, wird der Laser nach jeder Umrundung um 10 µm vertikal verschoben. Die mittlere Laserleistung wird dabei auf 150 µJ/Puls geregelt. Abbildung 4.3 zeigt die so erzeugten Bohrungen in einer REM-Aufnahme. Bedingt durch die Aufweitung der Strahltaile des fokussierten Lasers besitzt die Kavität eine konische Ausprägung. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die dem Laser zugewandte Elektrodenoberfläche, auf der sich das fs-Laser

<sup>3</sup>Für den Materialabtrag eines Dielektrikums werden zunächst über Multiphotonenabsorption Elektronen durch die Ionisierung der Gitteratome erzeugt.



**Abbildung 4.4:** Vollständig prozessierte MHCD-Struktur auf einem Glassubstrat für den direkten Gleichspannungs- oder Hochfrequenzbetrieb.

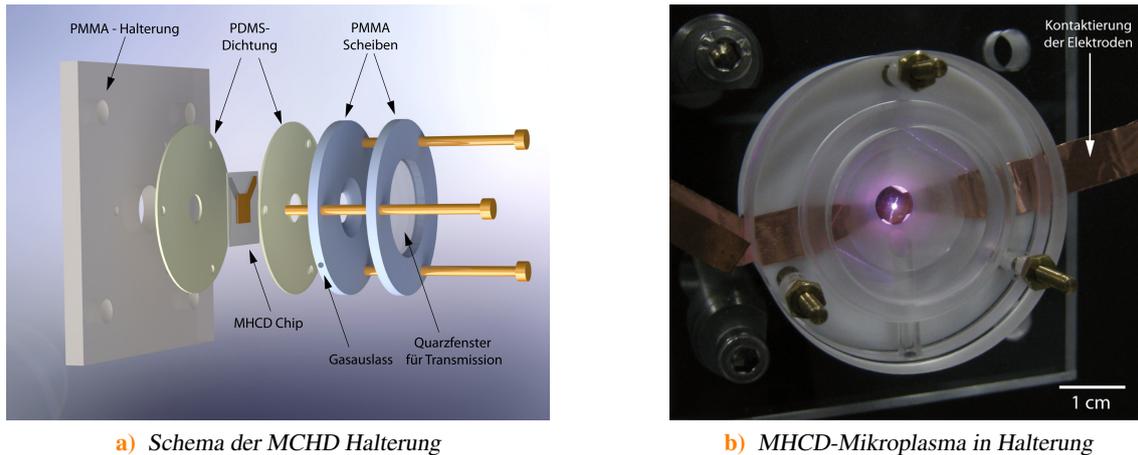
Plasma ausbildet, leicht angeschmolzen ist. Innerhalb der Bohrung lagert sich kein Kupfer ab, so dass die kapazitive Eigenschaft der Mikroplasmastruktur nicht beeinflusst wird.

In Abbildung 4.4 ist abschließend der vollständig prozessierte Cu-MHCD Chip für direkte Entladungen gezeigt. Die Abbildung zeigt die vorderseitige Elektrodenfläche und die Fläche zur Kontaktierung, auf der rückseitigen Elektrode ist die Titanhaftschiicht erkennbar. Aufgrund der Ausrichtung der Elektrodenposition im Belichtungsprozess sind beide Elektroden nicht vollständig deckungsgleich. Die dadurch resultierende geringfügige Änderung in der Kapazität der MHCD-Struktur hat keine Auswirkungen auf den Betrieb des Mikroplasmas. Mittig in der Elektrodenfläche ist die fs-Bohrung zu erkennen. Aufgrund der Plasmaausbildung beim Ablationsprozess sind dunkle, kohlenstoffhaltige Rückstände am Rand der Bohrung zu erkennen.

##### 4.1.1 Halterung

Für die experimentellen Untersuchungen ist es notwendig, die planare MHCD-Struktur in eine geeignete Halterung einzubringen. Die Halterung soll die Edelgasumgebung in der MHCD-Struktur dicht gegenüber der Umgebungsluft abschließen und eine Transmission des emittierten Lichts ermöglichen. Des Weiteren soll sie einen schnellen Austausch der Struktur und eine einfache Kontaktierungsmöglichkeit gewährleisten.

Die dazu verwendete Halterung ist schematisch in Abbildung 4.5a) gezeigt. Die MHCD-Struktur wird zwischen zwei ca. 200  $\mu\text{m}$  dünne PDMS-Scheiben geklemmt. Durch den elastomeren Charakter kann die MHCD samt Kontaktierungen dicht abgeschlossen werden. Davor werden zwei weitere PMMA-Scheiben befestigt. Die vordere PMMA-Scheibe dient zur Halterung eines Quarzfensters. Somit kann das emittierte Licht zur weiteren Analyse axial ausgekoppelt werden. Durch das Quarz ist eine Transmission von 200-2000 nm gewährleistet. Mittels dreier Schrauben wird dieser Aufbau auf einer quadratischen PMMA-Halterung befestigt. Die Gaszufuhr der MHCD-Struktur erfolgt



**Abbildung 4.5:** a) Halterung: Die MCHD-Struktur wird mit zwei  $200\ \mu\text{m}$  dünnen PDMS-Scheiben abgedichtet. Diese dienen zur Halterung des Quarzfenster, die eine Transmission ab  $250\ \text{nm}$  ermöglichen. Der Gasstrom wird durch die mittige Öffnung in der quadratischen PMMA-Platte durch die MCHD-Struktur geleitet, der Auslass befindet sich in der ersten PMMA-Scheibe. b) Ansicht des gezündeten MCHD-Plasmas in Helium in der Halterung.

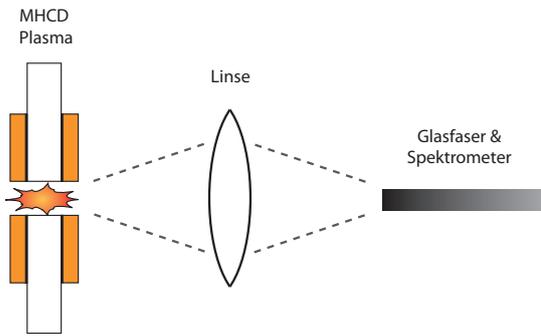
durch die zentrale Öffnung in der quadratischen PMMA-Halterung, für den Gasaustritt befindet sich in der zweiten PMMA-Scheibe ein Auslass mit einem Durchmesser von  $2\ \text{mm}$ .

Es hat sich gezeigt, dass eine einfache und zuverlässige Kontaktierungsmöglichkeit durch eine glatte Kupferfolie mit einem elektrisch leitfähigen Klebstofffilm (Produktnummer 1181, 3m GmbH) hergestellt werden kann. Der Klebstofffilm ermöglicht eine gute Haftung und eine rückstandslose Entfernung der Kupferfolie. In der schematischen Abbildung 4.5a) ist die Kupferfolie der Übersicht halber nicht gezeigt. Abbildung 4.5b) zeigt das direkte MCHD-Plasma in der Halterung. Dabei ist die charakteristische pinke Färbung des Heliumplasmas zu erkennen.

#### 4.1.2 Experimenteller Aufbau

Die Analyse des Plasmas erfolgt mittels optischer Emissionsspektrometrie. Hierdurch können nicht-invasiv qualitative Informationen über das Plasma gewonnen und – nach Erstellung einer Kalibrierungskurve – auch quantitative Aussagen über im Plasma enthaltene Elemente getroffen werden.

Das vom Plasma emittierte Licht wird axial über eine konvexe Quarzlinse (Brennweite  $15\ \text{mm}$ ) auf eine Glasfaser fokussiert, wobei die Abbildung im Maßstab 1:1 erfolgt (siehe Abbildung 4.6). Das Licht wird über die Glasfaser in ein optisches Spektrometer eingekoppelt, in dem eine dispersive Aufspaltung erfolgt. Es werden Glasfasern der Firma OceanOptics mit einem Kerndurchmesser von  $600\ \mu\text{m}$  verwendet. Abhängig vom relevanten Wellenlängenbereich wird eine Glasfaser für den UV/VIS oder VIS/IR-Bereich eingesetzt. Für den sichtbaren Bereich wird das Spektrum mit einem handelsüblichen OceanOptics Miniaturspektrometer (USB4000,  $250\text{-}850\ \text{nm}$ ) mit einer optischen



**Abbildung 4.6:** Schematische Ansicht des optischen Aufbaus zur spektrometrischen Detektion der Plasmaemission.

Auflösung von 1 nm genutzt. Um hochauflösend im NIR-Bereich zu arbeiten, wird ein am ISAS entwickeltes Echelle-Spektrometer [Mic07b] verwendet. Es ist für einen Wellenlängenbereich zwischen 650-1000 nm optimiert und besitzt eine optische Auflösung von 0,03-0,05 nm.

Für analytische Messungen von Halogenen im NIR-Bereich wird vorwiegend das hochauflösende Echelle-Spektrometer eingesetzt. Um eine Kalibrationskurve für eine quantitative Betrachtung der analytischen Performance des Mikroplasmas zu erstellen, werden Gasmischungen mit unterschiedlichem Analytanteil untersucht. Hierzu ist es notwendig, eine Ausgangsmischung mit Helium und dem entsprechenden Analyten in einem definierten Verhältnis im unteren ppm-Bereich herzustellen. Die Herstellung der Ausgangsmischung wird im folgenden erläutert. Zunächst wird eine Gasflasche mit einem Volumen  $V_H$  evakuiert. Ein definiertes Volumen des Analytgases  $V_A$  wird über ein Septum in die evakuierte Gasflasche injiziert. Anschließend wird die Gasflasche mit dem entsprechenden Plasmagas bis zu einem definierten Enddruck  $p_H$  gefüllt. Es werden Gase der Reinheit 5.0 verwendet. Das stoffmengenbezogene Mischungsverhältnis  $x$  aus Analyt und Plasmagas errechnet sich für kleine Analytkonzentrationen gemäß

$$x = \frac{V_A p_A}{V_H p_H}. \quad (4.3)$$

Hierbei beträgt der Druck des injizierten Analytgases  $p_A = 1$  bar. Diese Ausgangsmischung im unteren ppm-Bereich kann nun mittels Flussreglern mit dem Plasmagas weiter verdünnt werden, um Analytkonzentrationen im ppb-Bereich zu erhalten. Über eine Messung der optischen Emission des Analytelements kann auf diese Weise die Nachweisgrenze, also die analytische Sensitivität des Mikroplasmas bestimmt werden.

## 4.2 Betriebsarten der MHCD: DC und RF

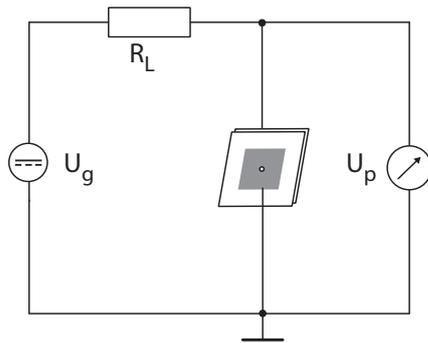
Das Plasma der direkten MHCD kann mit unterschiedlichen Anregungsspannungen, d.h. mit Gleichspannung oder Wechselspannung, betrieben werden. Durch die Autoren Miclea et al. wurde eine begrenzte Lebensdauer der MHCD im DC-Betrieb beobachtet. Da dies vornehmlich auf Sputtereffekte durch ein konstantes elektrisches Feld zurückzuführen ist, wird im Rahmen dieser Arbeit die Anregung des Plasmas im MHz-Bereich anhand der direkten Cu-MHCD Strukturen evaluiert. An dieser Stelle erfolgt zunächst eine Beschreibung der experimentellen Aufbauten des DC- bzw. RF-Betriebs sowie eine Charakterisierung beider Entladungsmechanismen.

### 4.2.1 Gleichspannungsbetrieb – DC-MHCD

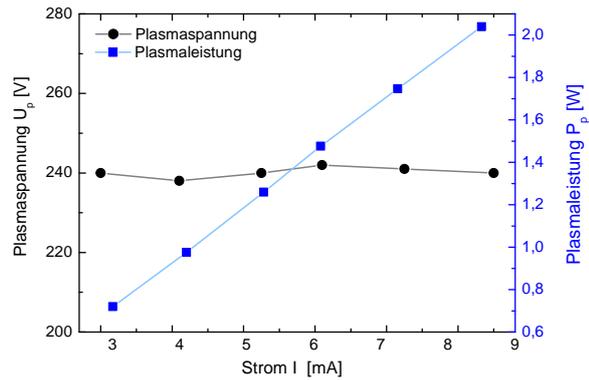
Im Gleichspannungsbetrieb wird in der MHCD eine Glimmentladung erzeugt. Diese zeichnet sich durch ein intensives Plasma aus, wobei Stromstärken im charakteristischen Bereich von einigen mA liegen. Dieser Entladungstyp wird im folgenden als DC-MHCD bezeichnet.

Abbildung 4.7a) zeigt den experimentellen Aufbau der MHCD im DC-Betrieb. Zum Betrieb wird ein Hochspannungsgenerator (Knürr-Heinzinger PNC 1500) genutzt, der Spannungen bis zu 1,5 kV und Ströme bis zu 40 mA bereitstellt. Die Spannung  $U_p$ , die über dem Plasma abfällt, wird über einen Hochspannungstastkopf (Tektronix, P6015 1000:1) gemessen und mit einem Oszilloskop (Tektronix, TDS 3014) visualisiert. Zur Strombegrenzung des Plasmas wird ein Lastwiderstand  $R_L = 100 \text{ k}\Omega$  in Reihe mit der MHCD-Struktur geschaltet. Da in Plasmaentladungen die Größenordnung des Entladungsstroms gemäß der Strom-Spannungs-Kennlinie (siehe Abbildung 2.4) den Entladungstyp bestimmt, kann über die Wahl des Lastwiderstandes die Art der Entladung, die sich nach dem Durchbruch ausbildet, gesteuert werden. Bei dem hier gewählten Widerstand wird eine Glimmentladung in der MHCD erzeugt.

Das DC-MHCD Plasma zündet in einer Heliumumgebung bei einer angelegten Spannung von  $U_g = 700 \text{ V}$ , zur Aufrechterhaltung des Plasmas sind 400 - 1000 V erforderlich. Dabei fließt ein Strom von 3 - 9 mA. Das Heliumgas wird mit einem Fluss von  $100 \text{ ml min}^{-1}$  durch die MHCD-Struktur geleitet und es herrscht näherungsweise Atmosphärendruck in der Mikroentladung. Bei dem DC-MHCD Plasma handelt es sich um ein Mikroplasma im Modus einer normalen Glimmentladung. Dies ist erkennbar an einem intensiven Leuchten, das sich an der Kathodenseite ausbreitet und als negatives Glimmlicht identifiziert werden kann. An der Anode hingegen bildet sich ein schwächeres Leuchten, welches der positiven Säule entspricht. Der Strom im unteren mA-Bereich ist nach Abbildung 2.4 ein Indiz für eine Glimmentladung. Zudem lässt sich das Plasma über die Plasmaspannung  $U_p$  charakterisieren. In Abbildung 4.7b) ist diese in Abhängigkeit des Plasmastroms aufgetragen, wobei eine Stromerhöhung durch eine Erhöhung der Gesamtspannung  $U_g$  erzielt wird. Dabei zeigt sich, dass  $U_p$  mit zunehmendem Strom nahezu konstant bleibt. Gemäß der UI-Kennlinie befindet sich das Mikroplasma im normalen Modus der Glimmentladung. In diesem Bereich nimmt zwar die Stromstärke zu, jedoch bleibt die Stromdichte an der Kathode kon-



a) Elektrisches Schaltbild



b) Glimmentladungsbereich

**Abbildung 4.7:** DC-Betrieb der MHCD. a) Elektrisches Schaltbild mit DC-Hochspannungsquelle  $U_g$ , Lastwiderstand  $R_L = 100 \text{ k}\Omega$ , die Messung der Plasmaspannung erfolgt via  $U_p$ . b) Plasmaspannung  $U_p$  und Plasmaleistung  $P_p$  in Abhängigkeit des Stroms  $I$ . Zwischen 3-9 mA befindet sich das Mikroplasma im Modus der normalen Glimmentladung. Aufgrund der Hohlkathodengeometrie bildet sich trotz der niedrigen Leistungseinkopplung von 0,8-2,0 W ein intensives Mikroplasma in der MHCD-Struktur aus.

stant. Die Elektrodenfläche, die von der Entladung bedeckt wird, vergrößert sich mit zunehmender Stromstärke [Rai91]. Bei der DC-MHCD kann dies durch eine Ausdehnung des Mikroplasmas mit zunehmender Stromstärke auf die Elektrodenflächen beobachtet werden.

Die in das Plasma eingekoppelte Plasmaleistung  $P_p$  lässt sich abschätzen über

$$P_p = U_p \cdot I \quad (4.4)$$

und liegt für die hier untersuchte Mikroplasmakonfiguration zwischen 0,8-2,0 W. Diese Leistungsaufnahme des Mikroplasmas ist gering, besonders im Vergleich zu analytischen Plasmen im Mikrowellenbereich. Hierbei sind Plasmaleistungen um mindestens eine Größenordnung höher [Bil00; Kad11]. Bei der MHCD ist keine externe Kühlung notwendig, der Heliumstrom und die flächigen Kupferelektroden genügen zum Abtransport der im Plasma entstandenen Wärme. Besonders unter dem Aspekt der Miniaturisierung und des angestrebten Einsatzes im Lab on a Chip-Bereich ist dies von Vorteil. Bedingt durch die Hohlkathodengeometrie bildet sich trotz der geringen Leistungseinkopplung ein sehr intensives Plasma aus, welches breite Einsatzmöglichkeiten in der optischen Emissionsspektrometrie besitzt.

Im anschließenden Abschnitt wird mit Bezug auf Fachliteratur diskutiert, warum in der direkten DC-MHCD kein Hohlkathodeneffekt entsteht, sondern eine Glimmentladung zündet. Der charakteristische Hohlkathodeneffekt, der durch eine Pendelbewegung der Elektronen zustande kommt, kennzeichnet sich durch eine UI-Kennlinie mit negativer Steigung und eine ausschließlich auf die Öffnung beschränkte Plasmaemission. Dieser Modus wird in der DC-MHCD nicht ausgebildet. In Referenz [Sch97] erfolgt eine Betrachtung der Existenzgebiete des Hohlkathodenmodus in Mikrohohlkathodenentladungen durch die Autoren Schoenbach et al. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse

können auf die DC-MHCD übertragen werden. Laut den Autoren bildet sich der Pendeleffekt für Geometrien der MHCD mit Öffnungsdurchmessern von  $200\ \mu\text{m}$  nur für Niederdruckumgebungen, d.h. es existiert eine experimentell bestimmte obere Grenze von  $pD < 5\ \text{Torr cm}$ . Die hier vorliegende DC-MHCD wird bei  $pD = 15\ \text{Torr cm}$  betrieben. Es kann demnach gefolgert werden, dass für die vorliegende Konfiguration kein Hohlkathodenmodus erreichbar ist. Gemäß der Theorie könnte dieser Modus lediglich durch eine Absenkung des Betriebsdruckes gebildet werden. Dies erfordert jedoch den Einsatz eines geeigneten Vakuumequipments, dieser Aufwand ist jedoch im Kontext der miniaturisierten Entladung für Lab to Probe-Anwendungen nicht zu rechtfertigen.

Auch wenn sich in der DC-MHCD kein Hohlkathodenmodus im plasmaphysikalischen Sinn sondern eine normale Glimmentladung ausbildet, zeigen die nachfolgenden Untersuchungen, dass die Geometrie des Mikroplasmas hervorragend für Anwendungsgebiete in der analytischen Chemie geeignet ist.

#### 4.2.2 Hochfrequenzanregung – RF-MHCD

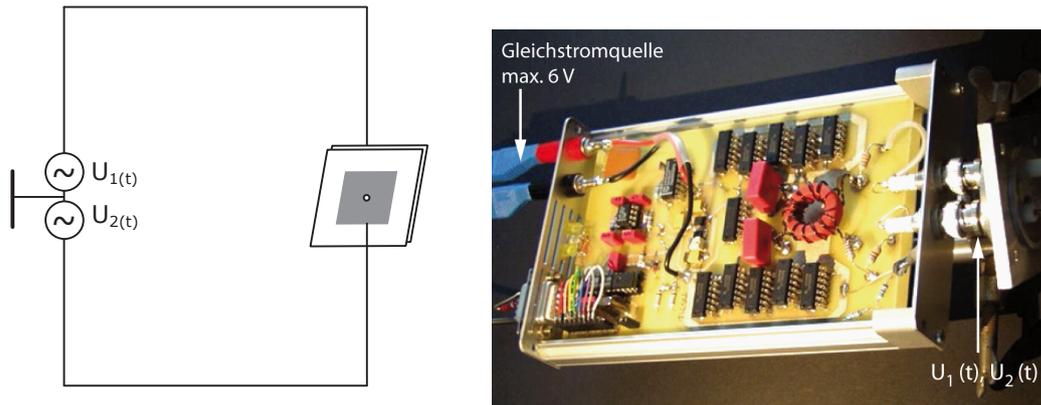
Neben dem DC-Betrieb kann die MHCD mit einer hochfrequenten Wechselspannung im MHz-Bereich betrieben werden. Dazu wurde ein speziell auf die Anforderungen des MHCD-Plasmas abgestimmter Radiofrequenz-Generator (RF) am ISAS entwickelt [Hem09b], dessen Funktionsweise im Folgenden erläutert wird.

Der RF-Generator erzeugt eine eigenfrequente Dauerschwingung. Hierbei bildet die Kapazität der MHCD-Struktur einen Resonanzkreis mit den Induktivitäten des Generators, so dass bei Einstellung der Eigenfrequenz eine maximale Leistungseinkopplung in das Plasma erfolgt. Da die MHCD-Struktur mit der vorder- und rückseitigen Elektrode zwei gleichberechtigte Anschlüsse besitzt, ist ein Betrieb im Gegentakt mit  $U_1(t) = -U_2(t)$  möglich. Somit setzt sich die Gesamtspannung, die zwischen den Elektroden anliegt, zusammen zu

$$U_{\text{ges}} = U_1(t) + U_2(t) = 2U_1(t). \quad (4.5)$$

Der RF-Generator wird über eine Gleichspannung mit  $U_v = 3 - 6\ \text{V}$  und  $I_v \leq 1\ \text{mA}$  versorgt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Versorgungsspannung über eine regelbare Gleichstromquelle bereitgestellt. Es ebenfalls möglich, diese Spannung durch eine Batterie oder einen Akkupack zur Verfügung zu stellen. Der RF-Betrieb bietet demnach eine effiziente und auch portable Lösung für die MHCD, z.B. im Lab to Probe-Konzept. Dies ist mit den anderen, im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Hochspannungsquellen im jetzigen Entwicklungsstand nicht möglich.

Der elektrische Aufbau für den RF-Betrieb der MHCD ist in Abbildung 4.8 gezeigt. Der Generator ist durch die Spannungsversorgung im Gegentakt  $U_1(t)$ ,  $U_2(t)$  dargestellt. Die Bestimmung des Stroms erfolgt mit einer Strommesszange zur induktiven Messung des Stroms. Die Spannung wird über einen Hochspannungstastkopf an einer Seite der Elektrode gegen Masse gemessen; die Gesamtspannung  $U_{\text{ges}}$ , die zwischen den Elektroden anliegt, ist gleich dem Doppelten des



a) Elektrischer Aufbau

b) RF-Generator

**Abbildung 4.8:** RF-Betrieb der MHCD. a) Elektrisches Schaltbild: Der RF-Generator ist durch zwei Spannungsquellen im Gegentakt  $U_1(t)$ ,  $U_2(t)$  gekennzeichnet. Eine Spannungsmessung erfolgt an einem der gleichberechtigten Anschlüsse der MHCD gegen Masse, eine Strommessung erfolgt induktiv über eine Stromzange. b) Foto des RF-Generators, aus [Hem09a].

gemessenen Wertes. Hierbei ist zu beachten, dass durch angeschlossene Messgeräte eine geringe Verschiebung der Eigenfrequenz hervorgerufen wird.

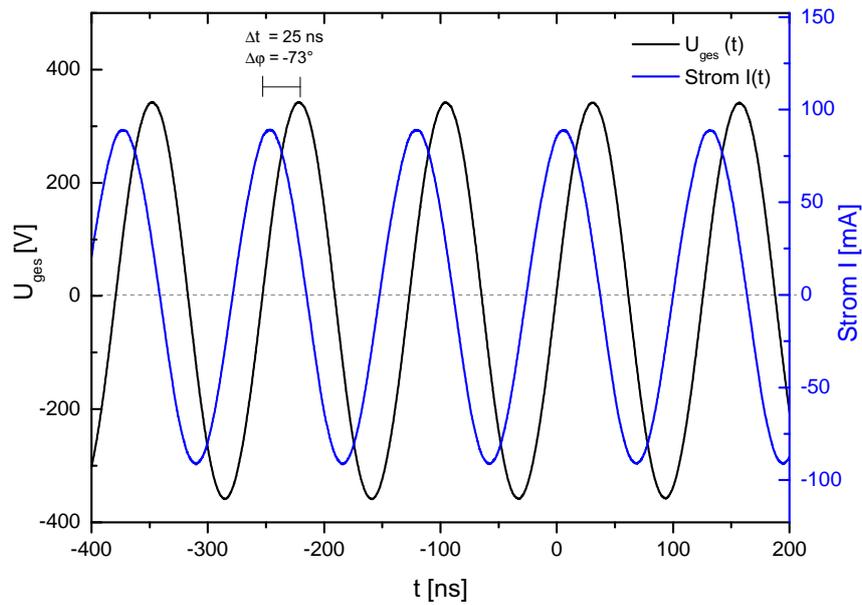
Exemplarisch zeigt Abbildung 4.9 den typischen Strom- und Spannungsverlauf einer RF-MHCD. Der Generator erzeugt eine Gesamtspannung von  $U_{\text{ges}} = 700 \text{ V}_{\text{pp}}$ . Die Resonanzfrequenz für die Cu-Glas-Cu Strukturen liegt bei ca.  $f = 8 \text{ MHz}$ , wobei eine exakte Frequenzabstimmung auf die jeweilige MHCD-Struktur erfolgt. Innerhalb dieser Parameter ist es möglich, eine RF-Entladung in den Edelgasen He oder Ne zu zünden. Für Ar- oder  $\text{N}_2$ -Plasmen werden höhere Spannungen zur Zündung benötigt, so dass diese mit dem hier verwendeten Generator nicht betrieben werden können.

### Leistungsabschätzung

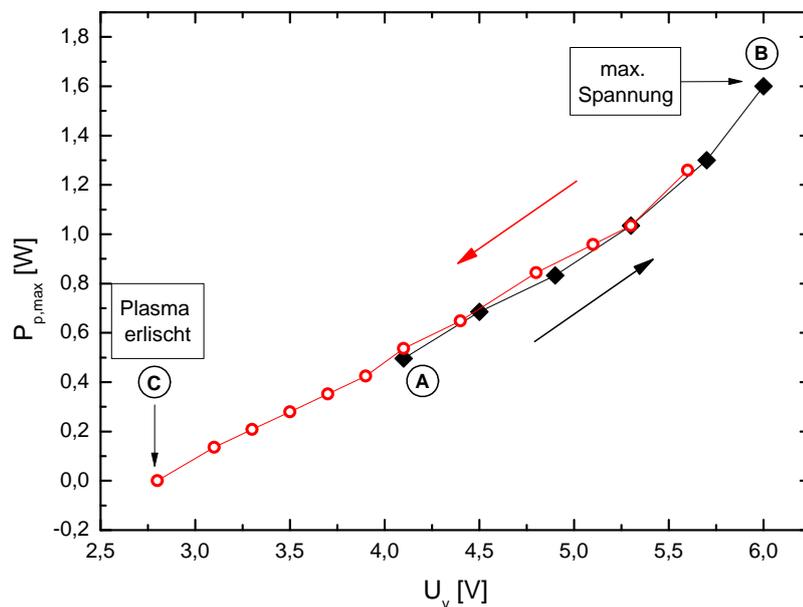
Eine Leistungsabschätzung für den Hochfrequenzbetrieb wurde im Zuge der Entwicklung des RF-Generators vorgestellt [Hem09a]. Die Leistung  $P$ , die in Generator und Plasma eingekoppelt wird, lässt sich über das Produkt von Versorgungsspannung  $U_v$  und -Strom  $I_v$  abschätzen. Die bereitgestellte Leistung wird zum einen in den Generator  $P_{\text{el}}$ , zum anderen ins Plasma  $P_{\text{p}}$  eingekoppelt:

$$P = P_{\text{el}} + P_{\text{p}} \quad (4.6)$$

Für eine Abschätzung beginnt die Aufzeichnung der Leistung bei Werten, bei denen das Plasma zuverlässig zündet (A), siehe Abbildung 4.10. Die Spannung wird schrittweise bis zu ihrem Maximalwert von  $U_v = 6 \text{ V}$  gesteigert (B). Anschließend wird die Versorgungsspannung  $U_v$  reduziert,



**Abbildung 4.9:** Strom-Spannungsverläufe der He RF-MHCD. Die Gesamtspannung  $U_{\text{ges}}$ , die über dem Gasvolumen abfällt, und der Strom  $I$  sind dargestellt. Die Phasenverschiebung kennzeichnet kapazitive sowie ohmsche Anteile des Mikroplasmas. Parameter:  $U_v = 4,8 \text{ V}$ ,  $I_v = 0,46 \text{ A}$ , Gasfluss Helium  $100 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $f = 6,34 \text{ MHz}$ .



**Abbildung 4.10:** Leistungseinkopplung in das He RF-MHCD Plasma in Abhängigkeit von der Versorgungsspannung. (A) Zündung des Plasmas, (B) Maximale Leistung für den RF-Betrieb, (C) Reduktion der Versorgungsspannung bis das Plasma erlischt. Parameter: Gasfluss Helium  $100 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $f = 8,84 \text{ MHz}$ .

bis das Plasma endgültig erlischt (C). Unter der Annahme, dass an diesem Punkt die von der Gleichstromquelle bereitgestellte Leistung vollständig in den Generator und nicht mehr in das Plasma eingekoppelt wird, gilt bei (C)  $P = P_{el} = 0,98 \text{ W}$ . Durch Subtraktion dieses Wertes ergibt sich die in Abbildung 4.10 dargestellte Leistungsabschätzung der RF-MHCD in Abhängigkeit der Versorgungsspannung  $U_v$ . Die ermittelten Leistungen für die RF-MHCD liegen bei max.  $1,6 \text{ W}^4$ . Der Vergleich mit der DC-MHCD (Kapitel 4.2.1) zeigt, dass für beide Anregungsquellen eine vergleichbare Leistung ins Plasma eingekoppelt wird. Der RF-Generator wird von einer Versorgungsspannung bis 6 V betrieben. Für portable Lösungen kann die Versorgung von einer Batterie übernommen werden. Ungeachtet dieser geringen Leistungsaufnahme stellt der RF-Generator eine Anregungsquelle mit hervorragender Effizienz dar. Die optische Effizienz der RF-Anregung in Hinblick auf die Emissionsintensität wird im Anschluss an den nachfolgenden Abschnitt evaluiert.

### Entladungsmodus der RF-MHCD

An dieser Stelle erfolgt eine Betrachtung des vorliegenden Entladungsmodus der RF-MHCD mit der zuvor vorgestellten Anregungsspannung. Die RF-MHCD zählt zu den kapazitiv gekoppelten Radiofrequenz Entladungen (CCRF), für die gemäß Kapitel 2.3.1 die zwei verschiedenen Entladungsmodi  $\alpha$  und  $\gamma$  vorliegen können.

Ein CCRF-Plasma besteht aus einem Volumenanteil (Bulkplasma) sowie den Randschichten (Sheath). Für den  $\alpha$ -Modus wird die Ladungsträgererzeugung hauptsächlich durch Bulkelektronen getragen, sie findet demnach vornehmlich im Bulkplasma und damit außerhalb der Randschichten statt [McK10]. Einen Übergang vom  $\alpha$ - in den  $\gamma$ -Modus wird durch einen Anstieg der Bulkplasmadichte und einer Ausweitung der Ionisierungsprozesse auf Sekundärelektronen hervorgerufen. Die Elektronenerzeugung im  $\gamma$ -Modus wird von Sekundärelektronen sowie Penning-Ionisierung innerhalb der Randschichten dominiert. [Shi04; Liu08; McK10]

Es ist von Interesse, den Entladungsmodus der RF-MHCD entsprechend der etablierten Theorie der CCRF zu charakterisieren. Aufgrund der miniaturisierten Dimensionen können die zuvor erwähnten Konzepte der Entladungsmodi nicht vollständig auf die RF-MHCD übertragen werden. Des Weiteren kann mit dem RF-Generator nur ein geringer Spannungsbereich abgedeckt werden, in dem keine signifikante Veränderung des Plasmamodus beobachtet werden kann. Daher erfolgt an dieser Stelle eine Charakterisierung der RF-MHCD anhand der Phasenverschiebung von Strom und Spannung sowie eine Diskussion des potentiellen Entladungsmodus anhand von Erkenntnissen der wissenschaftlichen Fachliteratur.

Zunächst können die charakteristischen Plasmabestandteile gemäß einer Methode von Rahul et al. anhand der Phasenverschiebung des Stroms und der Spannung zugeordnet werden [Rah05]. Für Atomsphärendruckplasmen mit RF-Anregung zeigen sich gemäß den Autoren in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz Phasenverschiebungen zwischen  $-11^\circ$  und  $-79^\circ$ . Dies weist sowohl auf einen ohmschen als auch einen kapazitiven Anteil hin. Der Widerstandsanteil beschreibt das Bulkplasma,

---

<sup>4</sup>Hierbei ist zu beachten, dass es sich lediglich um eine Abschätzung der maximalen Leistung handelt, Nichtlinearitäten des Generators bei ansteigender Versorgungsspannung werden nicht berücksichtigt.

der kapazitive Anteil kennzeichnet die Plasmarandschichten [Rah05]. Für die RF-MHCD ergibt sich nach Abbildung 4.9 eine Phasenverschiebung von  $\Delta\Phi = -73^\circ$ . Es zeigt sich, dass das RF-MHCD Plasma analog zu einer konventionellen CCRF-Entladung durch Plasmabulk und Randschichten charakterisiert werden kann.

Bezüglich des dominierenden Ionisierungsmechanismus, also des Vorliegens des  $\alpha$ - bzw.  $\gamma$ -Modus, stellen die Forscher um M.G. Kong und F. Iza detaillierte Untersuchungen an RF-Mikroplasmen ( $\mu$ CCRF) vor. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse können tendenziell auf die RF-MHCD übertragen werden und werden im Folgenden zusammengefasst.

Gemäß dieser Untersuchungen besteht in Bezug auf die Entladungsmodi ein deutlicher Unterschied zwischen (Niederdruck-)Entladungen bis in den Millimeter-Bereich und den Mikroentladungen  $\mu$ CCRF mit Dimensionen von rund  $100\ \mu\text{m}$ . Simulationen [Iza08] und experimentelle Untersuchungen [Liu09] deuten darauf hin, dass  $\mu$ CCRF ausschließlich in einem  $\gamma$ -Modus vorliegen. Die Ursache liegt in den miniaturisierten Dimensionen: Mit einer zunehmenden Verkleinerung der Entladungsgeometrien verringert sich das Bulkplasma und die Entladung wird von den Randschichten dominiert [Liu09]. Es folgt, dass die Ionisierungsprozesse hauptsächlich in den Randschichten stattfinden und energiereiche Sekundärelektronen ( $\gamma$ -Elektronen) bei  $\mu$ CCRF einen bedeutenden Anteil der gesamten Elektronenpopulation darstellen [Iza07]. Allerdings unterscheidet sich der  $\gamma$ -Modus einer  $\mu$ CCRF-Entladung von einer konventionellen CCRF-Entladung. Typischerweise zeigt der  $\gamma$ -Modus ein eingeschnürtes Plasma (constricted plasma), jedoch zeigt der  $\gamma$ -Modus der Mikroentladung eine diffuse, gleichmäßige und glimmähnliche Erscheinung [Liu09].

Diese Erkenntnisse sind in Einklang mit den Beobachtungen zur RF-MHCD. Die optische Erscheinung der RF-MHCD ähnelt der Glimmentladung der DC-MHCD, sie besitzt ebenfalls ein diffuses, glimmähnliches Aussehen. Ein Zusammenschnüren des Plasmas, wie für  $\gamma$ -Entladungen typisch, kann nicht beobachtet werden. Für das Vorliegen des  $\gamma$ -Modus ist weiterhin Sekundärelektronenmission entscheidend, d.h. eine Wechselwirkung des Plasmas mit den Elektroden. Mit einem Vorgriff auf Kapitel 4.3 deuten die dort vorgestellten Untersuchungen der Sputtereffekte der Elektroden auf eine Wechselwirkung von Plasma und Elektroden hin. Diese Beobachtungen erlauben im Zusammenhang mit den Erkenntnissen der Fachliteratur den Schluss, dass die RF-MHCD in einem  $\gamma$ -Modus vorliegt, d.h. dass Sekundärelektronen zur Ionisierung beitragen. Das Fehlen der zusammengeschnürten Struktur für die RF-MHCD zeigt zudem, dass der  $\gamma$ -Modus der Mikroentladung in seiner Erscheinung vom konventionellen  $\gamma$ -Modus abweicht.

### 4.2.3 Vergleich der DC- und RF-Emissionspektren

Nachfolgend ist ein Vergleich der Emissionsspektren des DC- und RF-Betriebs der MHCD in He aufgeführt. Für die analytische Anwendung ist die Emissionsintensität beider Anregungsmechanismen entscheidend. Mit der in Tabelle 4.1 aufgeführten Betriebsparameter werden vergleichbare Intensitäten erreicht.

**Tabelle 4.1:** Betriebsparameter und Plasmaleistung für RF- und DC-MHCD.

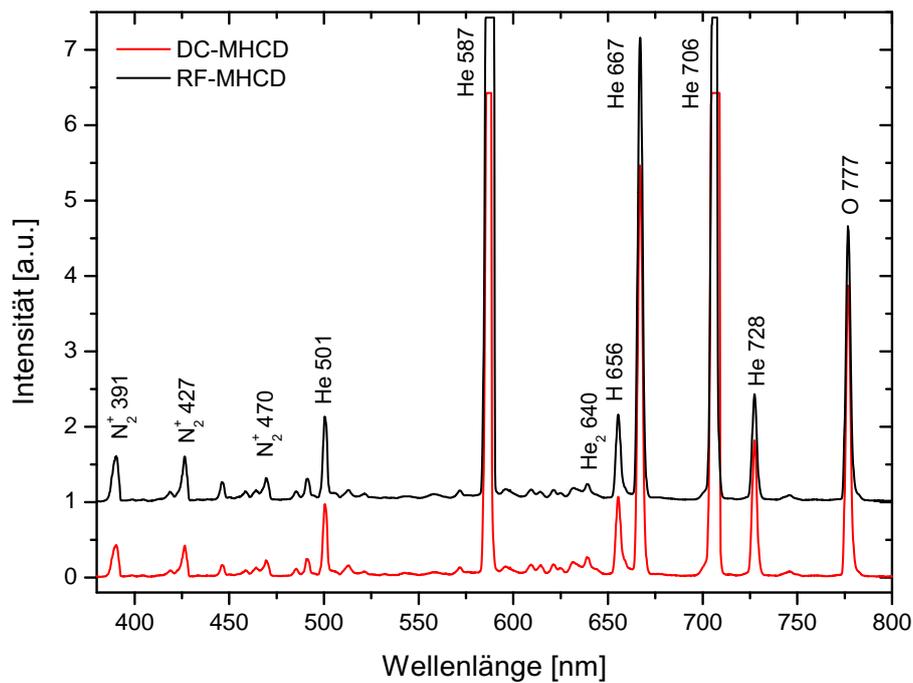
	Betriebsparameter	$P_p$
DC-MHCD	$U_g = 550 \text{ V}$ $U_p = 194 \text{ V}$ $I = 4 \text{ mA}$	0,8 W
RF-MHCD	$U_v = 5,4 \text{ V}$ $I_v = 0,38 \text{ mA}$ $U_{\text{ges}} \approx 800 \text{ V}_{\text{pp}}$	1,1 W

Der Vergleich beider Emissionsspektren in Abbildung 4.11 zeigt identische Spektrallinien in ähnlichen Intensitätsverhältnissen. Charakteristische atomare He-Emissionen befinden sich u.a. bei 501 nm, 587 nm und 728 nm.<sup>5</sup> Die Anregung der atomaren Heliumzustände erfolgt größtenteils über Elektronenstoß mit hochenergetischen Elektronen ( $> 23 \text{ eV}$ ) [Liu09]. Des Weiteren sind Heliumexcimere  $\text{He}_2$  bei 640 nm sichtbar. Dabei handelt es sich um Moleküle, die lediglich im angeregten Zustand bindende Potentialzustände besitzen und bei einem Übergang in den Grundzustand instabil werden. Die Bildung der Excimere erfolgt über angeregte atomare Heliumzustände, beispielsweise gemäß der Reaktion  $\text{He}^*(2^3P) + 2 \text{He}(1^1S) \rightarrow \text{He}_2^* + \text{He}(1^1S)$  [Ura11; Pea50].

Zusätzlich sind Emissionslinien von Verunreinigungen sichtbar. Die Verunreinigung des Plasmagases durch Stickstoff, Sauerstoff und Wasser stammen sowohl aus dem Betriebsgas der Reinheit 5.0 als auch von den Oberflächen der Mikroplasmastruktur. Molekulare Stickstofflinien  $\text{N}_2$  des zweiten positiven Systems ( $\text{C}^3\Pi_u - \text{B}^3\Pi_g$ ) mit Emissionslinien bei 337 nm, 358 nm und 380 nm werden durch das MHCD-Plasma angeregt. Aufgrund des Wellenlängenbereiches des Spektrometers sind diese Spektrallinien in dem gezeigten Spektrum nicht dargestellt. Wesentlich intensiver sind Linien des ionisierten Stickstoffmoleküls des ersten negativen Systems von  $\text{N}_2^+$  vom elektronisch angeregten Niveau  $\text{B}^2\Sigma_u^+$  auf den Grundzustand  $\text{X}^2\Sigma_g^+$  durch Emissionen bei 391 nm, 427 nm und 470 nm vertreten. Die Anregung von  $\text{N}_2^+$  erfolgt durch Penning-Ionisierung von  $\text{He}_m$  gemäß Gleichung (2.12). Des Weiteren ist atomarer Sauerstoff mit prägnanter Emission des Triplettübergangs 3s-3p (777,2, 777,4 und 777,5 nm) und atomarer Wasserstoff mit Emissionen der Balmer-Serie bei  $\text{H}_\alpha$  656 nm detektierbar. Zusammenfassend zeigt der Vergleich der Emissionsspektren, dass die DC- und RF-MHCD identische Spektrallinien aufweisen und sich die Anregungsprozesse für beide Anregungsquellen ähneln.

Nachdem beide Anregungsquellen eine vergleichbare optische Effizienz erzielen, folgt an dieser Stelle eine Betrachtung der eingekoppelten elektrischen Leistung. Die DC-MHCD wird mit einer Gesamtspannung mit den in Tabelle 4.1 aufgeführten Betriebsparametern betrieben. Die Plasmaspannung beträgt für die verwendete MHCD-Struktur  $U_p = 194 \text{ V}$  (vgl. Abbildung 4.7), so dass eine Leistung von  $P_{p,\text{DC}} = 0,8 \text{ W}$  eingekoppelt wird. Für die RF-MHCD liegt eine sinusförmige Plasmaspannung von  $U_{\text{ges}} \approx 800 \text{ V}_{\text{pp}}$  bei einer Frequenz von 8,84 MHz an. Gemäß der Leistungska-

<sup>5</sup>Die Spektrallinien und die beteiligten Niveaus können der Datenbank *Atomic spectral line database*, R.L. Kurucz für atomare Übergänge sowie der Datenbank *NIST Chemistry WebBook* für molekulare Übergänge entnommen werden. Siehe <http://www.pmp.uni-hannover.de/cgi-bin/ssi/test/kurucz/sekur.html>; <http://webbook.nist.gov>



**Abbildung 4.11:** Vergleich der Emissionsspektren der DC- und RF-MHCD in Helium. Die Betriebsspannungen wurden so gewählt, um eine vergleichbare optische Intensität zu erhalten. Basislinie des RF-Spektrums zur besseren Unterscheidbarkeit vertikal verschoben. Parameter: DC  $U_g = 525$  V,  $I = 4$  mA,  $U_p = 194$  V; RF  $U_v = 5,4$  V,  $I_v = 0,38$  mA,  $f = 8,84$  MHz, OceanOptics USB4000, IT 15 ms, Gasfluss He  $100$  ml  $\text{min}^{-1}$ .

libration aus Abbildung 4.10 ergibt sich eine obere Abschätzung der eingekoppelten Leistung zu  $P_{p,RF} = 1,1$  W.

Bei vergleichbarer optischer Emissionsintensität weicht demnach die Leistung der DC-MHCD um 27 % von der RF-MHCD ab. Berücksichtigt man allerdings, dass bei der RF-MHCD eine obere Abschätzung der Leistung durch eine vergleichsweise einfache Methode erfolgt ist, so kann näherungsweise davon ausgegangen werden, dass beide Plasmaquellen, also die DC- und RF-MHCD in Helium, eine identische optische sowie elektrische Effizienz bieten.

### 4.3 Untersuchung der Sputtereffekte

Bei der DC-MHCD ist in vorangegangenen Arbeiten durch Miclea et al. eine Limitierung der Betriebsdauer des MHCD-Plasmas durch Sputtereffekte beobachtet worden [Pen02; Mic04]. Sputtereffekte führen bedingt durch eine konstant auf die Kathode gerichtete Ionenbeschleunigung zu einer Zerstäubung der Elektrode. Um einen Langzeitbetrieb der MHCD zu gewährleisten, wird im Rahmen dieser Arbeit die hochfrequente RF-Anregung genutzt. Im diesem Kapitel werden die Sputtereffekte bei DC- und RF-Anregung untersucht. Im Anschlusskapitel 4.4 wird die analytische Sensitivität der RF-Anregung evaluiert.

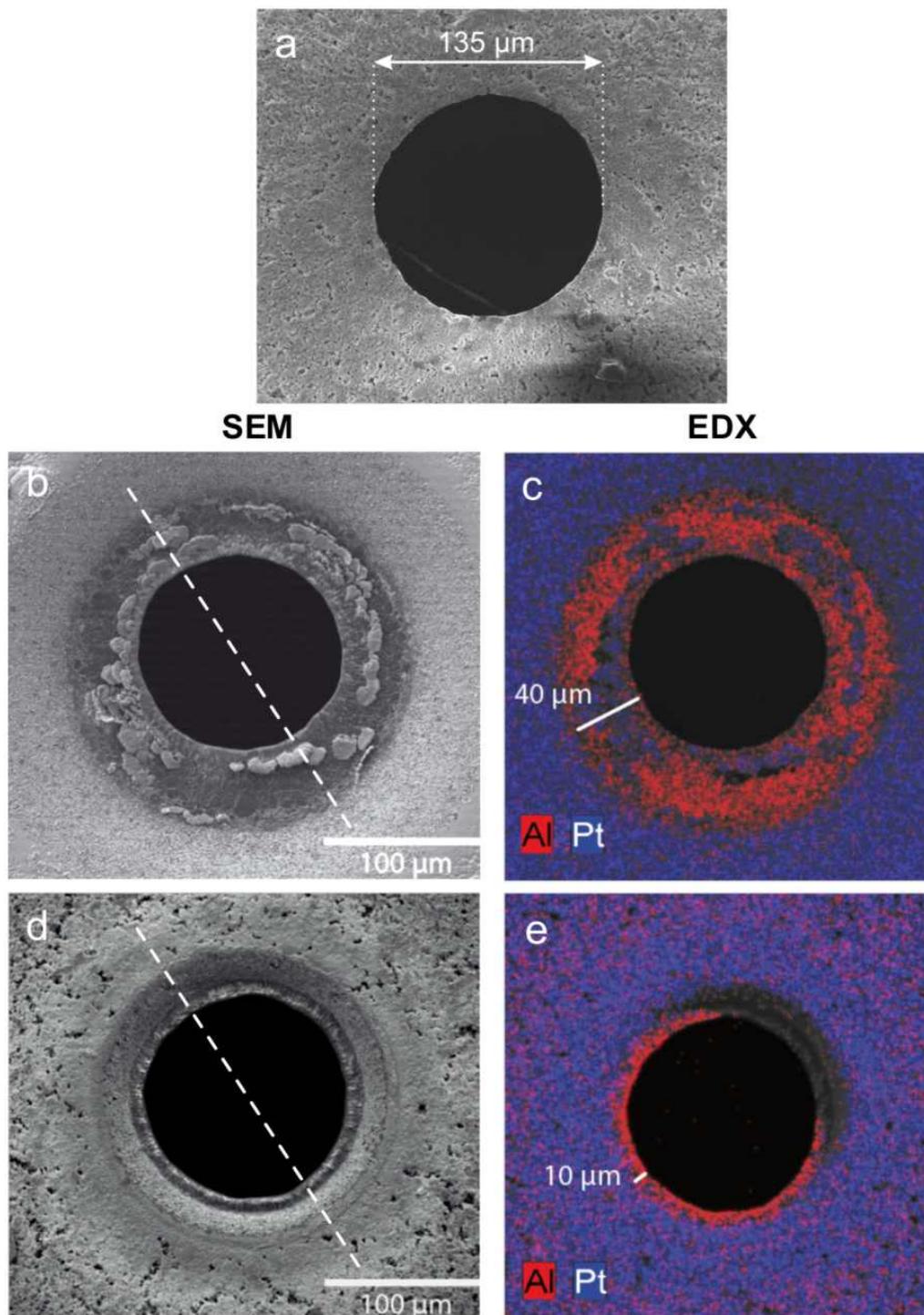
Zur qualitativen Analyse der Auswirkungen der Anregungsart auf das Elektrodenmaterial werden Pt-Keramik-Pt MHCD-Strukturen verwendet. Aufgrund der kommerziellen Herstellung der fs-Bohrung besitzen diese Strukturen exakt definierte, identische Öffnungen, so dass sie für eine nachfolgende Analyse der Sputterprofile hervorragend geeignet sind. Die Pt-Elektroden haben eine Dicke von 20  $\mu\text{m}$  und sind durch einen 380  $\mu\text{m}$  starken Keramikisolator separiert. Zwei identische MHCD-Strukturen werden in eine Halterung eingebaut. Die kleinere Öffnung mit einem Durchmesser von 135  $\mu\text{m}$  ist zum Gasaustritt hin ausgerichtet. Die Elektrodenzerstäubung durch Sputterprozesse wird anhand der Veränderungen der Topographie der Öffnungskavitäten evaluiert. Bei DC-Betrieb dient diese Elektrodenoberfläche als Kathode, bei RF-Betrieb sind beide Elektroden gleichwertig. Für diese Untersuchungen wird ein Heliumstrom von 100  $\text{ml min}^{-1}$  verwendet.

Für analytische Anwendungen der MHCD ist die Emissionsintensität von Bedeutung. Um die Elektrodenzerstäubung mit Hinblick auf die Analytik zu evaluieren, werden die Betriebsspannungen beider Plasmen entsprechend justiert, so dass eine vergleichbare optische Effizienz beider Entladungstypen vorliegt. Es werden folgende Parameter verwendet: Die DC-MHCD wird mit  $U_g = 450 \text{ V}$  und  $I = 1,6 \text{ mA}$  betrieben. Die Gleichspannungsversorgung des RF-Generators beträgt  $U_v = 5,2 \text{ V}$  und  $I_v = 0,5 \text{ mA}$  bei einer Resonanzfrequenz von 6,7 MHz. Die Plasmaleistung des DC-Betriebs beträgt 0,6 W, die Leistung im RF-Betrieb kann, gemäß der in Abschnitt 4.2.2 vorgestellten Methode, zu maximal 1,0 W abgeschätzt werden.

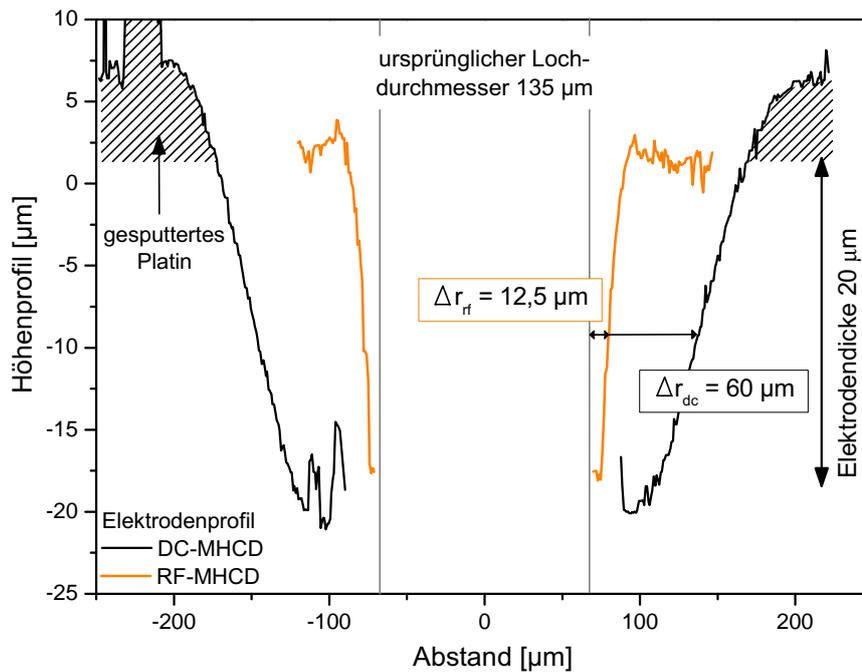
Nach einer kontinuierlichen Betriebsdauer beider Plasmen von 17 h erfolgt eine Beurteilung der Sputtereffekte. Die Evaluierung der Elektrodenoberfläche erfolgt mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Weißlichtinterferometrie. Des Weiteren werden mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Probe getroffen. Es wird speziell zwischen den Atomen Platin und Keramik ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), unterschieden.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Abbildung 4.12 a) zeigt die Elektrode der Mikroplasmastruktur mit einem Öffnungsdurchmesser von 135  $\mu\text{m}$  vor dem Einsatz. Nach 17 h DC-Betriebsdauer zeigt die Elektrode starke Abnutzungserscheinungen, Abbildung 4.12 b) und c). Die REM-Aufnahme zeigt gesputtertes Elektrodenmaterial mit einer Breite von 40  $\mu\text{m}$  konzentrisch um die Bohrung. Dies lässt sich in der EDX-Aufnahme verifizieren. Das Elektrodenmaterial Platin ist hierbei durch die blaue Färbung gekennzeichnet, das Aluminium des freigelegten keramischen Isolatormaterials  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist rot dargestellt. Das Bild zeigt darüber hinaus verbleibende Ablagerungen des Platins mit geringer Höhe auf dem Isolator. Es ist anzunehmen, dass dieses Platin während der 17-stündigen Betriebsdauer des Plasmas noch nicht vollständig entfernt wurde.

Abbildungen 4.12 d) und e) zeigen einen Vergleich der Elektrode nach 17-stündigem RF-Betrieb des Plasmas. Es zeigt sich lediglich eine geringe Menge zerstäubten Platins. Das Isolatormaterial ist lediglich als schmaler, freigelegter Ring mit einer Breite von ca. 10  $\mu\text{m}$  erkennbar. Diese Aufnahmen dokumentieren, dass mit RF-Anregung Sputtereffekte und Elektrodenzerstäubung deutlich geringer ausfallen.



**Abbildung 4.12:** REM und EDX-Aufnahmen zur Visualisierung des Elektrodenabtrags aufgrund von Ionensputtern der Elektrode nahe der fs-Öffnung bei einer Pt-Keramik-Pt Struktur. a) Ungenutzte MHCD-Struktur, b,c) Elektrode nach DC-Betrieb von 17 h, d,e) Elektrode nach RF-Betrieb von 17 h.



**Abbildung 4.13:** Vergleich der Profile der gesputterten Elektroden nach DC- und RF-Betrieb des MHCD-Plasmas. Die Messung der Profile mittels Weißlichtinterferometrie erfolgt entlang der in Abbildung 4.12 b), d) markierten Geraden.

Für eine vollständige Abschätzung muss die gegenüberliegende Elektrode auch berücksichtigt werden. Aufgrund der Strahltaile des fs-Lasers ist die rückseitige Öffnung größer im Durchmesser. Sie bietet jedoch keinen eindeutig begrenzten Durchmesser (vgl. Abbildung 4.3 a), wodurch eine Analyse erschwert wird. Bei der DC-Anregung werden die Auswirkungen des Sputterprozesses an der gegenüberliegenden Elektrode als minimal eingestuft. Es handelt sich hierbei um die Anode, die sich auf positivem Potential befindet. Aufgrund des elektrischen Feldes werden die leichten Elektronen zur Anode beschleunigt, so dass der resultierende Materialabtrag als vernachlässigbar bewertet werden kann. Bei der RF-Anregung ist auf beiden Elektroden Seiten ein gleichmäßig verteilter Sputtereffekt zu erwarten. Allerdings kann keine messbare Veränderung der rückseitigen Elektrode nachgewiesen werden; dies ist auf die undefinierte Geometrie zurückzuführen.

Um eine quantitative Abschätzung der Sputtereffekte beider Anregungsformen zu erhalten, werden die Sputterprofile beider Elektroden mit einem Weißlichtinterferometer vermessen. Die Profile werden zweidimensional entlang der in Abbildung 4.12 b) und d) markierten Geraden aufgezeichnet und sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Im Vergleich zum ursprünglichen Durchmesser der Öffnung von  $135\ \mu\text{m}$  zeigt das Profil der RF-betriebenen Elektrode deutlich geringere Sputtereffekte. Das Platinmaterial der gesamten Elektrodenschicht mit einer Dicke von  $20\ \mu\text{m}$  wurde durch den 17-stündigen RF-Plasmabetrieb ablatiert. Die Messung zeigt mittlere, radiale Aufweitung der Öffnung um  $12,5\ \mu\text{m}$ . Das Profil der DC-betriebenen Elektrode zeigt deutlich stärkere Auswirkungen des Plasmas. Der Platinabtrag führt, bedingt durch den gleichgerichteten Ionenbeschuss, zu einer Aufweitung der Öffnung mit einer Breite von ca.  $40\ \mu\text{m}$  an der Keramikoberfläche bis hin zu  $90\ \mu\text{m}$ .

Zudem sind Rauigkeiten auf der Keramikoberfläche sichtbar, da sich an manchen Stellen noch Platinrückstände befinden. Es kann angenommen werden, dass sich gesputtertes Platin auf den Elektroden niederschlägt, was durch die schraffierten Flächen in Abbildung 4.13 dargestellt wird. Das abgetragene Platinvolumen erlaubt eine quantitative Evaluierung der Elektrodenzerstäubung für DC- und RF-Anregung. Die mittleren Radien betragen  $\Delta r_{dc} = 60 \mu\text{m}$  und  $\Delta r_{rf} = 12,5 \mu\text{m}$ . Das Verhältniss des abgetragenen Elektrodenmaterials bei DC- und RF-Anregung lässt sich mit dem ursprünglichen Radius  $r$  abschätzen zu

$$\frac{r_{dc}^2 - r^2}{r_{rf}^2 - r^2} \approx 6,5. \quad (4.7)$$

Demzufolge wird mit RF-Anregung des MHCD-Plasmas der durch Sputtereffekte bedingte Material/-abtrag um den Faktor 6,5 verringert.

Diese Reduktion der Sputterrate ergibt sich aus der Variation der Spannung im MHz-Bereich. Es ist anzunehmen, dass die schweren He-Ionen nicht in der Lage sind, dem schnellen elektrischen Feld zu folgen. Dies kann über eine Abschätzung der Driftzeit der He-Ionen verifiziert werden. Diese zurückgelegte Strecke  $x$  der Ionen in einer Halbperiode  $T/2$  lässt sich in planarer Näherung wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} x &= \frac{T}{2} \cdot v_i \\ &= \frac{1}{2f} \cdot \mu_i E \\ &= \frac{1}{2f} \cdot \frac{\mu_i p}{p} \cdot \frac{V}{d} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Hierbei ist  $v_i$  die Ionengeschwindigkeit,  $\mu_i$  die Ionenmobilität und  $E$  das elektrische Feld, das sich mittels  $E = V/d$  ausdrücken lässt. Die Ionenmobilität liegt nach [Rai91] in der Größenordnung von  $\mu_i p = 10 \text{ cm}^2 \text{ atm/Vs}$ . Die übrigen Betriebsparameter Spannung  $V$ , Elektrodenabstand  $d$ , Druck  $p$  und Frequenz  $f$  sind bekannt. Dies führt für die hier vorliegenden, experimentellen Bedingungen näherungsweise zu einer Driftstrecke der Heliumionen innerhalb einer Halbperiode von

$$x \approx 100 \mu\text{m} < d = 380 \mu\text{m}. \quad (4.9)$$

Bei RF-Anregung des Plasmas legen Heliumionen lediglich eine Strecke von  $100 \mu\text{m}$  zurück. Dies ist kleiner als die Isolatorstärke  $d$  mit  $380 \mu\text{m}$ . Aus dieser Abschätzung folgt, dass die Ionen nicht in der Lage sind, der hochfrequenten RF-Anregung bei  $5,7 \text{ MHz}$  zu folgen. Dies erklärt die starke Reduktion der Elektrodenzerstäubung durch Ionenbeschuss für die RF-Anregung im Vergleich zur DC-Anregung. Diese Untersuchungen stützen die aus dem Vergleich mit der Fachliteratur gewonnene Vermutung, dass die RF-MHCD in einem  $\gamma$ -Modus vorliegt (siehe Kapitel 4.2.2). Demnach findet auch für die RF-MHCD Sekundärelektronenemission statt, dies bedeutet, dass Elektronen durch Ionen aus den Elektroden gelöst werden. Die Auswirkungen dieses Ionenbeschuss-

ses sind anhand des geringen Sputterprofils zu erkennen. Im Vergleich zur DC-Anregung ist der Ionenbeschuss durch den Hochfrequenzbetrieb allerdings deutlich reduziert.

Das Ionensputtern im Allgemeinen stellt eine, bisher noch nicht betrachtete Einschränkung dar. Für einen Langzeitbetrieb beider MHCD-Plasmen lagert sich, je nach Anregungsmechanismus, mehr oder weniger Elektrodenmaterial auf der Halterung des Mikroplasmas ab. Speziell ist dies auf den Quarzglasfenster zu erkennen. Dies hat keine Auswirkung auf die Dissoziations- und Anregungsprozesse, allerdings verringert sich allmählich die Transmission, so dass die Mikroplasmaquelle in ihrer analytischen Sensitivität nachlässt. Dieser Aspekt wird detailliert in Kapitel 5.3.4 untersucht.

Zusammenfassend zeigt die hier vorgestellte Untersuchung sowohl experimentell als auch über eine Abschätzung der Ionendriftzeit, dass Sputtereffekte durch einen hochfrequenten RF-Betrieb signifikant verringert werden können. Es zeigt sich, dass die Betriebsdauer, die für DC-MHCD durch Elektrodenabtrag limitiert ist, durch Nutzung dieser effektiven, hochfrequenten RF-Anregung im MHz-Bereich um rund einen Faktor 6,5 verlängert werden kann. Die gesamte Betriebsdauer der Cu-Glas RF-MHCD liegt im Bereich von mindestens einigen Tagen.

### 4.4 Nachweisempfindlichkeit der RF-MHCD

Nachdem in den vorherigen Kapiteln die vergleichbare optische sowie elektrische Effizienz der DC-MHCD und der elektrodenschonenden, hochfrequenten RF-MHCD gezeigt wurde, erfolgt nun die Betrachtung der analytischen Sensitivität der RF-MHCD. Diese analytische Anwendung beruht auf der Effizienz dieser Mikrohohlkathodenplasmen. Sie zeichnen sich durch hohe Elektronendichten von  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  und Gastemperaturen von einigen Hundert Kelvin aus [Mic02]. Infolgedessen sind diese Mikroplasmaquellen trotz ihrer miniaturisierten Dimensionen und geringen Leistungsaufnahmen von 1 W äußerst leistungsstark. Sie sind in der Lage, Moleküle zu dissoziieren und Elemente anzuregen und eignen sich daher hervorragend für den Einsatz in der optischen Elementspektrometrie. Zur Verifizierung der analytischen Sensitivität des MHCD-Mikroplasmas wird die optische Emissionsspektroskopie (OES) als bevorzugte Detektionsmethode gewählt.

Die Beurteilung der analytischen Leistungsfähigkeit der MHCD erfolgt über die optische Detektion von elementarem Chlor in Helium anhand einer charakteristischen Spektrallinie des Chlors im nahen Infrarot. Die Empfindlichkeit bzw. Sensitivität des MHCD-Detektors wird über die Nachweisgrenze (LOD, limit of detection) quantifiziert. Darunter versteht man die geringste, noch mithilfe des Mikroplasmas emissionsspektrometrisch detektierbare Analytkonzentration. Die Angabe der Nachweisgrenze erfolgt in relativen (ppm oder ppb) oder in absoluten Einheiten (ng oder pg).

Experimentell wird zur Bestimmung der Nachweisgrenze Helium mit definierten Konzentrationen des Halogenkohlenwasserstoffs Freon ( $\text{CHClF}_2$ ) versetzt und kontinuierlich dem Plasma zugeführt. Die Herstellung der Helium-Freon Mischung erfolgt gemäß Kapitel 4.1.1. Die Freonmoleküle werden im Mikroplasma dissoziiert und das dabei entstehende Radikal Chlor wird zur charakteristischen Emission angeregt. Zur Bestimmung der Nachweisgrenze liegen die verwendeten

CHClF<sub>2</sub>-Konzentrationen im ppb-Bereich (bezogen auf die Stoffmenge). Aufgrund des stetigen Zuflusses an Analyt handelt es sich um eine kontinuierliche online-Messung. Dies ist zu unterscheiden von diskreten Messungen, bei denen der Analyt nur über eine kurze Zeitspanne in den Mikroplasmadetektor gelangt (siehe Kapitel 9).

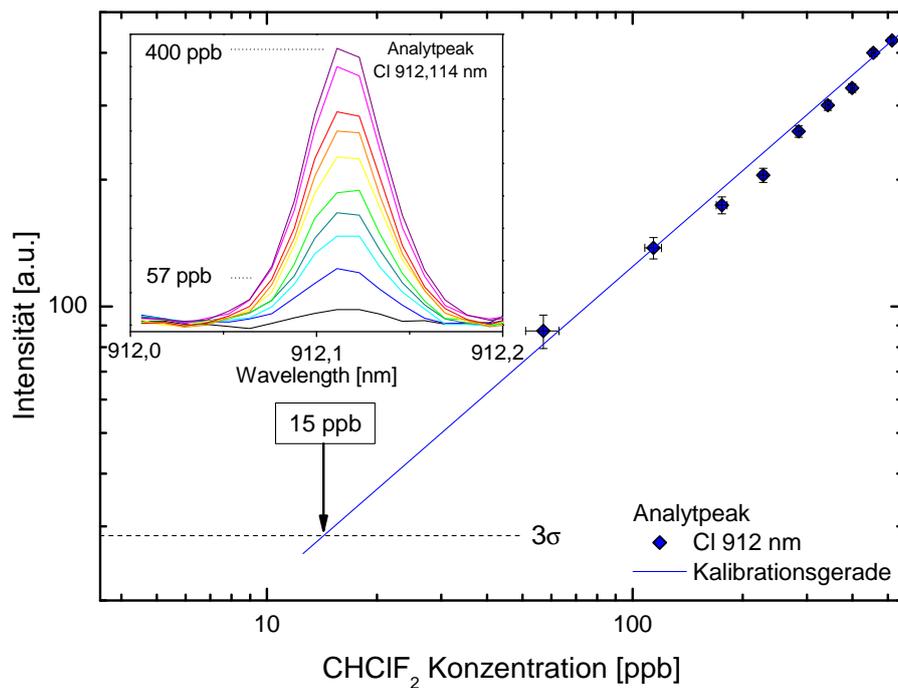
Im Rahmen dieser Arbeit wird beispielhaft das Analytelement Chlor mit weitreichender Relevanz im Bereich der Umweltanalytik oder Lebenswissenschaften gewählt. Chlor findet sich in Form von chlorierten Kohlenwasserstoffverbindungen in vielen Pestizidverbindungen, die im Pflanzenschutz oder der Schädlingsbekämpfung eingesetzt werden [Bey74], und in Lösungsmitteln, wie z.B. Chloroform CCl<sub>4</sub>. Des Weiteren enthalten polychlorierte Biphenyle (PCB) krebserregende und giftige Chlorverbindungen. Das bekannte Umweltgift Dioxin weist ebenfalls halogenierte Moleküle auf [Sch11]. Zudem wird Chlor aufgrund der ähnlichen elektronischen Struktur und Emission im NIR-Bereich repräsentativ für die Halogene angesehen.

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine transiente online-Messung, bei der die Cl-Emission im kontinuierlichen Durchfluss durch die MHCD-Struktur bestimmt wird. Das axial emittierte Licht wird auf eine optische Faser fokussiert und mit dem Echelle-Spektrometer analysiert. Die hohe Auflösung des Spektrometers wird benötigt, um die intensivste Chloremission des MHCD-Plasmas bei 912,114 nm von einer benachbarten Argonlinie bei 912,297 nm zu trennen. Das Argon liegt als äußerst geringe Verunreinigung im Helium 5.0 vor. Der gesamte Gasfluss beträgt 100 ml min<sup>-1</sup>, wobei die CHClF<sub>2</sub>-Konzentration im Helium sukzessive von 0 ppb auf 500 ppb erhöht wird. Die Messung der Emissionsspektren erfolgt mit einer Integrationszeit von 250 ms. Der RF-Generator wird mit  $U_v = 4,9$  V und  $I_v = 0,5$  mA bei einer Resonanzfrequenz von  $f = 8,28$  MHz betrieben. Damit beträgt die Plasmaleistung ca. 1 W und Spannungsamplitude 800 V<sub>pp</sub>.

Entscheidend für die Nachweisempfindlichkeit bzw. Sensitivität der RF-MHCD ist die minimale Peakhöhe, bei der ein Analytpeak noch identifiziert werden kann. Diese hängt neben der Peakintensität zudem vom Rauschen des Hintergrundsignals einer Blindwertmessung ab, welches sich aus statistischen Effekten, Plasmarauschen und technischem Rauschen des Spektrometers mit dem Mittelwert  $\langle x \rangle$  zusammensetzt. In der chemischen Analytik erfolgt die Definition der Nachweisgrenze über die Standardabweichung  $\sigma$  des Hintergrundrauschens. Ein Peak gilt als eindeutig identifizierbar, wenn er oberhalb  $3\sigma$  des mittleren Messwertes der Blindwertmessung liegt. Hieraus ergibt sich der minimal erforderliche Signalwert der Peakhöhe zu  $x_{min} = \langle x \rangle + 3\sigma$ . [Kai66]

### Sensitivität der RF-MHCD mit einem hochauflösenden Spektrometer

Abbildung 4.14 zeigt die Bestimmung der Nachweisempfindlichkeit von Cl in He der RF-MHCD. Dazu sind die Peakintensitäten in Abhängigkeit der Analytkonzentration dargestellt. Für eine Cl-Konzentration bis 500 ppb zeichnet sich ein linearer Verlauf ab, die Emissionsintensität steigt proportional mit zunehmender Analytkonzentration an. Die Fehler in x-Richtung berechnen sich gemäß der Unsicherheiten der Freonkonzentration im Helium, die Fehler in y-Richtung ergeben



**Abbildung 4.14:** Bestimmung der Nachweisempfindlichkeit der RF-MHCD für  $\text{CHClF}_2$  in He anhand der Cl-Analytemission bei 912,114 nm zu 15 ppb. Parameter: Heliumfluss  $100 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $U_v = 4,9 \text{ V}$ ,  $I_v = 0,5 \text{ mA}$ ,  $f = 8,28 \text{ MHz}$ .

sich aus der Stabilität der Chloremission gemittelt über drei Messungen. Ergänzend sind im Teilbild die Emissionsprofile der Cl 912,114 nm Spektrallinie aufgezeigt. Die Überlappung mit der Ar 912,297 nm wurde mittels Peakfit korrigiert. Für die Peakintensitäten aus Abbildung 4.14 liefert eine lineare Anpassung der logarithmierten Werte eine Kalibrationsgerade. Prinzipiell kann anhand dieser Geraden – unter identischen experimentellen Bedingungen – eine Kalibration unbekannter Chlorkonzentrationen erfolgen. Zudem ermöglicht die Kalibrationsgerade quantitative Informationen über die Sensitivität der RF-MHCD.

Die geringste gemessene Konzentration beträgt 57 ppb. Die Nachweisgrenze erhält man über eine Extrapolation der Kalibrationsgerade bis zum  $3\sigma$ -Limit, das sich aus dem Rauschen der Blindwertmessung zu  $3\sigma = 28 \text{ a.u.}$  ergibt. Hieraus folgt die Nachweisgrenze der RF-MHCD bei einer stoffmengenbezogenen Konzentration von 15 ppb Chlor (bzw. Freonanalyt) in He. Unter Berücksichtigung der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der verwendeten Gasmischung sowie der Plasmaeigenschaften ergibt eine sinnvolle Abschätzung eine Toleranz der Nachweisgrenze von  $\pm 3 \text{ ppb}$ . Die Einbeziehung der molaren Masse des  $\text{CHClF}_2$  mit  $M_{\text{CHClF}_2} = 86,5 \text{ g mol}^{-1}$  [GES12] führt zu einem absoluten Detektionslimit von  $9,9 \text{ pg}$  elementarem Chlor je optischer Messung.

An dieser Stelle sei die Anmerkung erlaubt, dass die Nachweisgrenze plasmabasierter Detektoren unmittelbar durch die Wahl der experimentellen Bedingungen beeinflussbar ist. In der Regel wird durch eine längere Messzeit des optischen Spektrometers ein verbessertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) erreicht. Auch durch Akkumulationen der optischen Messungen verbessert sich das SNR durch das zugrundeliegende statistische Rauschen um den Faktor  $\sqrt{n}$ . Unter Einfluss dieser

Faktoren kann die Nachweisgrenze des Detektors im positiven Sinne immens beeinflusst werden. Die vorliegende Forschungsarbeit hat jedoch zum Ziel, die Nachweisgrenze unter praktikablen und anwendungsorientierten Gesichtspunkten zu betrachten. Zukünftige Anwendungsschwerpunkte der MHCD liegen in portablen Geräten mit begrenzten Probenvolumina sowie in chromatographischen Messverfahren. Hierbei wird der Analyt nur für wenige Sekunden dem Plasma zugeführt, daraus folgt unmittelbar, dass für den MHCD-Detektor eine möglichst geringe Messzeit (d.h. Integrationszeit) angestrebt wird. Die im Rahmen dieser Untersuchung verwendete Integrationszeit von 250 ms stellt den optimalen Wert für ein möglichst intensives Emissionssignal sowie eine möglichst geringe Messzeit dar. Durch diesen Aspekt gestaltet sich im Allgemeinen auch eine exakte Vergleichbarkeit verschiedener Mikroplasmadetektoren aus der Fachliteratur schwierig.

Zuvor durchgeführte Messungen der Pt-Strukturen mit DC-Anregung haben bereits eine sehr gute Nachweisempfindlichkeit für Cl in He von 20 ppb gezeigt [Mic02]. Dies ist auch in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass optische und elektrische Effizienz beider Betriebsarten vergleichbar sind. Der Dauerbetrieb der RF-MHCD ist allerdings weitaus elektrodenschonender und eröffnet Möglichkeiten für eine portable Anwendung der MHCD. Gleichzeitig zeigt der Vergleich der Nachweisempfindlichkeit für Cl in He mit konventioneller DC-Anregung, dass die vorteilhafte RF-Anregung eine identische analytische Sensitivität für Cl in He aufweist. Der RF-Generator stellt damit eine erfolgreiche Weiterentwicklung für das MHCD-Plasma dar, wobei die Elektrodenzerstäubung signifikant reduziert wird und die analytische Sensitivität beibehalten wird.

### **Sensitivität mit einem Spektrometer mit geringer spektraler Auflösung**

An dieser Stelle wird die Notwendigkeit des hochauflösenden Echelle-Spektrometers demonstriert (spektrale Auflösung von 0,03-0,05 nm im NIR-Bereich). Die oben beschriebene Kalibrationsmessung wird zusätzlich mit dem kommerziell erhältlichen Miniaturspektrometer USB 2000 der Firma OceanOptics Inc. durchgeführt<sup>6</sup>. Mit einem Gerätevolumen von 0,2 l ist es ideal für portable bzw. miniaturisierte Analytikanwendungen, es besitzt jedoch lediglich eine Auflösung von 1 nm. Um für dieses Spektrometer ein geeignetes SNR zu erzielen, wird für die Kalibrationsmessung eine Integrationszeit von 300 ms mit 25 Akkumulationen verwendet. Eine Intensitätsmessung der Cl-Emission bei 912 nm für Konzentrationen im unteren ppm-Bereich führt zu einer Nachweisgrenze für diese Kombination aus direkter MHCD und OceanOptics-Spektrometer von 380 ppb; die geringste gemessene Konzentration beträgt 2 ppm. Ein Hauptgrund für die geringe Sensitivität liegt in der spektralen Auflösung, da der Cl-Analytpeak bei 912,114 nm nicht eindeutig von umgebenden Linien (z.B. Ar 912,297 nm) getrennt werden kann, so dass lediglich eine akkumulierte Emission gemessen wird.

In Tabelle 4.2 sind abschließend die Nachweisgrenzen und Sensitivitäten des direkten RF-MHCD Mikroplasmas in Kombination mit dem hochauflösenden Echelle-Spektrometer sowie dem Miniaturspektrometer von OceanOptics aufgelistet. Dabei sind zum einen die relativen Nachweisgrenzen bezogen auf die Stoffmengen in ppb angegeben, sowie die pro Messung detektierbare Masse an

---

<sup>6</sup>Weitere Informationen: <http://www.oceanoptics.com/products/usb2000visnir.asp>

**Tabelle 4.2:** Vergleich der Nachweisgrenzen der direkten RF-MHCD für die Detektion mit einem hochauflösenden Spektrometer (Echelle) und mit einem Miniaturspektrometer (Ocean Optics).

Spektrometer	Echelle	OceanOptics
opt. Auflösung [nm]	0,03-0,05	1
relative NWG [ppb]	15	380
$m_{Cl}$ pro Messung [pg]	9,9	7500
$m_{Cl}$ pro 1 s [pg]	39,6	1000

Chlor. Aufgrund der unterschiedlichen Messzeiten sind die Angaben zudem auf eine Messzeit von 1 s normiert. Es zeigt sich, dass mithilfe eines geeigneten Spektrometers eine Steigerung der Sensitivität um einen Faktor 25 erzielt werden kann.

## 4.5 Diskussion

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Weiterentwicklung der mit Gleichspannung betriebenen DC-MHCD zur hochfrequenten RF-MHCD aufgezeigt. Die durch Miclea et al. [Mic07b] berichtete Einschränkung der Betriebsdauer der DC-MHCD aufgrund von Verschleißeffekten der Mikroplasmastruktur durch Elektrodenzerstäubung wird durch den Einsatz der RF-MHCD signifikant verbessert. Eine Reduktion der Elektrodenzerstäubung und die damit verbundene Verlängerung der Betriebsdauer der Mikroplasmastruktur kann für die RF-MHCD sowohl experimentell als auch über eine Abschätzung der Ionendriftzeit belegt werden. Zu einer Einschränkung der Betriebsdauer führt lediglich eine geringfügige Partikelablagerung des gesputterten Elektrodenmaterials, die allerdings auch für die RF-MHCD reduziert werden konnte. Gleichzeitig bietet die RF-Anregungsquelle die Möglichkeit des Batteriebetriebes, so dass die RF-MHCD Plasmaquelle potentiell als portable Detektionseinheit für Lab on a Chip-, bzw. Lab to Probe-Konzepte einsetzbar ist. Durch das Kupfer-Glas Design in Dünnschichttechnologie konnte im Vergleich zum Vorgänger, der Pt-Keramik DC-MHCD, eine besonders kostengünstige Herstellung erreicht werden. Dazu zählen ein signifikant reduzierter Materialbedarf sowie eine Verwendung von kostengünstigen Glassubstraten.

Vorteilhaft ist weiterhin, dass die Leistungseinkopplung des RF-Generators – trotz der geringen Versorgung im Niederspannungsbereich – mit der Leistungseinkopplung des Gleichspannungsbetriebes vergleichbar ist. Beide liegen in der Größenordnung von 1 W. Für Anwendungen als Elementdetektor ist die analytische Sensitivität maßgebend. Im Rahmen dieser Arbeit wird exemplarisch gezeigt, dass die RF-MHCD als Detektor für die optische Emissionsspektrometrie hervorragende Nachweisgrenzen von 15 ppb Cl in He erreicht. Hierbei wurden anwendungsbezogene Parameter und Einstellungen berücksichtigt, so dass lediglich eine kurze Messzeit von 250 ms für den Detektionsprozess erforderlich ist. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn nur geringe Probenvolumina zur

Verfügung stehen oder der Analyt, z.B. durch chromatographische Auftrennung, nur für kurze Zeit dem Plasma zugeführt wird und eine zügige Detektionsmethode erfordert.

Die Miniaturisierung der Plasmaentladung hat nicht nur zum Ziel, die Plasmastruktur zu verkleinern, sondern auch die Peripherie, also den Generator. Durch den RF-Generator mit einer geringen Größe von  $< 0,51$  und der Möglichkeit des Batteriebetriebs ist dies gewährleistet. Bei einer Leistungsaufnahme von 1 W für die RF-MHCD kann die notwendige Kühlung der Plasmastruktur allein durch den Gasstrom und die Wärmeabfuhr über die Elektrodenflächen getragen werden. Infolgedessen ist keine zusätzliche Vorrichtung zur Wärmeabfuhr erforderlich.

Eine Betrachtung der Sensitivität der RF-MHCD in Bezug auf analytische Mikroplasmen der wissenschaftlichen Fachliteratur, die dem aktuellen Stand der Technik entsprechen, wird im Folgenden aufgezeigt. Die Angaben zur Nachweisgrenze beruhen, je nach Messmethode, auf unterschiedlichen Einheiten. Da Nachweisgrenzen im Allgemeinen von verschiedenen Parametern, wie z.B. dem Gasfluss oder den genauen Spektrometereinstellungen, abhängen, ist nicht für jeden Fall eine exakte Vergleichbarkeit gewährleistet.

Die Autoren Bilgic et al. stellen ein analytisches Mikroplasma vor, das auf einem Mikrowellen-induzierten Plasma im Millimeterbereich beruht [Bil00]. Bei dieser Konfiguration beträgt die Leistung des Mikrowellengenerators 10-40 W, diese wird gemäß den Autoren nahezu vollständig vom Mikroplasma absorbiert. Um die erforderliche Kühlung zu gewährleisten, ist diese Mikroplasmastruktur zusätzlich mit einer massiven Kupfer-Grundplatte zur Wärmeabfuhr ausgestattet. Analytische Messungen dieses Mikrowellenplasmas werden anhand von Quecksilber in Argon bei einer charakteristischen Emissionslinie von Hg bei 253,7 nm durchgeführt und offenbaren Nachweisgrenzen von 10 ng Hg/l Ar [Sch03a]. Ein direkter Vergleich der Sensitivitäten mit der RF-MHCD ist durch verschiedene Analytelemente und Plasmagase nicht gegeben. Bei diesem Mikrowellen-Plasma wirkt sich allerdings die hohe Leistungsaufnahme nachteilig aus. Durch die notwendigen Kühlkörper ist das Mikroplasma stark in seiner Miniaturisierung limitiert. Hier zeigt sich deutlich ein Vorteil der RF-MHCD, da die geringe Leistungsaufnahme der RF-MHCD keine zusätzliche externe Kühlvorrichtung erfordert. Auch einer weiteren Miniaturisierung der MHCD-Halterung steht nichts entgegen und ein einfaches und schnelles Wechseln der MHCD-Mikroplasmastruktur ist möglich.

Die Forscher Eijkel et al. stellen eine analytische DC-Glimmentladung in einem Kanal mit Abmessungen im Submillimeterbereich vor [Eij00]. Die Nachweisgrenze von Methan in Helium anhand der CH-Molekülbanden bei 431,3 nm wird zu 7 ppm bestimmt. Aufgrund geringer Flussraten von  $50 \text{ nl s}^{-1}$  ist dieser Detektionseinheit sehr sensitiv und die Nachweisgrenze beträgt  $2 \cdot 10^{-14} \text{ g s}^{-1}$ . Die absolute Nachweisgrenze der RF-MHCD für Chlor in Helium liegt ebenfalls im Picogramm-Bereich. Aufgrund unterschiedlicher Analyten ist jedoch auch hier keine direkte Vergleichbarkeit der analytischen Kenngrößen gegeben. Zudem berichten die Autoren Eijkel et al. von einer geringen Standzeit des Mikroplasmas von lediglich 4 h. Im Vergleich dazu zeigt die RF-MHCD eine hervorragende Betriebsdauer, die im Bereich von einigen Tagen liegt.

Eine Hohlkathodenentladung mit einem Kathodendurchmesser von 3 mm für analytische Anwendungen wurde durch die Autoren Koo und Lee entwickelt [Koo04]. Aufgrund der Dimensionen wird das Plasma im Niederdruckbereich mit einer RF-Anregung mit maximal 30 W betrieben. Schwefelwasserstoffverunreinigungen in Argon können anhand molekularer Schwefelbanden zwischen 250-450 nm emissionsspektroskopisch detektiert werden. Die kleinste gemessene Konzentration beträgt 5 ppb für Flussraten zwischen 60-120 ml min<sup>-1</sup>. Die durch dieses Plasma detektierbaren Analytkonzentrationen sind vergleichbar mit der RF-MHCD.

**Fazit** Die Weiterentwicklung der DC-MHCD zur hochfrequent angeregten RF-MHCD konnte erfolgreich ausgeführt werden. Die analytische Sensitivität der RF-MHCD liegt bei 15 ppb Cl in He und ist vergleichbar mit dem Vorgänger, der DC-MHCD. Jedoch liegen die deutlichen Vorteile der RF-Anregung in der technischen Realisierung, die auch im Vergleich mit analytischen Mikroplasmen aus der einschlägigen Fachliteratur deutlich werden. Die effiziente RF-Anregung führt zu einer äußerst langen Lebensdauer der Mikrostruktur, die im Bereich von einigen Tagen liegt. Damit hebt sich die RF-MHCD deutlich von der veröffentlichten Literatur ab, siehe z.B. [Eij00]. Zum Betrieb der RF-MHCD genügt eine geringe Leistungseinkopplung von 1 W. Obwohl es sich um ein direktes Plasma handelt, tritt keine Aufheizung der Mikrostruktur ein; die notwendige Kühlung erfolgt allein durch den Gasstrom und die Kupferelektroden. Aus diesem Grund ist bei der RF-MHCD, wie z.B. bei Mikrowellenplasmen, keine externe Kühlung notwendig. Somit entstehen keine Einschränkungen für eine weitere Miniaturisierung der Halterung der RF-MHCD für einen potentiellen Feldeinsatz (Lab to Probe) oder zur Integration auf einem Mikrochip (Lab on a Chip).

Zusammenfassend stellt die Entwicklung der RF-MHCD einen Mikroplasmadetektor für die spektroskopische Gasanalytik dar, der den Anforderungen der miniaturisierten Detektionskonzepte durch seine mikrotechnologische Herstellung sowie RF-Betriebsspannung optimal entspricht. Zudem konnte die analytische Sensitivität hervorragend belegt werden. Der Elektrodenverschleiß, der auch mit hochfrequenter Anregung nicht vollständig unterbunden werden kann, und die daraus resultierenden Partikelablagerungen an den umgebenden Glasfenstern, die langfristig zu einer Einschränkung der Transmissionsfähigkeit führen (siehe Kapitel 5.3.4), machen weitere technologische Optimierungen bezüglich des Entladungskonzeptes erforderlich. Dies veranlasst die Neuentwicklung der DB-MHCD, die im nachfolgenden Kapitel beschrieben wird.

## **Teil II**

### **Die dielektrisch behinderte Mikrohohlkathodenentladung**



## Kapitel 5

### Dielektrisch behinderte Mikrohohlkathodenentladung DB-MHCD<sup>1</sup>

Die vorangegangenen Untersuchungen an direkten MHCD-Entladungen zeigen zahlreiche positive Eigenschaften des Mikroplasmas auf. Die direkte MHCD besitzt eine hervorragende analytische Sensitivität, die exemplarisch anhand des Nachweises von elementarem Chlor mit Detektionsgrenzen im unteren ppb-Bereich und einer linearen Kalibrationsgeraden demonstriert wurde. Das MHCD-Mikroplasma zeichnet sich zudem durch eine geringe Leistungsaufnahme aus, so dass auf eine externe Kühlung der Mikroplasmastruktur verzichtet werden kann. Zusätzlich erlaubt die Kombination aus den verwendeten Materialien Kupfer und Glas einen kostengünstigen Herstellungsprozess der Mikroplasmastruktur.

Allerdings sind die Elektroden der direkten MHCD einer Abnutzung durch Ionensputtern ausgesetzt. Der hierdurch erzeugte Verschleiß führt zu einer limitierten Betriebsdauer der Mikroplasmastruktur. Durch einen Übergang von konventioneller Gleichspannungsanregung hin zu hochfrequenten Anregungsspannungen kann dieser Elektrodenverschleiß zwar deutlich minimiert, jedoch nicht vollständig beseitigt werden. Abnutzungserscheinungen dieser Art sind nicht nur eine unerwünschte Begleiterscheinung der MHCD, sondern werden ebenfalls in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben [Eij00; Kar04]. Als zusätzliche Folge reduziert sich durch Ablagerung der gesputterten Partikel auf den umgebenden Wänden der Mikroplasmahalterung allmählich die für die optische Spektroskopie entscheidende Transmission der Plasmastrahlung. Aus analytischer Sicht stellt die RF-MHCD eine funktionsfähige, miniaturisierte Detektionseinheit dar. Durch den Verschleiß und durch die Partikelablagerungen reduziert sich jedoch die Betriebsdauer der direkten Mikroplasmaentladung.

Aufgrund dieser, in Kapitel 4 dargestellten Erkenntnisse, wird eine technologische Verbesserung des Mikroplasmas angestrebt. Das Problem des Elektrodenverschleißes liegt vornehmlich im direkten Kontakt zwischen Plasma und Metallelektrode. Durch eine Separation von Plasma und Elektrode soll dieses Problem gelöst werden. Hierzu wird im folgenden Kapitel das Konzept einer dielektrisch behinderten Entladung auf die Geometrie der miniaturisierten Hohlkathodenentladung übertragen.

---

<sup>1</sup>Auszüge dieses Kapitels sind publiziert in:

C. Meyer, D. Demecz, E.L. Gurevich, U. Marggraf, G. Jestel und J. Franzke, *Development of a novel dielectric barrier microhollow cathode discharge for gaseous atomic emission spectroscopy*, J. Anal. At. Spectrom., 2012, 27, 677-681 und JAAS Inside Cover, Band 4, 2012

Dielektrisch behinderte Entladungen (dielectric barrier discharge, DBD) zeichnen sich durch eine zusätzliche isolierende Schicht zwischen dem Plasma und den Elektroden aus. Diese Schicht fungiert als dielektrische Barriere. Im Gegensatz zur direkten MHCD wird für diese Konfiguration eine Zerstäubung des Elektrodenmaterials vermieden und Partikelniederschlag an der umgebenden Halterung verhindert und die Entladung besitzt einen kalten Charakter.

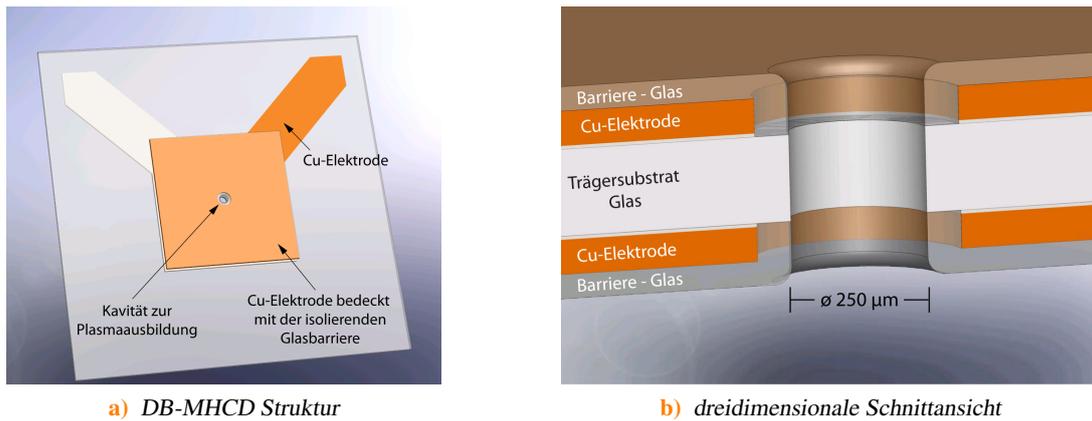
Dielektrisch behinderte Entladungen (DBD) finden in weiten Teilen der wissenschaftlichen Forschung und speziell auf dem Gebiet der analytischen Methodenentwicklung Anwendung. Wie auch direkte Entladungen werden DBDs in der optischen Elementspektroskopie eingesetzt. Hierbei wird das Analytmolekül in der Entladung in seine atomaren Bestandteile dissoziiert und angeregt und die charakteristische Lichtemission ermöglicht eine Identifikation der Elemente. Dabei fungiert das Plasma als Detektor für optische Emissions- oder Absorptionsspektroskopie [Mic01; Zhu06]. Die Funktionsweise der dielektrisch behinderten MHCD beruht ebenfalls auf diesem Konzept der optischen Elementspektroskopie.

Eine zusätzliches Anwendungsfeld der DBD-Plasmen stellen Ionisierungsquellen dar. Hierbei werden mithilfe eines DBD-Plasmas vollständige Analytmoleküle ionisiert. Die anschließende Detektion erfolgt nicht optisch, sondern über die Massen- oder Ionenmobilitätsspektrometrie [Ole09; Hay09; Mey11]. Auf diesen Anwendungsbereich wird in Kapitel 8 näher eingegangen, wobei speziell der Einfluss verschiedener Entladungsmechanismen auf die chemische Analytik behandelt wird.

Dielektrisch behinderte Entladungen sind heutzutage zudem für industrielle Anwendungen von großem Interesse. Anwendungsfelder liegen im Gebiet der Plasmadisplays [Sob91] oder der Ozongenerierung zur Wasseraufbereitung und -entkeimung [Kog99]. Des Weiteren werden DBDs in Excimerlampen [Fal02] und für Oberflächenbehandlungen verwendet [Goo01; Bor03; Hub02]. Die Erforschung bezüglich der zugrundeliegenden Mechanismen einer DBD-Entladung ist daher nicht nur von großer wissenschaftlicher, sondern auch von wirtschaftlicher Bedeutung.

Eine schematische Ansicht der neu entwickelten dielektrisch behinderten Mikrohohlkathoden-Entladung (DB-MHCD) ist in Abbildung 5.1 gezeigt. In der Übersicht (a) wird die zusätzliche Beschichtung der flächigen Elektrode mit der isolierenden Barriere sichtbar. Die Unterschiede zur direkten MHCD-Struktur werden in der dreidimensionalen Querschnittsansicht (b) deutlich. Durch geringfügige Änderungen in der Geometrie ist es möglich, die Metallelektroden vollständig mit einer isolierenden Schicht aus Glas zu schützen. Diese Elektrodenkonfiguration stellt ein neuartiges Konzept einer auf einem Chip basierenden, dielektrisch behinderten Entladung dar.

Im Rahmen dieses Kapitels erfolgt zunächst eine Erläuterung des mikrotechnologischen Fabrikationsprozesses der DB-MHCD. In Abschnitt 5.2 wird der experimentelle Aufbau sowie die charakteristischen Strom-Spannungsverläufe für die DB-MHCD beschrieben. In Abschnitt 5.3 wird auf die analytische Eignung der DB-MHCD eingegangen. Das für die optische Emissionsspektroskopie und die analytische Sensitivität entscheidende Signal-zu-Rausch-Verhältnis sowie das Dissoziationsvermögen der neuartigen DB-MHCD wird evaluiert. Zudem erfolgt eine quantitative



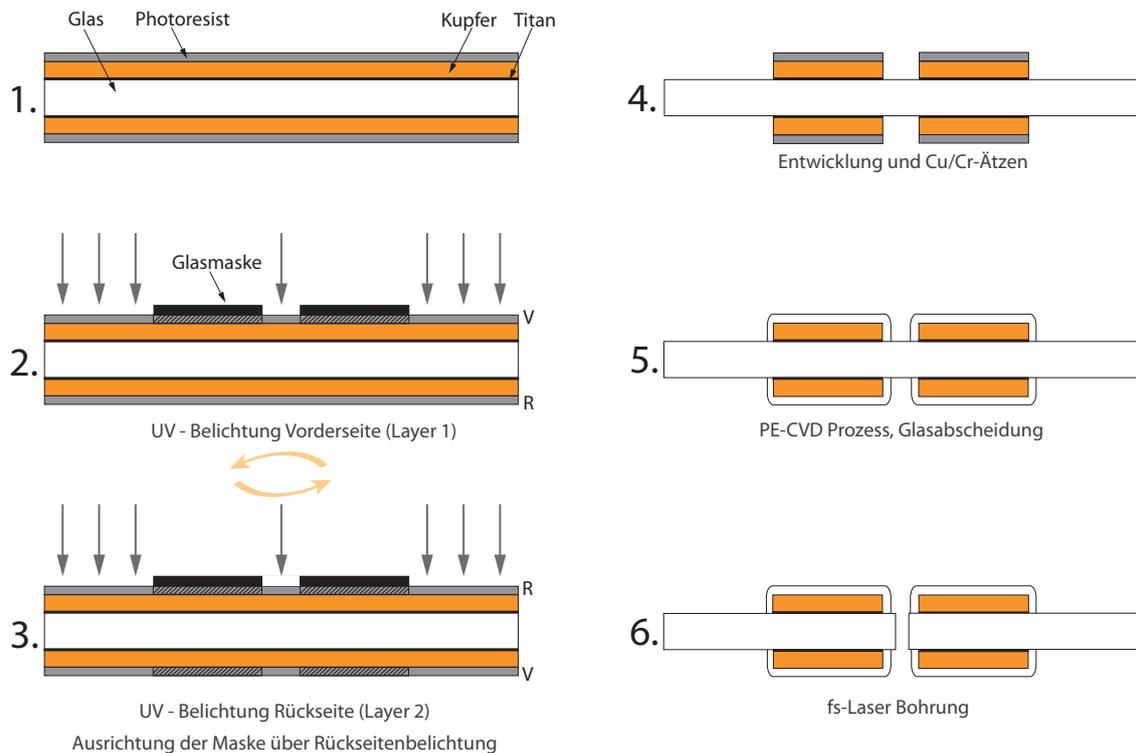
**Abbildung 5.1:** a) Schematische Übersichtsansicht der gesamten DB-MHCD Struktur. b) Die Öffnungskavität zur Ausbildung des Mikroplasmas in der Schnittansicht: Ein isolierende Glasschicht bedeckt die Kupferelektroden auf beiden Seiten des Trägersubstrates und dient als dielektrische Barriere. Ansicht der Öffnung und Schichtdicken nicht maßstabsgetreu.

Betrachtung der Nachweisempfindlichkeit exemplarisch für Chloranalyten in einer Heliumumgebung. Diese Untersuchungen zeigen auch, dass bei Betrieb der DB-MHCD sowohl an der Mikroplasmastruktur als auch an der umgebenden Halterung keine Gebrauchsspuren und Einschränkungen bzgl. der Betriebsdauer zu erkennen sind. Im nachfolgenden Kapitel 6 wird auf DB-MHCD Entladungen in unterschiedlichen Edelgasumgebungen eingegangen, in denen sich verschiedene Plasmamodi bilden. Eine detaillierte Betrachtung dieser Plasmamodi in Hinblick auf die analytische Performance erfolgt im Anwendungskapitel 8.

## 5.1 Herstellungsprozess

Der Hauptunterschied der DB-MHCD zur direkten MHCD ist die dielektrische Schicht, die die Metallelektroden vom Plasma separiert. Ein weiterer Unterschied liegt im Design der Kupferelektroden. Die flächigen Elektroden besitzen mittig angeordnete, kreisrunde Aussparungen, vgl. Abbildung 5.1 b). Diese Aussparungen ermöglichen im letzten Prozessschritt eine fs-Bohrung ausschließlich durch das Glassubstrat und, im Gegensatz zur direkten MHCD, nicht durch die flächigen Kupferelektroden.

Eine Bohrung des fs-Lasers durch die flächigen Metallelektroden würde bei der DB-MHCD Rauigkeiten und Spitzen im Metall hinterlassen. In diesem Fall kann eine vollständige und gleichmäßige Abdeckung der Elektroden durch die dielektrischen Barrieren nicht garantiert werden. Zusätzlich verursachen Spitzen in den Metallelektroden hohen lokale elektrische Felder, durch die ein elektrischer Durchschlag der Barriere und somit eine Zerstörung der Mikroplasmastruktur begünstigt wird. Aus diesen Gründen erfordert die DB-MHCD Konfiguration Aussparungen in den flächigen Kupferelektroden. Um diese Aussparungen deckungsgleich auf der Vorder- und der Rückseite anzuordnen, gestaltet sich der Belichtungsprozess für die Strukturierung der intransparenten Cu-



**Abbildung 5.2:** Prozessübersicht für die Herstellung der DB-MHCD mit einer detaillierten Erläuterung im unten aufgeführten Text.

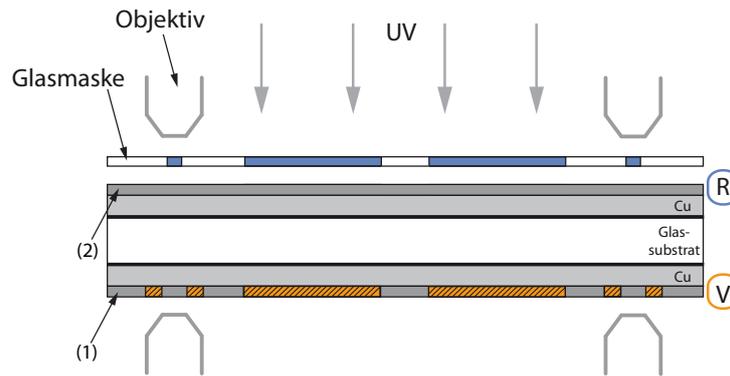
und Ti-Schichten diffiziler. Eine exakte Ausrichtung beider Elektroden wird durch eine Rückseitenbelichtung erzielt. Eine Übersicht der einzelnen Prozessschritte zur Herstellung der DB-MHCD Struktur ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Nachfolgend werden die Arbeitsschritte erläutert.

### Vorbereitung des Substrats, Schritt 1

Als Glassubstrat wird ein Dünnglas der Firma Schott (AF 45, 10x10 cm) mit einer Dicke von 300  $\mu\text{m}$  verwendet. Dieses Material zeichnet sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit aus, die für den Abscheidungsprozess der dielektrischen Barriere erforderlich ist. Analog zur Herstellung der direkten MHCD Struktur wird zunächst auf das Glassubstrat von beiden Seiten eine Titan-Haftschiicht von 50 nm und anschließend eine Kupferschicht von 2  $\mu\text{m}$  aufgesputtert. Diese Schichten dienen als Elektroden. Das Elektrodendesign wird mittels Photolithographie auf die Elektroden transferiert.

### Strukturierung der Elektroden mittels Rückseitenbelichtung, Schritt 2/3

Für die Aussparungen in den Kupferelektroden werden kreisförmige Strukturen verwendet, die eine hohe Auflösung des Maskendesigns erfordern. Dazu wird das Design auf eine 5x5 Zoll Glasmasken (JD Phototools, Großbritannien) mit einer Auflösung von 5  $\mu\text{m}$  übertragen. Die hohe Auflösung

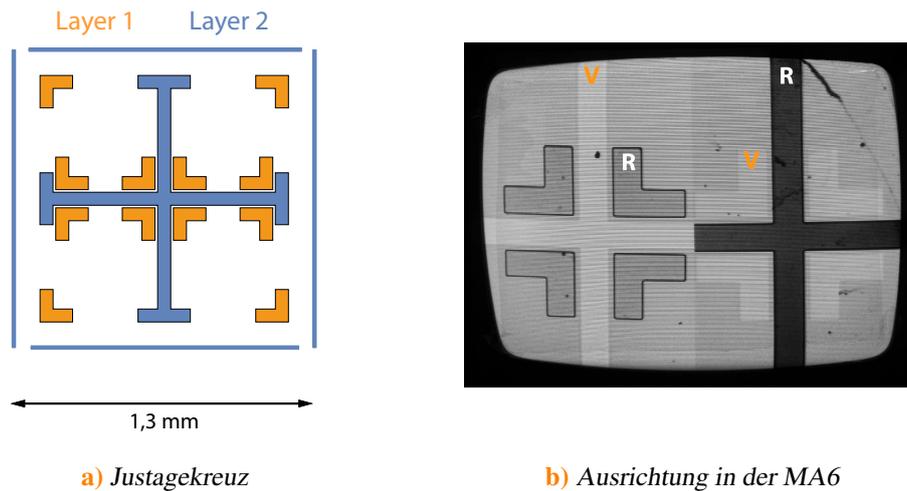


**Abbildung 5.3:** Rückseitenbelichtung zur Ausrichtung der Glasmaske für die Belichtung der zweiten Resistschicht (R) anhand der zuvor strukturierten vorderen Substratseite (V). Durch vier Mikroskopobjektive können beide Seiten anhand der Bezugspunkte der Justagemarken ausgerichtet werden. (1) Belichteter und strukturierter Photoresist der Vorderseite, (2) noch unbelichteter Resist der Rückseite.

vermeidet Unebenheiten in den Kupferelektroden mit lokalen Erhöhungen des elektrischen Feldes und ermöglicht eine gleichmäßige Plasmazündung.

Die Belichtung der vorder- und rückseitigen Elektrode wird in zwei Schritten durchgeführt. Für die Belichtung der Rückseite ist eine exakte Ausrichtung der Glasmaske an den Strukturen der Vorderseite notwendig. Die dazu genutzte Methode der Rückseitenbelichtung ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Ausrichtung und Belichtung erfolgt mit dem Mask Aligner MA6 der Firma Süss. Gemäß dem Aufbau des MA6 erfolgt die Belichtung immer von oben auf das Substrat, zum Alignment dienen zwei Mikroskopobjektive, mit denen die Maske oberhalb des Substrates ausgerichtet wird. Bei der Rückseitenbelichtung wird zusätzlich die Unterseite des Substrats über zwei weitere Objektive beobachtet. Alle vier Mikroskopobjektive besitzen eine feste Positionen zueinander, so dass eine Ausrichtung der oberen Glasmaske relativ zu bereits vorhandenen Strukturen auf der Unterseite durchgeführt werden kann. Die Ausrichtung erfolgt durch entsprechende Bezugspunkte auf der Glasmaske. Diese Justagemarken sind in Abbildung 5.4 gezeigt. Die Justagemarke *Layer 1* befindet sich auf den im ersten Belichtungsschritt bereits übertragenen Strukturen auf der Vorderseite (V) des Substrates. Bei der Rückseitenbelichtung wird die Justagemarke *Layer 2* der Glasmaske anhand der Justagemarke *Layer 1* der bereits strukturierten Schicht in Deckung gebracht. Eine deckungsgleiche Ausrichtung der beiden Elektrodenstrukturen trotz der intransparenten Metallschicht mit einer Genauigkeit von mindestens 20 µm ist gewährleistet.

Der komplette Belichtungsprozess wird damit wie folgt durchgeführt: Zunächst wird lediglich der Lack auf der Vorderseite mit der entsprechenden Glasmaske belichtet (Hard contact, 366 nm, 5 s) und für einige Sekunden entwickelt. Somit ist die erforderliche Sichtbarkeit der Strukturen für das Alignment gegeben, die kurze Entwicklungszeit vermeidet jedoch eine starke Überentwicklung im anschließenden Entwicklungsprozess beider Resistschichten. Zur Belichtung der Rückseite wird die Glasmaske anhand der zuvor strukturierten Vorderseite mithilfe der Rückseitenbelichtung exakt ausgerichtet. Die Ausrichtung des Substrats und der Glasmaske wird über die Justagemarken



**Abbildung 5.4:** a) Justagemarke zur Ausrichtung beider Belichtungsprozesse. b) Durch die Mikroskope in Deckung gebrachte Justagemarken der Vorder- und Rückseite.

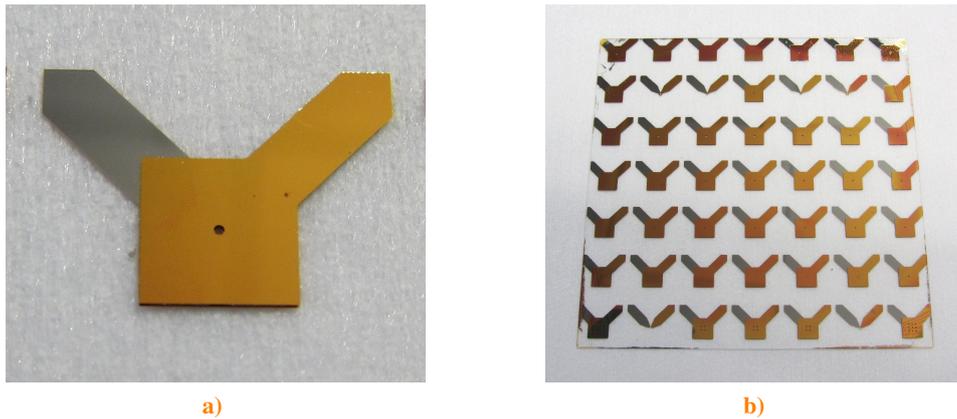
kontrolliert. Durch die Okulare werden die Justagemarken der belichteten Seite (V) und die entsprechenden Marken der Glasmasken angepasst. Abbildung 5.4 b) zeigt das durch die Mikroskope sichtbare Bild zur Ausrichtung der Justagemarken an gegenüberliegenden Positionen des Substrates. Die Belichtung der Rückseite erfolgt im Anschluss mit identischen Parametern.

#### **Resistentwicklung und nasschemisches Ätzen der Elektroden, Schritt 4**

Für die Entwicklung des Photolacks wird der Entwickler AR300-26 (Allresist GmbH) verwendet. Anschließend wird zunächst die Kupferschicht mit Natriumpersulfat geätzt, wobei die Elektrodenflächen durch den Positivlack maskiert sind. Die Haftsicht Titan wird wiederum mit Flusssäure entfernt. Hiernach kann erst eine optische Kontrolle des Alignments erfolgen. Abbildung 5.5 zeigt eine einzelne DB-MHCD Struktur und das gesamte 5x5 Zoll-Substrat im Anschluss an diesen Prozessschritt.

#### **Abscheidung der isolierenden Glasschicht, Schritt 5**

Die Elektroden des DB-MHCD Chips werden durch eine 15 µm dünne Glasschicht isoliert. Die Abscheidung dieser Schicht erfolgt in einem CVD-Prozess (chemical vapour deposition). Es handelt sich um ein chemisches Beschichtungsverfahren aus der Dampfphase. Hierbei reagieren gasförmige Reaktionspartner chemisch zu dem gewünschten Abscheidungsprodukt, das sich auf der Substratoberfläche abscheidet. Die CVD-Beschichtung zeichnet sich durch eine gute Kantenbedeckung aus, indem selbst strukturelle Unterschiede mit gleichmäßiger Schichtdicke beschichtet werden können. Die Ursache für diese konforme Beschichtung liegt in der isotropen Bewegungsrichtung der gasförmigen Spezies [Völ06]. Diese Konformität ist auch für die DB-MHCD entscheidend, um eine gleichmäßige Bedeckung der Kupferelektroden zu gewährleisten. Die für die Anregung



**Abbildung 5.5:** Fotos einer einzelnen DB-MHCD Struktur und des gesamten Substrates nach Prozessschritt 4.

der chemischen Reaktion erforderliche Energie kann in Form von Strahlungsenergie, thermischer Energie oder Plasmaaktivierung erfolgen.

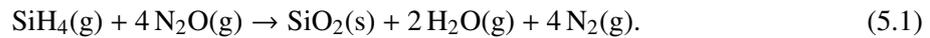
Wird die Energie für die chemische Reaktion lediglich durch Wärme bereitgestellt, so erfolgen die Abscheidungsreaktionen typischerweise bei sehr hohen Temperaturen von 800° C. Da Temperaturen in dieser Größenordnung zu mechanischen Problemen, wie Stress und Instabilitäten, führen können, wird für die DB-MHCD ein plasma-unterstütztes CVD-Verfahren (plasma enhanced, PE-CVD) gewählt. Dabei wird im Reaktor ein Hochfrequenzplasma mit 13,56 MHz angeregt, das die notwendige Energie für die Abscheidung liefert. Die Plasmaentladung führt zur Dissoziation der Reaktionspartner und zur Erzeugung von freien Atomen, Ionen und Radikalen, die auf der Substratoberfläche miteinander reagieren. Das PE-CVD Verfahren erlaubt eine Reduktion der Prozesstemperatur auf 300-400° C [Ung91].

Da das Substrat im Beschichtungsverfahren relativ zur Umgebungstemperatur immer noch einer starken Erhitzung unterworfen ist, können Spannungen im Material aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnung des Substrates und der abgeschiedenen Glasschicht nicht vollständig ausgeschlossen werden. Daher wird für das Glassubstrat ein hochtemperaturbeständiges Material mit einer möglichst geringen thermischen Ausdehnung gewählt. Hierzu wird das Spezialglas AF45 der Firma Schott (Schott AG, Mainz, Deutschland) verwendet. Es zeichnet sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit bis 600° C und eine geringe thermische Ausdehnung von  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ aus}^2$ . Die Standard-Deckgläser (bezogen über Menzel-Gläser) aus Borsilikatglas D263M<sup>3</sup>, die bei der direkten MHCD als Substrat dienen, besitzen hingegen einen Ausdehnungskoeffizienten von  $7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Aufgrund des größeren Koeffizienten dieses Glases tritt bei der PE-CVD Beschichtung nach dem Abkühlen eine Wölbung DB-MHCD Chips ein, die zu einer Zerstörung der Strukturen führt. Dies macht den Einsatz des Spezialglases erforderlich.

<sup>2</sup>Produktinformation: <http://www.pgo-online.com/de/katalog/AF45.html>

<sup>3</sup>Produktinformation: [http://www.schott.com/special\\_applications/german/d263m/index.html](http://www.schott.com/special_applications/german/d263m/index.html)

Die Abscheidung von amorphen Siliziumdioxid im PE-CVD System Plasma Lab System 100 (Oxford Instruments, PLC) erfolgt über die Oxidation von  $\text{SiH}_4$  mit  $\text{N}_2\text{O}$  gemäß [Ung91]

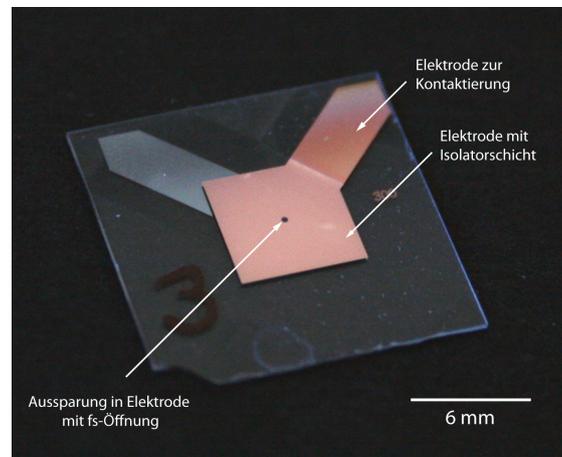


Diese Reaktion läuft bei  $400^\circ\text{C}$  mit einer Abscheiderate von  $200\text{ nm min}^{-1}$  ab. Um eine Dicke der Isolatorschicht von  $15\text{ }\mu\text{m}$  zu erreichen, ist eine Zeit von 75 min erforderlich. Die seitlichen Kontaktflächen der Kupferelektroden werden zudem mit einer Siliziummaske bedeckt, um eine elektrische Kontaktierung zu gewährleisten.

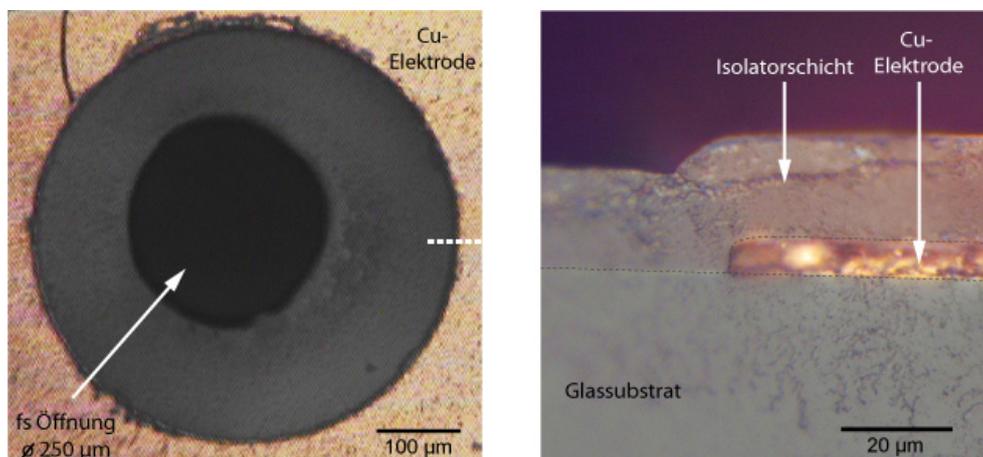
### **fs-Laser Bohrung der Öffnungskavität, Schritt 6**

Im letzten Schritt wird mit dem fs-Laser die Öffnung gebohrt, in der sich das Mikroplasma ausbreiten soll. Mittig in der runden Aussparung der Kupferelektroden wird dazu durch den fokussierten Laser mehrmals eine kreisförmige Spur mit einem Durchmesser von  $150\text{ }\mu\text{m}$  abgefahren. Um vollständig durch das Substrat zu bohren, wird der Laser nach jeder Umrundung um  $15\text{ }\mu\text{m}$  vertikal verschoben. Der fs-Laser besitzt eine Energie von  $350\text{ }\mu\text{J/Puls}$  und bewegt sich mit einer Geschwindigkeit von  $50\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ . Bei der DB-MHCD erfolgt, im Unterschied zur direkten MHCD, der Laserabtrag nicht auf den Kupferelektroden, sondern ausschließlich auf dem Glassubstrat.

Abbildung 5.6 zeigt den vollständig prozessierten DB-MHCD Chip. Die mit dem Glaslayer beschichtete Elektrode sowie die freie Elektrodenfläche zur Kontaktierung sind deutlich zu erkennen. Zusätzlich sind in Abbildung 5.7 die entscheidenden Bereiche vergrößert dargestellt. Die Aufsicht zeigt die kreisrunde Aussparung in den Kupferelektroden mit einem Durchmesser von  $500\text{ }\mu\text{m}$  und die fs-Bohrung mit einem Durchmesser von  $250\text{ }\mu\text{m}$ , in der sich das Mikroplasma ausbreitet. Die nebenstehende Querschnittsansicht des markierten Ausschnittes zeigt die vollständige Bedeckung der Kupferelektrode mit der isolierenden Glasschicht. Dies gewährleistet, dass das Plasma keinen Kontakt zur Metallelektrode hat.



**Abbildung 5.6:** Vollständig prozessierter DB-MHCD Chip in der Übersicht. Die quadratische Kupferelektrode ist abschließend mit einer isolierenden Glasschicht versehen. Eine Kontaktierung erfolgt über die unbedeckten, seitlichen Elektroden. Mittig ist die kreisförmige Aussparung der Elektrode mit der fs-gebohrten Öffnungskavität zu sehen.



**Abbildung 5.7:** Mikroskopaufnahmen zeigen zum einen eine Aufsicht auf die fs-Bohrung und die Aussparung in der Kupferelektrode und zum anderen in der Querschnittsansicht die konforme Beschichtung der Kupferelektrode mit dem isolierenden Glaslayer entlang der weißen Linie.

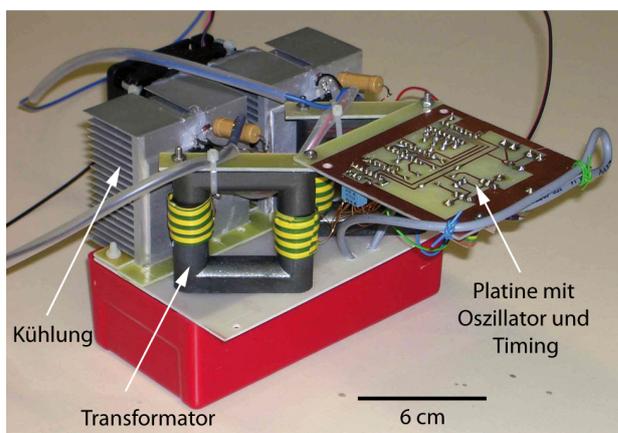
## 5.2 Charakterisierung der DB-MHCD

Bevor die analytische Sensitivität der DB-MHCD betrachtet werden soll, wird zunächst in diesem Kapitel der Betrieb des DB-MHCD Mikroplasmas in Helium vorgestellt. Dabei wird insbesondere auf die erforderlichen Betriebsparameter und die charakteristischen Strom-Spannungskurven eingegangen und der zugrundeliegende Zündmechanismus der DB-MHCD erläutert.

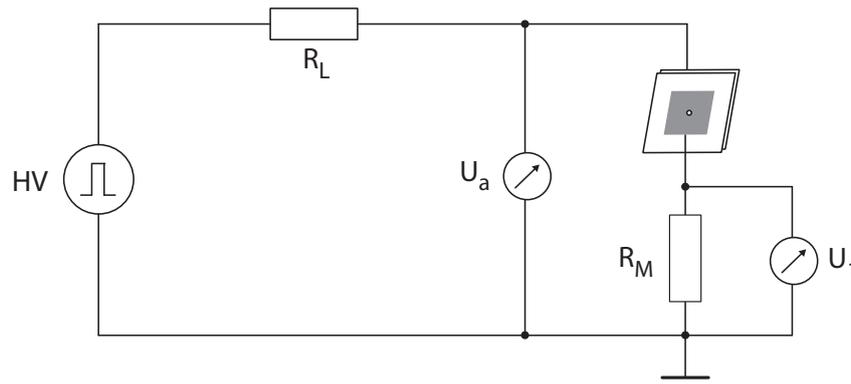
### 5.2.1 Elektrisches Schaltbild und Betriebsparameter

Aufgrund der Isolation der Elektroden ist für die Zündung des dielektrisch behinderten Mikroplasmas der DB-MHCD eine alternierende Anregungsspannung erforderlich. Die Frequenzen dieser Spannung können sowohl im MHz-Bereich als auch im kHz-Bereich liegen. Gemäß der theoretischen Erläuterungen in Kapitel 2.3.3 befindet sich für den kHz-Betrieb die Entladung im  $\gamma$ -Modus. Ein Betrieb im einstelligen MHz-Bereich ist bei der vorliegenden DB-MHCD Konfiguration mit dem im Kapitel 4.2.2 vorgestellten RF-Generator möglich. Da die realisierbaren Spannungsamplituden nur bei  $< 1\text{ kV}_{pp}$  liegen, besitzt die Entladung nur eine geringe Intensität. Das analytische Anwendungsgebiet der DB-MHCD liegt in der optischen Emissionsspektroskopie, wo eine intensive Emission des Mikroplasmas erstrebenswert ist. Hierfür ist die lichtschwache Emission nicht ausreichend, so dass sich die folgenden Entwicklungen und Untersuchungen auf einen Betrieb der DB-MHCD im kHz-Bereich fokussieren.

Zur Zündung einer licht-intensiven DB-MHCD Entladung wurde am ISAS ein speziell auf die Geometrie des Mikroplasmas abgestimmter Hochspannungsgenerator SWG3-50 entwickelt (siehe Abbildung 5.8). Dieser liefert bipolare Rechteckspannungen mit einer Amplitude bis 3 kV und einer Frequenz von 50 kHz und wird im Folgenden als Rechteckgenerator bezeichnet. Eine Betrachtung zur geeigneten Wahl von Frequenz und Amplitude folgt in Kapitel 5.3.1. Zudem ermöglicht die Signalform des Rechtecks eine präzise Visualisierung des Zündvorganges. Der Generator wird von einem DC Hochspannungsnetzteil (Bertan HV power supply 205A) mit frei wählbaren Potentialen versorgt. Bei dem hier angewandten Funktionsprinzip wird die Frequenz durch integrierte



**Abbildung 5.8:** Der Generator SWG3-50 ist eine speziell auf die DB-MHCD abgestimmte Entwicklung mit Rechteckspannungen bis 3 kV bei einer Festfrequenz von 50 kHz.

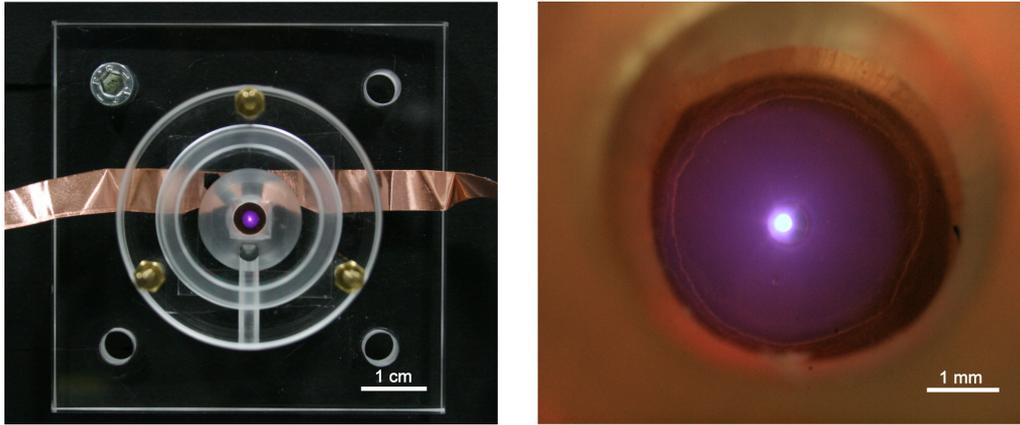


**Abbildung 5.9:** Elektrisches Schaltbild zum DB-MHCD Betrieb. Die angelegte Spannung wird bei  $U_a$  gemessen, die Bestimmung des Stroms erfolgt über die Messung der Spannung  $U_1$  am Messwiderstand  $R_M = 50 \Omega$ . Zudem ist ein Lastwiderstand  $R_L = 25 \text{ k}\Omega$  eingefügt.

Schaltkreise vorgegeben, die einen Oszillator bilden. Die Schaltung der DC Hochspannung in der entsprechenden Frequenz erfolgt über zwei Transistorendstufen. Die hierbei verwendeten Feldeffekttransistoren ermöglichen zum einen die Schaltung von hohen Spannungen bis 3 kV, zum anderen besitzen sie einen geringen Ausgangswiderstand. In Kombination mit den Kapazitäten der Plasmastruktur ist dieser geringe Ausgangswiderstand entscheidend für die Ausbildung der steilen Flanken des Rechtecksignals. Da die Transistoren bei einer Spannung von 2 kV eine hohe Verlustleistung von 20 W aufweisen, ist eine Vorrichtung zur Kühlung notwendig. Ein Vorteil der Schaltung besteht darin, dass sich die Belastung des Generators nicht auf die Signalform und deren Flankensteilheit auswirkt. Somit wird, unabhängig vom Betrieb des DB-MHCD Mikroplasmas, eine konstante Signalform erzielt.

Betrachtet man den Rechteckgenerator unter dem Aspekt der Miniaturisierung, so nimmt dieser ein größeres Volumen ein als der zuvor vorgestellte RF-Generator für die direkte RF-MHCD. Es ist jedoch von Vorteil, dass die Konstruktion dieses Rechteckgenerators lediglich mit geringem technischen Aufwand und ebenfalls geringen Kosten durchführbar ist. Zudem ist durch eine geeignete Wahl der Transformatoren und Kühler eine Reduzierung des Volumens um 85% auf lediglich 1 l realisierbar, so dass auch der Generator dem Miniaturisierungsanspruch der DB-MHCD gerecht werden kann.

Ein weiterer, im Rahmen dieser Arbeit verwendeter Generator ist der kommerziell erhältliche TREK 10/10B-HS Hochspannungsverstärker (Trek Inc., USA). Dieser bietet den Vorteil einer variablen Frequenzeinstellung. Die gewünschte Signalform wird mithilfe eines Frequenzgenerators im niedrigen Spannungsbereich bis ca. 10 V gebildet. Der TREK-Generator verstärkt das Eingangssignal um einen Faktor 1000, so dass Hochspannungen im kV-Bereich erzeugt werden. Dieser Verstärker besitzt jedoch Ausgangstransformatoren, deren Induktivitäten zu Überschwingern und einem abgeflachten, verschliffenen Anstieg des Hochspannungssignals führen. Infolgedessen ist bei dem TREK-Generator die einstellbare Frequenz limitiert. Die gewünschte Hochspannung kann für Frequenzen ab 50 kHz in der gegebenen Zyklusdauer nicht erreicht werden.



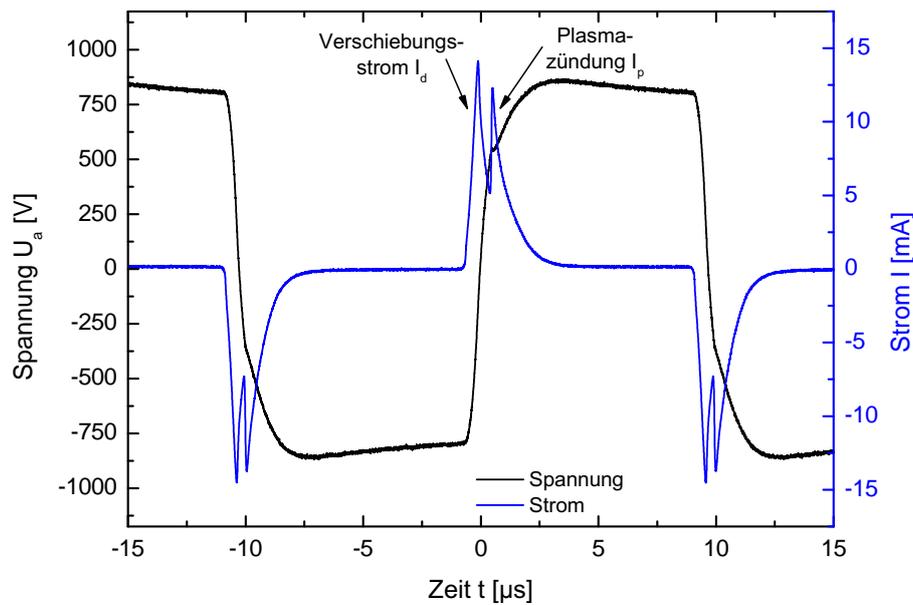
**Abbildung 5.10:** Foto der He DB-MHCD in der Halterung. Die Detailansicht im rechten Bild zeigt das überwiegend auf die fs-Bohrung beschränkte Mikroplasma.

Das elektrische Schaltbild der Konfiguration für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen der DB-MHCD ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Ein Lastwiderstand  $R_L = 25 \text{ k}\Omega$  wird zur Strombegrenzung eingesetzt. Die an der HV-Elektrode anliegende Spannung  $U_a$  wird über einen Hochspannungstastkopf (Tektronix P6015 1000:1) gemessen. Die Bestimmung des Stroms erfolgt über die Messung der Spannung  $U_1$  eines masseseitig eingesetzten, induktionsarmen Messwiderstandes  $R_M = 50 \Omega$ . Die Spannungsmessungen werden über ein digitales Oszilloskop visualisiert (Tektronix, TDS 3014). Das emittierte Licht des Plasmas wird analog zu Abbildung 4.6 über eine konvexe Linse auf eine Glasfaser fokussiert und mit einem optischen Spektrometer analysiert.

### 5.2.2 Strom- und Spannungsverläufe

Eine stabile DB-MHCD Entladung wird in verschiedenen Edelgasumgebungen mit Gasflüssen zwischen  $50\text{-}200 \text{ ml min}^{-1}$  und angelegten Spannungen zwischen  $1\text{-}2 \text{ kV}_{pp}$  bei  $50 \text{ kHz}$  erzeugt. Abbildung 5.10 zeigt Aufnahmen des He DB-MHCD Plasmas. Der DB-MHCD Chip befindet sich in einer Halterung gemäß Kapitel 4.1.1 und die Kontaktierung der Elektroden wird über eine glatte Kupferfolie mit dem elektrisch leitfähigen Klebstofffilm hergestellt. Die Gaszufuhr erfolgt senkrecht zum Chip durch die Öffnung.

Die Detailansicht in Abbildung 5.10 b) zeigt die kreisförmige Aussparung der Kupferelektrode und das hauptsächlich auf die fs-Bohrung beschränkte, intensive Plasma. Das Foto lässt auf einen Plasmadurchmesser von  $250 \mu\text{m}$  schließen. Eine genaue Betrachtung zeigt, dass sich das Plasma ausschließlich in der mit dem fs-Laser gebohrten Öffnung befindet, an den Kanten der Kupferelektrode mit einem Durchmesser von  $500 \mu\text{m}$  liegt keine Entladung vor. Anders als bei der direkten MHCD Entladung breitet sich zudem auf der isolierten Kupferelektrode ein schwaches Nachleuchten des Plasmas aus. Dieses ist charakteristisch für dielektrisch behinderte Entladungen. Aufgrund der dielektrischen Barriere fließen die Ionen nicht vollständig an den Elektroden ab,



**Abbildung 5.11:** Strom- und Spannungsverlauf der He DB-MHCD mit einer Plasmazündung pro Halbzyklus, die durch Ansammlung der Ladungsträger auf dem Dielektrikum nach ca.  $2 \mu\text{s}$  erlischt. Der Verschiebungsstrom wird durch die Spannungsänderung hervorgerufen und ist unabhängig vom Plasma. Parameter:  $U_a = 1,6 \text{ kV}_{\text{pp}}$ ,  $f = 50 \text{ kHz}$ , Gasfluss He  $100 \text{ ml min}^{-1}$ , Rechteckgenerator SWG3-50.

sondern es werden Ionisierungswellen durch den Gasstrom weiter befördert und tragen zu einem Leuchten außerhalb der Elektrodenkonfiguration bei [Mic07a; Mer09; Lu12].

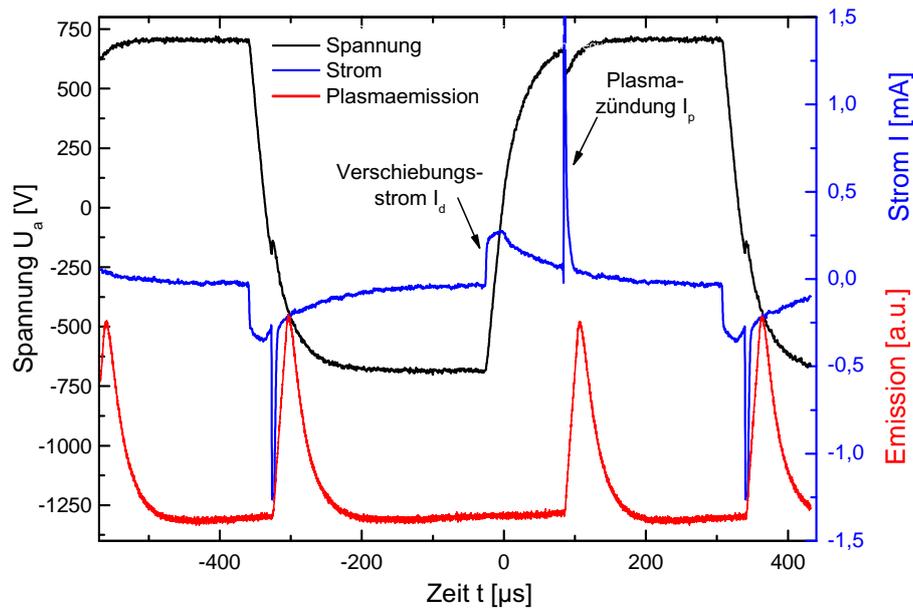
Der Verlauf der Strom- und Spannungscurven der He DB-MHCD ist in Abbildung 5.11 gezeigt. Das Plasma wird mit einer Rechteckspannung von  $1,6 \text{ kV}_{\text{pp}}$  bei  $50 \text{ kHz}$  betrieben, der Heliumgasfluss beträgt  $100 \text{ ml min}^{-1}$ . Die angelegte Spannung  $U_a$  wird durch die schwarze Kurve dargestellt, der gemessene Strom  $I$  durch die blaue Kurve. Der Strom variiert zwischen  $\pm 12 \text{ mA}$  und ist charakterisiert durch zwei Peaks pro Halbzyklus. Die zeitliche Änderung der angelegten Spannung bedingt den ersten Strompeak jedes Halbzykluses. Dieser Strompuls stellt einen passiven, kapazitiv eingekoppelten Strom dar, der durch Polarisierungseffekte der Elektrodenkonfiguration hervorgerufen wird. Er ist unabhängig vom Plasma und wird im folgenden als Verschiebungsstrom  $I_d$  (displacement current) bezeichnet. Der zweite Strompeak kennzeichnet die aktive Plasmazündung  $I_p$ , die bei der vorliegenden Geometrie einmal pro Halbzyklus stattfindet. Die Agglomeration der Ladungsträger auf den dielektrischen Barrieren und die dadurch hervorgerufene Reduktion des elektrischen Feldes im Gasvolumen führt kurze Zeit später zum Erlöschen des Plasmas (siehe Kapitel 2.3.3). Bei der hier vorliegenden Heliumentladung liegt der Maximalwert des aktiven Plasmastroms bei  $I_{p,\text{max}} = 12 \text{ mA}$  mit einer Dauer von rund  $2 \mu\text{s}$ . An Abbildung 5.11 sind zudem geringe Abweichungen der Plasmaströme des positiven und negativen Halbzykluses in Bezug auf die absolute Stromstärke sowie den Zündzeitpunkt zu erkennen. Dies ist auf den Produktionsprozess der DB-MHCD Struktur zurückzuführen. Zunächst können durch die Ausrichtung der Elektroden sowie die Positionierung der Öffnungskavität Unsymmetrien in der Struktur hervorgerufen werden,

zudem besitzt die fs-Bohrung eine konische Ausprägung. Diese Aspekte bedingen die geringfügigen Abweichungen der Plasmaströme.

Die Strom- und Spannungsverläufe zeigen, dass die im kHz-Bereich betriebene DB-MHCD als eine gepulste Entladung betrachtet werden kann, die in jedem Halbzyklus erneut zündet. Die einzelnen Entladungen sind jedoch nicht unabhängig voneinander; sie sind über den Memory-Effekt zu den vorherigen Entladungen verknüpft (siehe hierzu auch Kapitel 6.1). Charakteristisch für die DB-MHCD ist, dass die Entladungsströme  $I_p$  konstant sind. Das bedeutet, dass die Zeitpunkte, zu denen der Durchbruch geschieht sowie Form und Höhe des Strompeaks über den gesamten Betrieb der Entladung konstant bleiben.

Ein Vergleich mit dielektrisch behinderten Entladungen der wissenschaftlichen Fachliteratur stützt diese Beobachtungen. Die Autoren Sublet et al. zeigen für eine dielektrisch behinderte Entladung in Helium mit einer planaren Geometrie und einem Elektrodenabstand von 1 mm, dass exakt eine Plasmazündung pro Halbzyklus vorliegt [Sub06]. Die Autoren Navratil et al. beschreiben diesen Effekt bei einer vergleichbaren planaren Geometrie mit einer sinusförmigen Anregungsspannung [Nav06]. Darüber hinaus zeigen die Forscher, dass durch Erhöhung der Spannungsamplitude ein Doppel-Peak-Modus mit bis zu vier Entladungen pro Halbzyklus erzeugt werden kann. Hierbei steigt die Sinusspannung zwischen den Elektroden nach dem ersten Zündpuls wieder soweit an, dass ein weiterer Durchbruch vollführt werden kann. Dieser Modus kann aufgrund des begrenzten Spannungsbereiches des Rechteckgenerators SWG3-50 bei der He DB-MHCD nicht erreicht werden. Der Vergleich der DB-MHCD mit der Literatur zeigt, dass auch die miniaturisierte Hohlkathodengeometrie mit einem Elektrodenabstand von lediglich 300  $\mu\text{m}$  die prägnanten Mechanismen einer dielektrisch behinderten Entladung aufweist.

Um den gepulsten Charakter der DB-MHCD auch qualitativ durch optische Messungen zu belegen, ist in Abbildung 5.12 die Plasmaemission mithilfe eines Photomultipliers aufgezeichnet. Es ist anzumerken, dass in diesem Fall das DB-MHCD Plasma mit dem TREK-Generator betrieben wird. Im Gegensatz zum Rechteckgenerator ermöglicht der TREK-Generator einen Betrieb des Mikroplasmas bei einer deutlich geringeren Frequenz von 1,5 kHz und einer bipolaren Spannung von 1,5 kV. Auch für diese Betriebsparameter zeigt sich der prägnante Verlauf des Stroms. Bedingt durch die flache Anstiegsflanke der generierten Hochspannung bildet sich ein Verschiebungsstrom  $I_d$  aus. Die Plasmazündung ist durch den kurzen Strompeak  $I_p$  gekennzeichnet. Zeitgleich mit der Plasmazündung  $I_p$  ist die Plasmaemission detektierbar. Die Plasmaemission ist jedoch wesentlich länger als der Strompeak; das Emissionssignal zeigt zunächst einen steilen Anstieg und ein Abklingen mit einer Dauer von bis zu 100  $\mu\text{s}$ . Dieses Abklingen ist durch den für Plasmaentladungen typischen Afterglow bedingt. Das Plasma bleibt bestehen, auch wenn die Anregungsquelle ausgeschaltet ist oder die Spannung nicht mehr zur Aufrechterhaltung ausreicht. Diese temporär begrenzte Aufrechterhaltung des Afterglowplasmas erfolgt z.B. durch langlebige, metastabile Atome, die mittels Penning-Ionisierung weitere Ladungsträger erzeugen oder durch Excimerstrahlung. Typische Lebensdauern metastabiler Atome in Hochdruckentladungen liegen im Mikrosekundenbereich [Tac05; Nie10]. Zum Abklingen des Afterglows führen Elektronenstoß-, Ladungsübertrag-



**Abbildung 5.12:** Die Messung der Plasmaemission mithilfe eines Photomultipliers zeigt den gepulsten Charakter der DB-MHCD. Die Plasmaemission ist deutlich länger als der Strompuls, bedingt durch den Afterglow liegt sie im Bereich von ca.  $100\mu\text{s}$ . Parameter:  $U_a = 1,5\text{ kV}_{\text{pp}}$ ,  $f = 1,5\text{ kHz}$ , Gasfluss He  $100\text{ ml min}^{-1}$ , TREK-Generator.

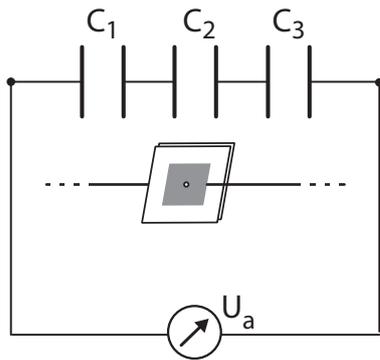
oder Rekombinationsprozesse [Moh10]. Aufgrund dieses Afterglows ist es nicht möglich, den gepulsten Charakter der He DB-MHCD Emission bei einer Frequenz von  $50\text{ kHz}$  aufzulösen. Jedoch kann über die Wahl einer geringeren Frequenz gemäß Abbildung 5.12 qualitativ der gepulste Mechanismus einer DBD-Entladung demonstriert werden.

### Durchschlagsfestigkeit der dielektrischen Barrieren

Für einen Langzeitbetrieb der DB-MHCD ist ein langlebiges Design erforderlich. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf der Durchschlagsfestigkeit der dielektrischen Barriere. Bei der DB-MHCD besteht diese aus einer  $15\mu\text{m}$  dünnen Glasschicht, die in einem chemischen Abscheideverfahren aufgebracht wird. Die an die DB-MHCD angelegte Spannung  $U_a$  fällt an den beiden Glasschichten sowie über dem Gasvolumen ab. Dabei muss sicher gestellt sein, dass die dünnen Glasbarrieren durch angelegte Spannungen im  $\text{kV}$ -Bereich nicht durch einen elektrischen Durchbruch zerstört werden.

Zur Abschätzung des Spannungsabfalls an der DB-MHCD wird die Geometrie über ein Modell paralleler Kondensatoren genähert. Das Ersatzschaltbild in Abbildung 5.13 stellt die einzelnen Kondensatoren dar, die die Glasbarrieren (1,3) und das Gasvolumen (2) kennzeichnen. Die Ladung  $Q$  der drei Kondensatoren ist aufgrund des direkten elektrischen Kontaktes identisch. Demnach gilt für die Kapazität und den Spannungsabfall am jeweiligen Kondensator

$$C_1 U_1 = C_2 U_2 = C_3 U_3. \quad (5.2)$$



**Abbildung 5.13:** Approximation der DB-MHCD Geometrie durch eine planare Kondensatoranordnung.

Die Kapazitäten lassen sich über einen planaren Plattenkondensator abschätzen zu

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (5.3)$$

mit der Elektrodenfläche  $A$ , dem Elektrodenabstand  $d$  und der materialabhängigen Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$ . Die Elektrodenfläche wird als konstant angenommen. Für Glas ist näherungsweise  $\epsilon_r \approx 6$ , für das mit Helium gefüllte Gasvolumen gilt  $\epsilon_r \approx 1$ . Die Elektrodenabstände unterscheiden sich signifikant, die Dicke der Glasbarriere beträgt  $d_{1,3} = 15 \mu\text{m}$ , die Dicke des Gasvolumens beträgt  $d_2 = 300 \mu\text{m}$ . Hieraus ergibt sich, dass die Kapazität der dielektrischen Glasschichten um zwei Größenordnungen größer ist als die Kapazität des Gasvolumens:

$$C_{1,3} \gg C_2 \quad (5.4)$$

$$\Rightarrow U_{1,3} \ll U_2 \quad (5.5)$$

Die Näherung zeigt, dass der größte Teil der angelegten Spannung  $U_a$  über dem Gasvolumen abfällt, nur ein geringer Teil fällt über den dünnen Glasbarrieren ab. Die Durchschlagsfestigkeit von Glas liegt bei mindestens  $20 \text{ kV mm}^{-1} \hat{=} 20 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ . Bei einer angelegten Spannung  $U_a = 2 \text{ kV}$  fällt nur näherungsweise 1% an den dünnen Glasbarrieren ab. Insbesondere für abnehmende Glasdicken nimmt die Durchschlagsfestigkeit erheblich zu [Sch99], so dass auch im während der sehr kurzen Plasmazündung kein Durchschlag zu erwarten ist. Die Abschätzung zeigt somit, dass durch angelegte Spannungen von wenigen Kilovolt kein Durchschlag der dünnen Glasbarrieren herbeigeführt wird. Dies unterstreicht das robuste Design und den langzeitstabilen Betrieb der DB-MHCD. Für die DB-MHCD wurde noch kein Durchschlag der Glasbarrieren beobachtet.

### Leistungseinkopplung

Für die analytische Anwendung der DB-MHCD und insbesondere für die Dissoziation der Analytmoleküle ist die Leistung des Mikroplasmas entscheidend. Die Bestimmung der in das DB-MHCD eingekoppelten Leistung  $P_p$  erfolgt über

$$P_p = \frac{1}{T} \int_0^T U(t) I_p(t) dt. \quad (5.6)$$

Für den effizienten Betrieb der He DB-MHCD mit dem Rechteckgenerator SWG3-50 und den Betriebsparametern gemäß Abbildung 5.11 ergibt sich für eine Plasmazündung mit einer Dauer von  $3 \mu\text{s}$  eine mittlere Leistung von 1,5 W. Betrachtet man die Leistungsaufnahme des He DB-MHCD Plasmas über eine gesamte Periodendauer, so beträgt die mittlere Leistung 0,5 W. Durch die niedrige Leistungsaufnahme findet auch bei der DB-MHCD keine Erhitzung der Struktur statt, so dass keine zusätzlichen Vorrichtungen für die Kühlung der Mikroplasmastruktur getroffen werden müssen. Im Vergleich zur DB-MHCD wird bei den direkten DC- bzw. RF-MHCD Plasmen maximal 1 W eingekoppelt (siehe Kapitel 4.2). Die Leistungsaufnahme der DB-MHCD ist geringer, liegt aber in der gleichen Größenordnung. Die Ursache der geringeren Leistungsaufnahme liegt im nicht-kontinuierlichen Mechanismus der dielektrisch behinderten Entladung. Durch den Betrieb mit dem eigens für diese Mikroplasma-Konfiguration gefertigten Generator erzielt die DB-MHCD trotzdem eine äußerst intensive Emission.

An dieser Stelle ist besonders die hohe Emissionsintensität der DB-MHCD hervorzuheben. Üblicherweise werden dielektrisch behinderte Entladungen infolge ihres gepulsten Charakters mit einem lichtschwachen Plasma assoziiert. Für die DB-MHCD Konfiguration stand jedoch die Zündung eines äußerst intensiven Plasmas im Vordergrund, da erst diese intensive Emission eine emissionsbasierte Anwendung im analytischen Bereich ermöglicht. Zwei Aspekte kamen hierbei zum tragen: Zunächst ermöglicht der Rechteckgenerator die Einkopplung von verhältnismäßig hohen Leistungen und Strömen für dielektrisch behinderte Entladungen innerhalb eines kurzen Zeitintervalls. Zusätzlich konnte durch die Flankensteilheit des Rechteckgenerators eine hohe Frequenz von 50 kHz erzielt werden, so dass die Entladungsereignisse möglichst rasch aufeinanderfolgen. Beide Aspekte führen zu der Ausbildung eines intensiven Mikroplasmas in der DB-MHCD. Im nachfolgenden Kapitel wird die analytische Anwendung der DB-MHCD vorgestellt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der quantitativen Bestimmung der analytischen Sensitivität der DB-MHCD.

### 5.3 Analytische Anwendung der DB-MHCD

In diesem Kapitel wird die analytische Anwendung der DB-MHCD untersucht. DBDs sind durch ihren gepulsten Charakter in der Regel lichtschwächer als direkte DC- oder RF-Entladungen. Dies zeigt sich auch bei der Betrachtung der analytischen Anwendungsgebiete dielektrisch behinderter Entladungen. Sie werden meist zur Ionisierung von Molekülen eingesetzt. Dabei fungiert die DBD als weiche Ionisationsquelle. Dies bedeutet, dass die Analytmoleküle durch das Plasma nicht zerstört werden. Vielmehr vollführen die angeregten Teilchen und Radikale mit der umgebenden Luft chemische Reaktionen, die lediglich zur Ionisierung des Moleküls führen. [Hay09; Ole09; Na07; Har08a]

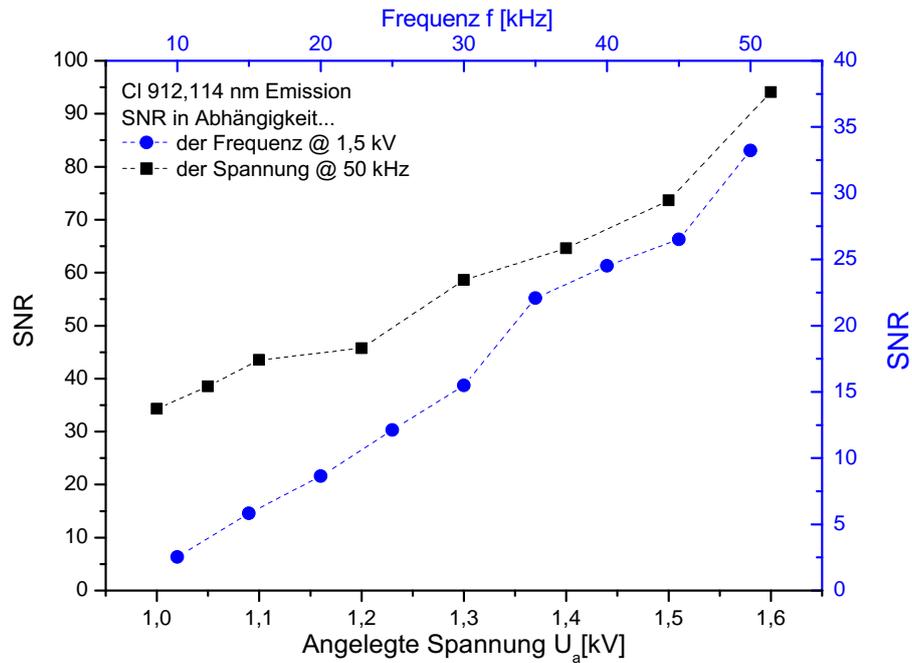
Die an dieser Stelle vorgestellte DB-MHCD hat hingegen zum Ziel, die Analytmoleküle in ihre Elemente zu dissoziieren und diese mittels optischer Emissionsspektroskopie zu detektieren. Voraussetzung hierfür ist eine ausreichende Lichtintensität mit einem guten Signal-zu-Rausch Verhältnis der charakteristischen Analytwellenlängen sowie eine ausreichende Dissoziationsfähigkeit. Es ist erforderlich, dass die gepulste DB-MHCD mit den kontinuierlichen, lichtintensiven DC oder RF Entladungen, die sehr gut für OES geeignet sind, konkurrieren kann.

Im folgenden Kapitel sind Voruntersuchungen der neu entwickelten DB-MHCD gezeigt, die einen Ausblick auf die analytische Anwendbarkeit bieten. Es wird verifiziert, inwieweit die DB-MHCD in der Lage ist, Analytmoleküle zu dissoziieren. Des Weiteren steht eine möglichst hohe Emissionsintensität des DB-MHCD Plasmas im Vordergrund. Zudem ist für analytische Messungen nahe der Nachweisgrenze das Signal-zu-Rausch (SNR) Verhältnis entscheidend. Den Abschluss dieses Kapitels stellt die Bestimmung der Nachweisempfindlichkeit des DB-MHCD Systems dar.

#### 5.3.1 Wahl der geeigneten Anregungsspannung

Zunächst werden die Untersuchungen zur Festlegung der Betriebsparameter der DB-MHCD vorgestellt. Die Intensität des Plasmas kann über die angelegte Spannung gesteuert werden. Wird eine höhere Spannung und somit eine höhere Energie bereitgestellt, so werden eine größere Anzahl ionisierter und angeregter Teilchen mit höherer Energie erzeugt. Die Intensität kann außerdem durch eine Steigerung der Frequenz erhöht werden. Die Frequenzerhöhung führt zu einer Zunahme der Entladungsereignisse der gepulsten Entladung in einem definierten Zeitraum und folglich zur einer Intensitätszunahme des Plasmas im zeitlichen Mittel.

Entscheidend für die Analytik ist nicht die absolute Peakhöhe der Analytemission, sondern das Signal-zu-Rausch Verhältnis (SNR) der jeweiligen Analytemission. Für die hier vorgestellten Untersuchungen wird Freon in Helium betrachtet. Eine detektierbare Cl-Emission zeigt zunächst grundsätzlich, dass die He DB-MHCD in der Lage ist, das Analytmolekül zu dissoziieren und die energetischen Übergänge des Cl-Atoms anzuregen. Zur Wahl der geeigneten Anregungsspannung zeigt Abbildung 5.14 das SNR in Abhängigkeit der Betriebsparameter  $U_a$  und  $f$ . Es wird die



**Abbildung 5.14:** Einfluss der angelegten Spannung  $U_a$  sowie der Frequenz  $f$  der DB-MHCD auf das Signal-zu-Rausch Verhältnis der analytisch relevanten Cl-Emission. Die gestrichelten Linien dienen der Blickführung. Parameter: Freon-Konzentration 360 ppb in He, Gasfluss He  $100 \text{ ml min}^{-1}$ , Generator für Spannungsvariation: Rechteckgenerator SWG3-50, 50 kHz, 1,0-1,6 kV<sub>pp</sub>; Generator für Frequenzvariation: TREK, 1,2 kV, 10-50 kHz.

Analytische Emission Cl 912,114 nm für eine konstante Freonkonzentration von 360 ppb betrachtet. Aufgrund von Einschränkungen seitens der Hochspannungsgeneratoren werden die Messungen mit den zwei unterschiedlichen Generatoren durchgeführt, so dass die Messreihen lediglich qualitativ verglichen werden können.

Variiert man die Frequenz der Anregungsspannung (blaue Symbole), so nimmt das SNR-Verhältnis der Cl-Emission mit steigender Frequenz monoton zu<sup>4</sup>. Bei einer Erhöhung der Frequenz von 10 auf 50 kHz steigt das SNR um das 15-fache, die Zunahme kann als linear angesehen werden. Dies erklärt sich durch die lineare Zunahme an Entladungsereignissen im definierten Zeitintervall der Integrationszeit. Für den hier untersuchten Frequenzbereich zeigt sich, dass ein möglichst hohes SNR der DB-MHCD durch eine hohe Frequenz der Anregungsspannung erzielt werden kann. Hieran knüpft die Entwicklung des Rechteckgenerators SWG3-50 an. Für den Generator wird daher eine konstante Betriebsfrequenz von 50 kHz gewählt, die die Vereinbarkeit mit den verfügbaren elektrischen Bauteilen sowie den technischen Randbedingungen gewährleistet.

Die Variation der Spannungsamplitude wird mit diesem Rechteckgenerator bei einer Festfrequenz von 50 kHz durchgeführt. Das SNR-Verhältnis nimmt mit steigender angelegter Spannung zwischen 1,0 und 1,6 kV monoton zu, es vergrößert sich um mehr als das 3-fache. Dies lässt den Schluss zu,

<sup>4</sup>Dies Experiment wurde mit dem TREK-Generator durchgeführt. Dieser erlaubt bei einer Spannung von 1,2 kV eine Variation der Frequenz bis 50 kHz, aufgrund der begrenzten Flankensteilheit der generierten Ausgangsspannung können keine höheren Frequenzen erzeugt werden und die Spannung ist auf 1,2 kV limitiert.

dass sich die Empfindlichkeit der Cl-Detektion in der gleichen Größenordnung verbessert<sup>5</sup>. Mehrere Ursachen können zu der Zunahme des SNR mit steigender Spannung führen. Unter der Annahme, dass die Cl-Anregung über Elektronenstoß stattfindet, sind die Elektronendichten sowie -energien die entscheidenden Parameter. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Elektronendichte mit zunehmender Spannung ansteigt. Auch die mittlere Elektronenenergie (unter Annahme einer Maxwell'schen Verteilung) steigt monoton mit der Spannung an [Rai91]. Dies führt generell zu einem energiereicheren Plasma mit steigender Spannung und somit zu einer erhöhten Anregungs- und Dissoziationseffizienz des Analyten. Hieraus ergeben sich folgende Betriebsparameter für analytische Messungen der He DB-MHCD mit optimaler Empfindlichkeit. Es wird eine Frequenz von  $f = 50 \text{ kHz}$  und eine Spannungsamplitude von  $U_a = 1,6 \text{ kV}_{pp}$  gewählt.

### 5.3.2 Dissoziationsfähigkeit

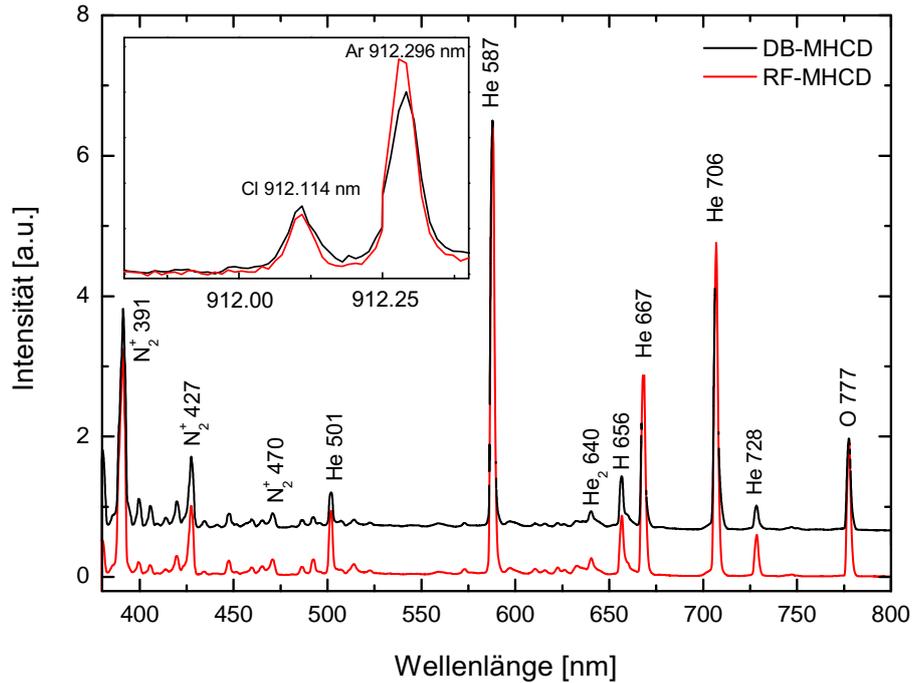
Die Dissoziationsfähigkeit der DB-MHCD ist entscheidend für die Detektion atomarer Analytelemente. Aufgrund des gepulsten Charakters der DB-MHCD und der damit verbundenen verringerten Leistungseinkopplung ist, wird im folgenden das Dissoziationsvermögen in Relation zur kontinuierlichen RF-MHCD qualitativ evaluiert. Hierzu ist ein Vergleich der Emissionsspektren der DB-MHCD Entladung und der RF-MHCD Entladung in Abbildung 5.15 dargestellt. Es handelt sich um eine Entladung in He. Zur Demonstration der Dissoziationsfähigkeit beider Plasmaquellen ist eine Freon-Verunreinigung von 360 ppb zugemischt. Die Betriebsparameter wurden entsprechend gewählt, so dass die Cl-Intensitäten beider Spektren in der gleichen Größenordnung liegen.

Generell sind in beiden Emissionsspektren identische Linien sichtbar: Neben den prominenten atomaren He-Linien (587 nm, 667 nm, 706 nm) sind Emissionen typischer Verunreinigungen des He-Gases in Form von molekularem, ionisiertem Stickstoff  $N_2^+$  sichtbar. Dieser wird durch metastabile Heliumzustände über Penning-Ionisierung angeregt. Neutraler, molekularer Stickstoff  $N_2$  unterhalb von 380 nm ist ebenfalls vorhanden, aufgrund des Wellenlängenbereiches des verwendeten Spektrometers jedoch nicht detektierbar. Zusätzlich sind bei beiden Mikroplasmen Emissionen des Heliumexcimers  $He_2$  bei 640 nm sichtbar.

Die Emissionsspektren beider Plasmaquellen zeigen identische Linien mit vergleichbaren Intensitätsverhältnissen. Dies lässt den Schluss zu, dass sich in beiden Entladungen die fundamentalen Plasmaprozesse ähneln. Das Teilbild in Abbildung 5.15 zeigt die Emission der Cl-Analytlinie bei 912,114 nm beider Plasmen. Hierzu wird das Spektrum mit dem hochauflösenden Echelle-Spektrometer mit identischen Integrationszeiten von 500 ms aufgezeichnet. Beide Plasmaquellen, die DB-MHCD und die RF-MHCD, zeigen eine signifikante Cl-Emission. Diese Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass für beide Plasmaquellen das Analytsignal und ebenfalls das Signal-zu-Rausch-Verhältnis eine vergleichbare Intensität besitzen. Hieraus kann gefolgert werden, dass für die DB-

---

<sup>5</sup>Wie Abbildung 5.14 entnommen werden kann, ist das SNR für den Rechteckgenerator deutlich größer als bei Betrieb mit dem TREK-Generator. Der Rechteckgenerator SWG3-50 ist speziell für die DB-MHCD entwickelt und kann eine deutlich höhere Leistung zur Einkopplung in das Plasma bereitstellen. Dies zeigt sich in der intensiveren Emission.

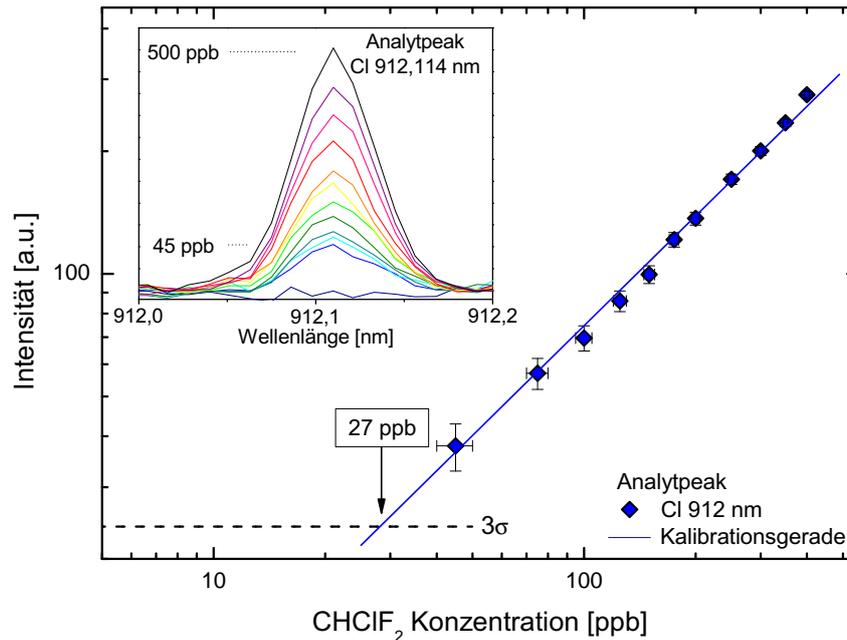


**Abbildung 5.15:** Vergleich der Emissionsspektren der He RF-MHCD und He DB-MHCD im VIS-Bereich, die Basislinie ist zur besseren Unterscheidung vertikal verschoben. Das Teilbild zeigt die Cl-Analytemission im NIR-Bereich beider Plasmaquellen. Parameter: Freonkonzentration 360 ppb in He, Gasfluss 100 ml/min, RF-MHCD: 800V<sub>pp</sub>, 8 MHz, DB-MHCD: 1,4 kV<sub>pp</sub>, 50 kHz, VIS: OceanOptics IT 15 ms, NIR: Echelle-Spektrometer IT 500 ms.

MHCD ein gutes Dissoziationsvermögen zu erwarten ist und die Nachweisempfindlichkeiten beider Plasmaquellen in der gleichen Größenordnung liegen werden. Diese qualitativen Erkenntnis bieten die Grundlage für die analytische Anwendbarkeit der DB-MHCD. Nach dieser lediglich qualitativen Betrachtung erfolgt im anschließenden Kapitel die quantitative Behandlung der analytischen Sensitivität der DB-MHCD.

### 5.3.3 Nachweisempfindlichkeit der DB-MHCD

Nachdem eine intensive Emission der DB-MHCD durch eine geeignete Wahl der Anregungsparameter erreicht und das Dissoziationsvermögen gezeigt wurde, wird in diesem Abschnitt die analytische Leistungsfähigkeit anhand der Nachweisempfindlichkeit von Cl in He quantifiziert. Für einen Vergleich mit der zuvor untersuchten direkten RF-MHCD wird diese Untersuchung analog zu Kapitel 4.4 durchgeführt. Dazu wird eine definierte Freon-Konzentration (CHClF<sub>2</sub>) im ppb-Bereich dem Heliumstrom zugemischt und in das Plasma eingeleitet. Das axial emittierte Licht wird auf eine optische Faser fokussiert und mit dem Echelle-Spektrometer mit einer Integrationszeit von 250 ms analysiert. Das Plasma wird mit 1,6 kV<sub>pp</sub> und 50 kHz betrieben.



**Abbildung 5.16:** Bestimmung der Nachweisempfindlichkeit der DB-MHCD für  $\text{CHClF}_2$  in He anhand der Cl-Analytemission bei 912,114 nm zu 27 ppb. Parameter:  $1,6 \text{ kV}_{\text{pp}}$ ,  $50 \text{ kHz}$ , Gasfluss  $100 \text{ ml min}^{-1}$ .

In Abbildung 5.16 ist die Emissionsintensität in Abhängigkeit der  $\text{CHClF}_2$ -Konzentration bis 500 ppb dargestellt. Eine Betrachtung der Fehler in x-Richtung erfolgt über Unsicherheiten im Mischsystem; Fehlerbalken in y-Richtung ergeben sich über eine Mittelung der Emissionsintensität über drei Messungen. Für die DB-MHCD zeigt sich ein linearer Verlauf der Kalibration. Die geringste gemessene Konzentration beträgt 45 ppb. Mithilfe einer linearen Anpassung der logarithmierten Werte wird eine Kalibrationsgerade erstellt, die eine quantitative Angabe der Sensitivität ermöglicht. Die Extrapolation zur  $3\sigma$ -Grenze ( $3\sigma = 24 \text{ a.u.}$ ) führt zu einer Nachweisgrenze von 27 ppb für Cl in He. Unter Berücksichtigung des Messverfahrens kann die Toleranz der Nachweisgrenze zu  $\pm 3 \text{ ppb}$  abgeschätzt werden. Für die direkte RF-MHCD wurde zuvor eine Sensitivität von 15 ppb Cl in He erzielt. Der Vergleich zeigt, dass beide Nachweisgrenzen in der identischen Größenordnung im unteren ppb-Bereich liegen und sich lediglich um einen Faktor  $< 2$  unterscheiden. Tabelle 5.1 enthält eine Zusammenstellung der relativen Nachweisgrenzen beider Plasmaquellen und absoluten Nachweisgrenzen im Picogramm-Bereich. Unter Berücksichtigung der Genauigkeiten des Analytgemisches und der Reproduzierbarkeit können die Sensitivitäten beider Plasmaquellen als gleichwertig angesehen werden.

Zusammenfassend zeigt auch die neu entwickelte DB-MHCD eine sehr gute Nachweisgrenze für Cl in He, die mit der vorangegangenen RF- und DC-MHCD vergleichbar ist. Positiv ist weiter, dass sich ein linearer Verlauf der Cl-Intensität in Abhängigkeit der Konzentration ergibt, so dass eine Kalibration der Analytkonzentration anhand der Emissionsintensität realisierbar ist. Betrachtet man zusätzlich die vorteilhafte Geometrie der DB-MHCD, die durch die dielektrischen Barrieren

eine Elektrodenzerstörung unterbindet und zu einer herausragenden Standzeit führt, so offenbart die analytische Sensitivität eine hervorragende analytische Eignung der DB-MHCD als Mikroplasmaquelle.

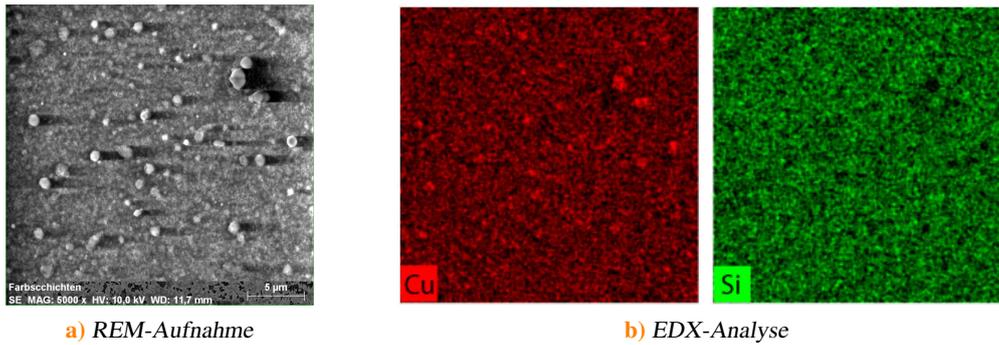
### 5.3.4 Langzeitbetrieb

Der Langzeitbetrieb der Mikroplasmaentladung sowie die Vermeidung des Ionensputterns durch die dielektrische Barriere sind ein zentraler Bestandteil der DB-MHCD Entwicklung. Infolgedessen erfolgt an dieser Stelle eine Evaluierung des Langzeitbetriebs der DB-MHCD sowie der RF-MHCD über einen Zeitraum von 31,5 h. Insbesondere werden die Auswirkungen des Ionensputterns auf die umgebende Halterung und damit verbundenen Einschränkungen in der Transmissionsfähigkeit des optischen Signals betrachtet. Innerhalb dieses Zeitraums funktioniert die DB-MHCD einwandfrei, es besteht kein Hinweis auf eine signifikante Auswirkung des Plasmas auf die 15  $\mu\text{m}$  dünnen dielektrischen Barrieren. An dieser Stelle ist anzumerken, dass im Rahmen der durchgeführten Arbeiten keine einzige DB-MHCD aufgrund von Abnutzungserscheinungen der Struktur zerstört wurde. Es kann daher von einem äußerst geringen Verschleiß und somit von einer sehr langen Lebensdauer ausgegangen werden, die bei Dauerbetrieb mindestens mehreren Tagen bis hin zu Wochen liegt.

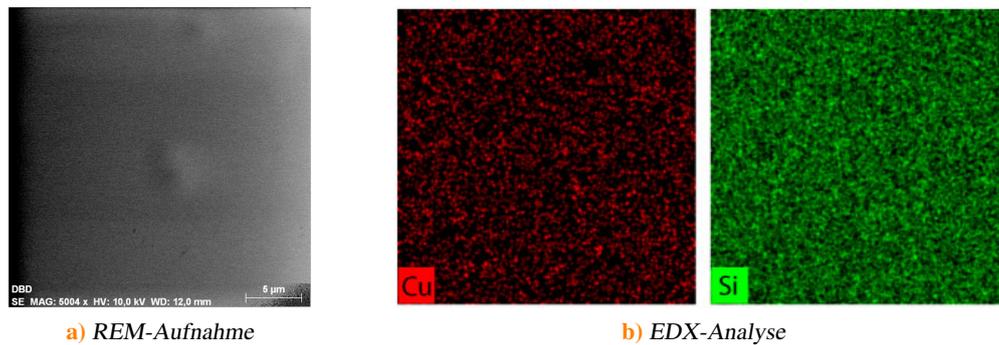
Jedoch offenbaren beide Mikroplasmen einen prägnanten Unterschied im Langzeitbetrieb. Bei der RF-MHCD zeigen sich Ablagerungen an der umgebenden Halterung, speziell am Quarzfenster (siehe Abb. 4.5), bei der DB-MHCD sind keine Ablagerungen sichtbar. Eine Analyse der Glasfenster der RF-MHCD bzw. DB-MHCD nach dem Langzeitbetrieb von 31,5 zeigt diese Unterschiede deutlich. Hierzu stellen die Abbildungen 5.17 und 5.18 die Analyse des Glasfensters mittels einer Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (REM) sowie einer energiedispersiven Röntgenspektroskopie-Analyse (EDX) dar. Im Fall der direkten RF-MHCD zeigen sich nach dem Dauerbetrieb von 31,5 h deutliche Partikelrückstände. Die EDX-Analyse erlaubt eine Identifikation der Elementzugehörigkeit der Partikelrückstände. Dazu ist das Element Kupfer durch die rote Färbung gekennzeichnet und das Silizium als Bestandteil des Quarzglasfensters durch die grüne Färbung. Für die RF-MHCD schlagen sich Kupferpartikel mit einer Größe von bis zu 1  $\mu\text{m}$  auf dem Glasfenster nieder. Bei diesen Partikeln handelt es sich um Elektrodenmaterial, das durch Ionen-

**Tabelle 5.1:** Vergleich der Nachweisgrenzen der dielektrisch behinderten DB-MHCD und direkten RF-MHCD für die Detektion von Cl in He mit dem hochauflösenden Echelle-Spektrometer.

	DB-MHCD	RF-MHCD
relative NWG [ppb]	27	15
$m_{\text{Cl}}$ pro Messung [pg]	17,8	9,9
$m_{\text{Cl}}$ pro 1 s [pg]	71,2	39,6



**Abbildung 5.17:** Analyse des Quarzfensters der RF-MHCD nach einer Betriebszeit von 31,5 h. Es sind deutliche Partikel mit einer Größe von 1 µm auf dem Quarzfenster zu erkennen, die auf Dauer zu einer Abschwächung der Transmission durch das Quarzfenster führen.



**Abbildung 5.18:** Analyse des Quarzfensters der DB-MHCD nach einer Betriebszeit von 31,5 h. Weder in der REM-Aufnahme (a) noch in der EDX-Analyse (b) sind Ablagerungen sichtbar.

sputtern des Plasmas zerstäubt wurde. Im Gegensatz hierzu befinden sich auf dem Quarzfenster der DB-MHCD keine Rückstände (Abbildung 5.18), es handelt sich um reines Glas. Das mittels EDX detektierte Kupfer liegt im Bereich des Untergrundrauschens und lässt keinen Schluss auf Cu-Agglomerationen zu.

Bei der direkten MHCD zeigt sich demnach – trotz alternierender MHz-Spannung – eine Abnutzung der Elektroden durch einen nicht zu vernachlässigenden Sputtereffekt. Dies kann bei der DB-MHCD durch die Isolation der Elektroden verhindert werden. Der Sputtereffekt der RF-MHCD hat keine Auswirkungen auf die analytische Sensitivität, er führt jedoch im Langzeitbetrieb der RF-MHCD zu einer reduzierten Transmissionsfähigkeit des Quarzfenster und somit auch zu einer eingeschränkten analytischen Funktionalität der direkten Entladung.

## 5.4 Diskussion

Die erfolgreiche Entwicklung der dielektrisch behinderten Mikrohohlkathodenentladung (DB-MHCD) konnte im Rahmen dieses Kapitels gezeigt werden. Sie beruht auf der Geometrie des Vorgängers, der direkten Mikrohohlkathodenentladung. Durch Anwendung des Konzepts der dielektrischen Barriere konnte eine räumliche Trennung von Plasma und Elektrode erzielt werden. Auf diese Weise werden typische Probleme von direkten Mikroplasmen, wie eine begrenzte Betriebsdauer durch Elektrodenverschleiß aufgrund von Ionensputtern, durch die neuartige DB-MHCD komplett vermieden. Der Betrieb der DB-MHCD zeigt die prägnanten Eigenschaften dielektrisch behinderter Entladungen, die sich durch eine gepulste Entladungsform mit erneuten Zündungen in jedem Halbzyklus auszeichnen.

Durch das Konzept der dielektrischen Barriere und die damit verbundene Ausbildung eines kalten Plasmas mit einer Gastemperatur nahe Raumtemperatur im Gegensatz zu einem direkten Mikroplasma mit einer Gastemperatur von mehreren Hundert Kelvin, ist die DB-MHCD bestens für ein Lab on a Chip-Entwicklung geeignet, da die Wärmeentwicklung des Plasmas in einem kleinen, abgeschlossenen System äußerst gering ist.

Zusätzlich erweist sich die DB-MHCD als hervorragend geeignet für analytische Anwendungen der optischen Emissionsspektroskopie. Durch einen speziell für diese Entladungsquelle entwickelten Generator, der die unter analytischen Gesichtspunkten optimalen Betriebsparameter von 50 kHz und bis 3 kV<sub>pp</sub> bereitstellt, lässt sich ein licht-intensives Mikroplasma mit einem Durchmesser von 250 μm in der DB-MHCD generieren. Eine quantitative Bestimmung der analytischen Nachweisempfindlichkeit führt zu einer sehr guten Sensitivität von 27 ppb Cl in He. Dieses Detektionslimit ist vergleichbar mit anderen Mikroplasmaquellen, wie die zuvor beschriebenen direkte RF-MHCD.

Ein großer Vorteil der DB-MHCD liegt, neben der Trennung von Plasma und Metallelektrode durch die dielektrische Barriere, im stabilen Langzeitbetrieb zwischen mehreren Tagen bis hin zu Wochen. Im Vergleich zur direkten RF-MHCD lassen sich bei der DB-MHCD keine Partikelablagerungen an der umgebenden Halterung beobachten, die das Transmissionsvermögen einschränken. Somit ist für die DB-MHCD über die gesamte Betriebsdauer eine gleichbleibende analytische Funktionalität gewährleistet.



## Kapitel 6

### Der homogene und filamentierte Entladungsmodus der DB-MHCD

Der Einsatz dielektrisch behinderter Entladungen sowohl in der chemischen Analytik als auch in der industriellen Anwendung erfordert das Verständnis der zugrundeliegenden plasmaphysikalischen Mechanismen dieser Entladungsform. Untersuchungen hierzu wurden vermehrt seit den 2000er Jahren, beispielsweise durch die Forschergruppen um F. Massines und H.-E. Wagner, durchgeführt. Dabei handelt es allerdings stets um Entladungen in makroskopischen Dimensionen, die eine räumlich und zeitlich aufgelöste Diagnostik durch spektroskopische Methoden und elektrische Untersuchungen erlauben [Ghe00; Mas03; Nav06; Mas09; Bra09].

Hingegen zeigt dieses Kapitel grundlegende physikalische Mechanismen miniaturisierter dielektrisch behinderter Entladungen anhand der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten DB-MHCD. Zunächst wird in Abschnitt 6.1 der Memory-Effekt, d.h. der Einfluss von freien Ladungsträgern im Gasvolumen aus vorherigen Plasmazündungen, untersucht. Dazu werden die ersten Zyklen zu Beginn einer DB-MHCD Entladung anhand der Ausprägung der Strompulse evaluiert. Des Weiteren wird der Einfluss des Memory-Effekts auf die Zündspannung erläutert. Im Rahmen der Diskussion dieses Kapitels wird zudem auf die Möglichkeit, mithilfe der Stromsignale der DB-MHCD die Oberflächenladungsdichte auf den Dielektrika abzuschätzen, eingegangen.

In Abschnitt 6.2 wird der Betrieb der DB-MHCD mit verschiedenen Edelgasen untersucht. Dabei werden Aussagen über den vorliegenden Entladungsmodus der DB-MHCD getroffen. Die Betrachtung der Stromsignale erlaubt eine Unterteilung in eine homogene, glimmähnliche Entladung sowie in eine filamentierte Entladung. Zudem wird die Überführung einer filamentierten Entladung in eine homogene durch eine gezielte Zumischung einer Verunreinigung vorgestellt. Im anschließenden Kapitel 8 wird der Einfluss von homogenen und filamentierten Mikro-Barrierenentladungen im Hinblick auf analytische Anwendungen evaluiert und Auswirkungen der unterschiedlichen Entladungsmodi auf die analytisch relevanten Resultate demonstriert. Diese Untersuchungen erfolgen an einer plasmabasierten weichen Ionisierungsquelle, dem Plasmajet. Dabei handelt es sich um eine dielektrisch behinderte Entladung in einer Kapillare mit Abmessungen im Mikrometerbereich. Als Analyten stehen hierbei nicht Elemente im Vordergrund, sondern die Detektion von kompletten Molekülen.

## 6.1 Memory-Effekt der DB-MHCD

Dielektrisch behinderte Entladungen benötigen zur erstmaligen Zündung eine höhere Spannung als zum Aufrechterhalten einer aktiven Entladung. Dieser Effekt beruht auf Restladungsträgern. Dies sind freie Ladungsträger der Plasmazündung des vorhergehenden Plasmazykluses, die im Plasmavolumen verbleiben [Kog03]. Die dielektrischen Barrieren verhindern eine Rekombination dieser Ladungsträger, so dass sie als Oberflächenladungen im Plasmavolumen erhalten bleiben und die Zündung im darauffolgenden Zyklus unterstützen. Dieser Effekt wird als *Memory-Effekt* bezeichnet [Mas09].

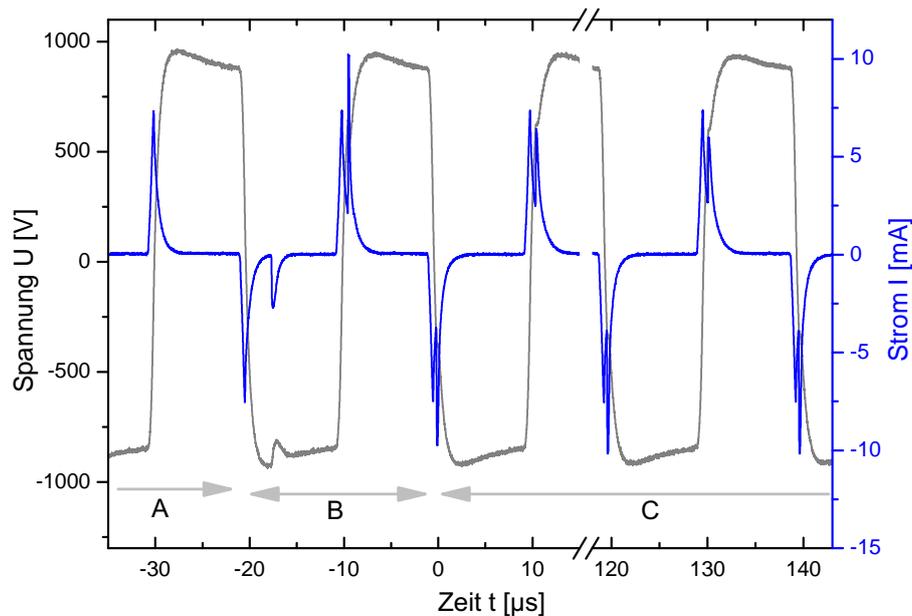
Um eine eindeutige Definition zu gewährleisten, folgt an dieser Stelle die Einführung diverser Begrifflichkeiten bezüglich der in diesem Kapitel verwendeten Variablen. Die Spannung, die zum erstmaligen Zünden der DB-MHCD erforderlich ist, wird als Zündspannung  $U_{ig}$  bezeichnet (ignition). Die Spannung, die zum Zünden der DB-MHCD nach einem definierten Zeitraum  $t_w$  (wait) benötigt wird, wird als  $U_{reig}$  (re-ignition) bezeichnet. Die Durchbruchspannung wird mit  $U_{th}$  (threshold) bezeichnet. Damit ist der Wert der äußeren Spannung zum exakten Zeitpunkt der Zündung in einem Halbzyklus gemeint. Die zum Aufrechterhalten des DB-MHCD Plasmas erforderliche Spannung wird als  $U_b$  (burning) bezeichnet. Speziell  $U_{b,min}$  bezeichnet die minimale Spannung, die zum Aufrechterhalten benötigt wird. Für dielektrisch behinderte Entladungen gilt generell  $U_{ig} > U_b$ .

Die Rolle des Memory-Effekts kann anhand der ersten Zündungen zum Start des Mikroplasmas aufgezeigt werden, siehe Abbildung 6.1. Mit einer Spannungsamplitude von 1,5 kV erfolgt zu einem meist zufälligen Zeitpunkt eine selbständige Zündung der He DB-MHCD. Der zweite Strompeak jedes Entladungszykluses charakterisiert die Plasmazündung. Die dargestellten ersten Entladungen können in drei Bereiche eingeteilt werden: Zunächst ist noch kein Plasma gezündet (A), gefolgt von der Zündung (B) und erst in Abschnitt C sind identische Entladungspulse zu erkennen. Die ersten beiden Entladungen (B), die eine Art „Einschwingvorgang“ darstellen, unterscheiden sich stark von den übrigen. Erst in (C) befindet sich die Entladung im Gleichgewicht<sup>1</sup>.

Die freien Restladungsträger aus dem vorherigen Zyklus beeinflussen den darauf folgenden Durchbruch essentiell. Dies zeigt, dass eine Entladung in jedem Halbzyklus zwar erneut gezündet wird, jedoch ist sie durch den Memory-Effekt mit den vorherigen verknüpft. Es sind immer einige Entladungszyklen erforderlich, um ein stabiles dielektrisch behindertes Plasma zu erzeugen. Der für DBDs charakteristische Memory-Effekt ist auch in der Literatur beschrieben. Die Autoren Massines et al. zeigen die Entwicklung der ersten Strompulse einer makroskopischen, dielektrisch behinderten Entladung (1,8 kV<sub>pp</sub>, 5 kHz) mit einer Elektrodenfläche von 10 cm<sup>2</sup> und nach vier Entladungen wird ein reproduzierbares Stromsignal erreicht [Mas09]. Im Rahmen dieser Dissertation konnte der für dielektrisch behinderte Entladungen typische Memory-Effekt erstmals auch für eine Mikroentladung mit einem Elektrodenabstand von 300 μm nachgewiesen werden.

---

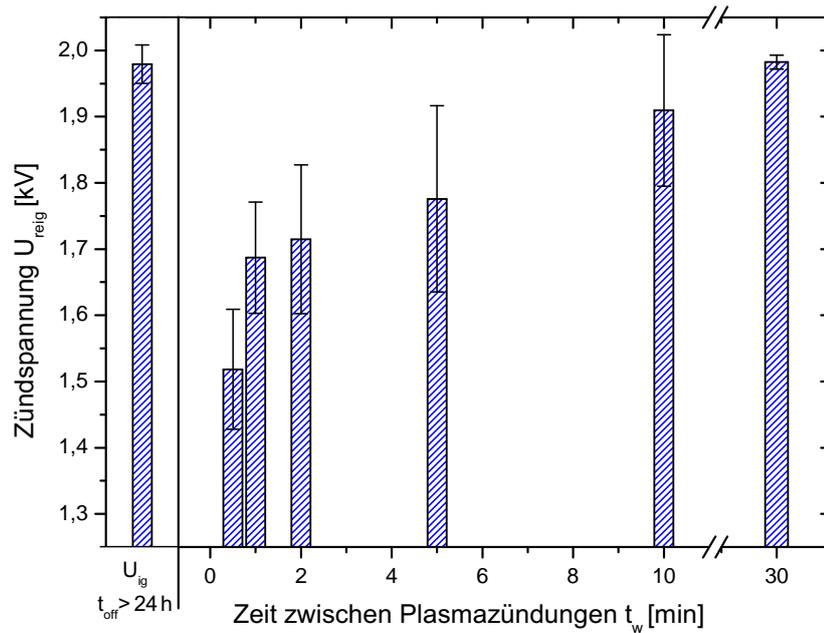
<sup>1</sup>Die durch den Produktionsprozess bedingten, geringfügigen Asymmetrien der DB-MHCD Struktur führen zu den leicht abweichenden Ausprägungen des Plasmastroms des negativen und positiven Halbzykluses.



**Abbildung 6.1:** Erste Entladungszyklen einer He DB-MHCD und Auswirkungen des Memory-Effekts: (A) noch nicht gezündete Entladung (B) erste Entladungspulse (C) DB-MHCD Entladung im Gleichgewicht. Erst in (C) bildet sich eine stabile Entladung durch den Einfluss freier Restladungsträger der vorangegangenen Entladungen aus. Parameter:  $U_a = 1,5 \text{ kV}_{pp}$ , He  $100 \text{ ml min}^{-1}$ .

Der Memory-Effekt hat neben dem Einschwingvorgang der DB-MHCD noch weitere Folgen: Freie Ladungsträger sammeln sich nach Abschalten des Plasmas als Oberflächenladungen auf den Dielektrika und beeinflussen das erneute Anschalten eines DBD-Plasmas auch nach einer längeren Ruhezeit  $t_w$ . Um diesen Effekt aufzuzeigen, wird im Folgenden die Spannung, die für die erstmalige Zündung des Plasmas erforderlich ist, nach definierten Ruhezeiten untersucht. Für dieses Experiment wird das He DB-MHCD Plasma für jeweils  $t_p = 30 \text{ s}$  selbstständig gezündet und die erforderliche Zündspannung  $U_{ig}$  gemessen. Nach einem definierten Ruhezeitraum  $t_w$  wird das Plasma wieder selbstständig gezündet und die erforderliche Zündspannung  $U_{reig}$  bestimmt.

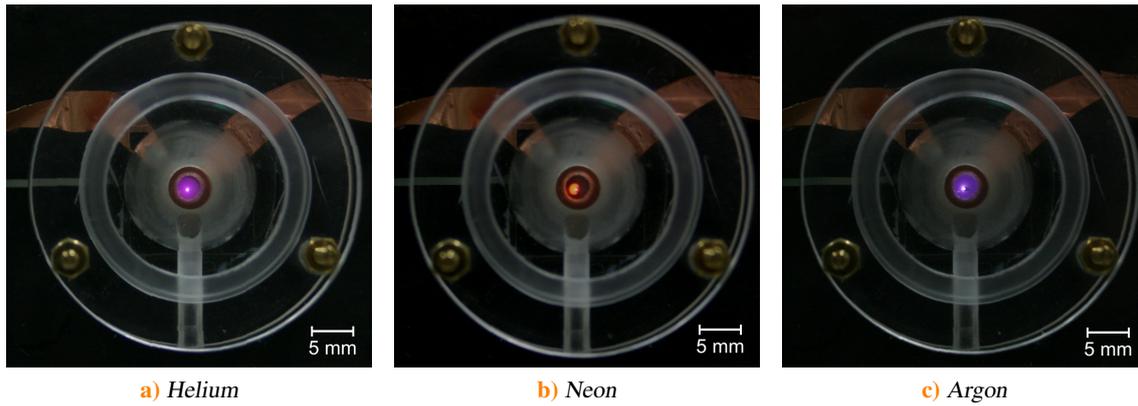
Die Zündspannungen in Abhängigkeit der Ruhezeit sind in Abb. 6.2 dargestellt. Für die erste Zündung mit  $t_w > 24 \text{ h}$  beträgt  $U_{ig} = 1,98 \pm 0,02 \text{ kV}$ . Hierbei kann angenommen werden, dass sich weder freie Ladungsträger im Gasvolumen noch als Oberflächenladungen auf den dielektrischen Glasschichten befinden. Variiert man nun die Ruhezeit  $t_w$  zwischen den Plasmazündungen zwischen  $30 \text{ s}$  und  $30 \text{ min}$ , so wird sichtbar, dass für kleine Ruhezeiten eine deutlich geringere Zündspannung erforderlich sind. Nach einer Ruhezeit von  $30 \text{ s}$  sinkt die erforderliche Zündspannung auf  $U_{reig} = 1,52 \pm 0,08 \text{ kV}$  ab. Nach  $10 \text{ min}$  Ruhezeit beträgt  $U_{reig} = 1,91 \pm 0,12 \text{ kV}$  und nach ca.  $30 \text{ min}$  Ruhezeit ist der ursprüngliche Wert wieder erreicht. Bei der hier vorliegenden He DB-MHCD sind also noch Restladungen der vorherigen Entladung vorhanden, die den erneuten Durchbruch bei einer geringeren Spannung ermöglichen. Es zeigt sich, dass nach ca.  $30 \text{ min}$  Ruhezeit diese Oberflächenladungen auf den dielektrischen Barrieren der Mikroentladung rekombiniert sind und der Memory-Effekt ab diesem Zeitpunkt keine Auswirkung mehr auf die Zündung hat.



**Abbildung 6.2:** Zündspannung der DB-MHCD in Abhängigkeit der Ruhezeit  $t_w$  zwischen konstanten Plasmabrennzeiten von  $t_p = 30 \text{ s}$ . Für Ruhezeiten kleiner 30 min beeinflussen auf den Dielektrika vorhandene Oberflächenladungen des vorherigen Zykluses den Plasmadurchbruch und führen zu einer Herabsetzung der erforderlichen Zündspannung  $U_{\text{reig}}$ .

Die Literatur zeigt eine ähnliche Untersuchung anhand einer planaren DBD-Anordnung mit einer Elektrodenfläche von  $4 \text{ cm}^2$ , einem Elektrodenabstand von  $1,1 \text{ mm}$  und Glasdielektrika mit einer Dicke von  $2,1 \text{ mm}$  [Bra09]. Die Autoren Brandenburg et al. kommen dabei zu dem Ergebnis, dass eine Ruhezeit von  $14 \text{ h}$  benötigt wird, bis die Oberflächenladungen vollständig rekombiniert sind. Ein Vergleich mit der hier vorliegenden Mikroentladung zeigt, dass bei der DB-MHCD ein vergleichbarer Effekt auftritt. Die zeitliche Ausdehnung des Memory-Effekts ist bei der DB-MHCD Mikroentladung aufgrund der geringeren Abmessungen der Elektrodenflächen und Dielektrika jedoch deutlich schwächer ausgeprägt.

Zusammenfassend zeigen diese Messungen, dass die neu entwickelte Konfiguration des DB-MHCD Mikroplasmas die charakteristischen Verhaltensweisen von Barrierenentladungen im makroskopischen Bereich aufweist. Es belegt, dass die beobachteten Mechanismen auch bei Skalierung in den Mikrometerbereich erhalten bleiben.



**Abbildung 6.3:** Die DB-MHCD Mikroplasmen in den Edelgasen Helium, Neon und Argon zeigen die prägnante Färbung gemäß der charakteristischen Spektrallinien.

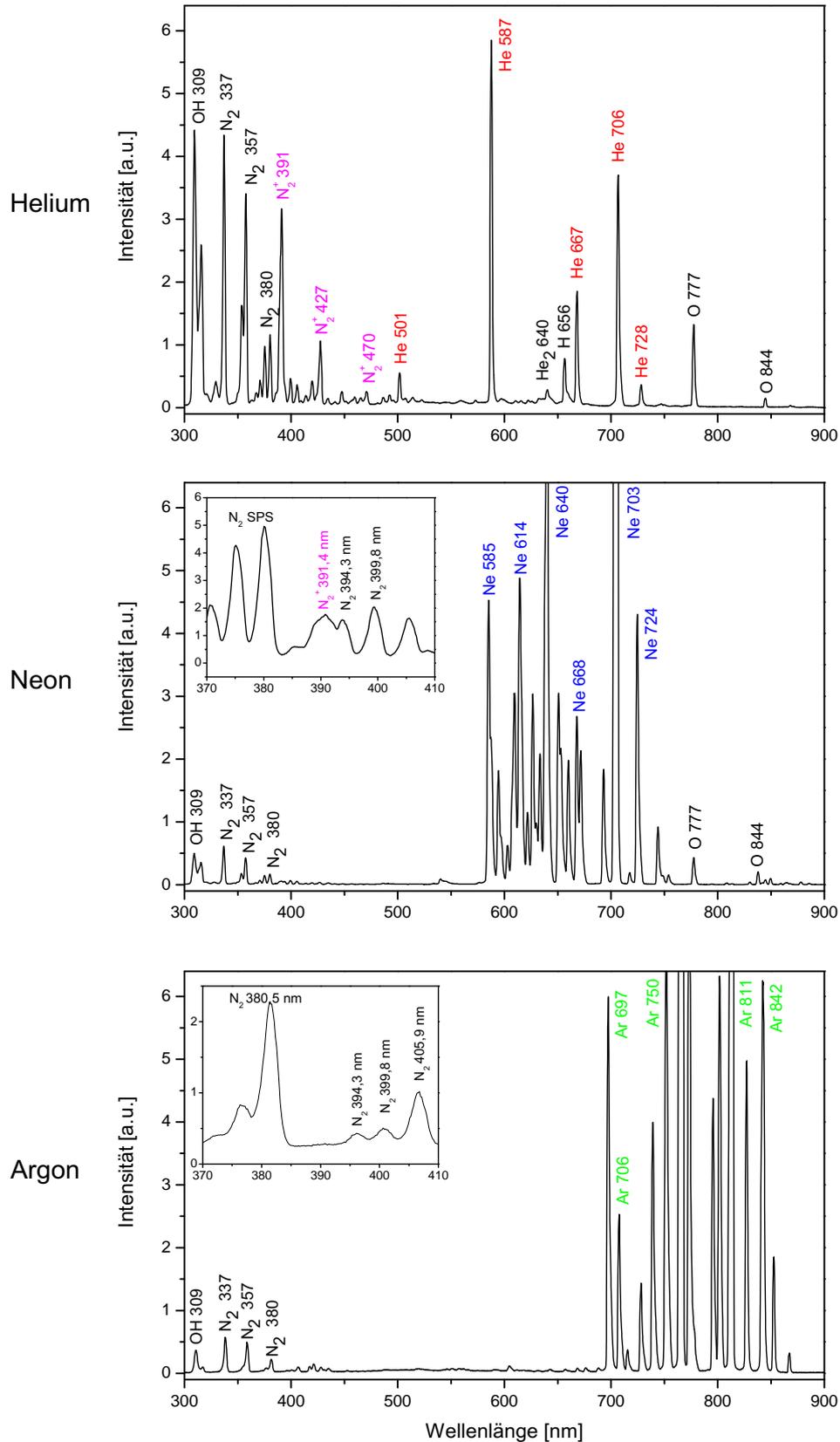
## 6.2 Der Entladungsmodus der DB-MHCD

Im Folgenden werden Untersuchungen an der DB-MHCD mit unterschiedlichen Edelgasen vorgestellt. Zudem werden die, je nach Edelgas vorliegenden Entladungsmodi der DB-MHCD, charakterisiert. Bei dielektrisch behinderten Entladungen unterscheidet man zwischen homogenen, glimmähnlichen Entladungen, bei denen sich das Plasma auf den gesamten Elektrodenflächen ausdehnt und filamentierten Entladungen, die lediglich auf individuelle, sehr kleine Mikroentladungen bzw. Entladungskanäle beschränkt sind (siehe Kapitel 2.3.3). Bei den gegebenen Dimensionen und Geometrien der Mikroentladung ist es allerdings kaum möglich, das Plasma zeitlich und räumlich hochaufgelöst zu beobachten und eine Zuordnung der Entladungsmodi gemäß des optischen Erscheinungsbildes durchzuführen. Dieses Kapitel zeigt eine alternative Möglichkeit zur Einordnung anhand der Signalform der Plasmaströme.

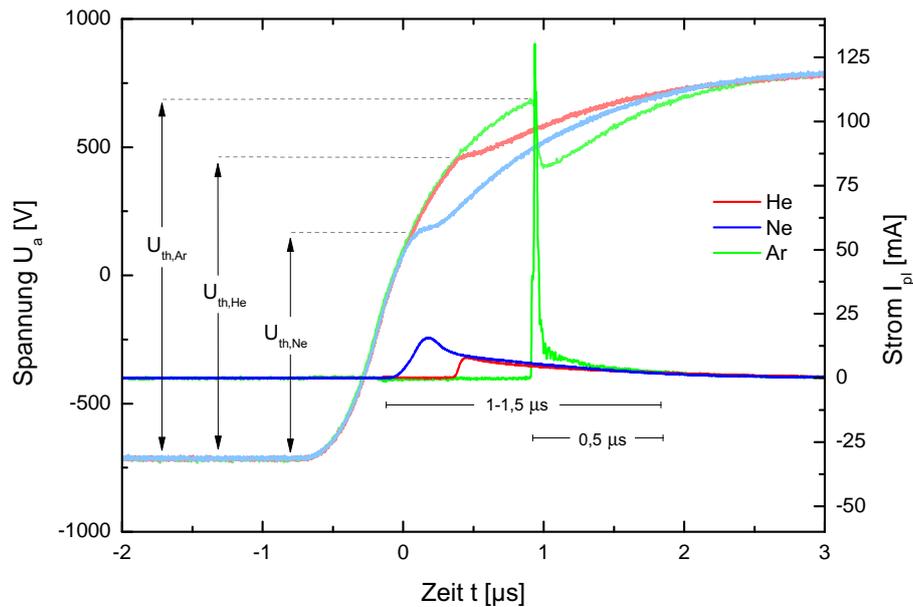
### 6.2.1 Die DB-MHCD in Helium, Neon und Argon

Für die hier gezeigten Experimente werden die Edelgase Helium, Neon und Argon der Reinheit 5.0 verwendet. Neben dem reinen Edelgas enthalten sie Verunreinigungen durch Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenwasserstoff sowie molekularen Stickstoff in einer Konzentration von 3 ppm. Der experimentelle Aufbau erfolgt analog zur Beschreibung in Kapitel 4.1.1.

Abbildung 6.3 zeigt Fotos der DB-MHCD in He, Ne und Ar mit ihren typischen Färbungen pink, orange und blau-violett. Abbildung 6.4 beinhaltet die zugehörigen charakteristischen Emissionsspektren im sichtbaren Spektralbereich. Bei allen Plasmen sind Emissionslinien der jeweiligen angeregten atomaren Zustände zu erkennen, zusätzlich sind Emissionen der im Edelgas enthaltenen Verunreinigungen  $N_2$ , O, OH und H sichtbar. In Abbildung 6.5 sind die Strom-Spannungskurven für die drei Edelgase bei konstanter äußerer Spannung  $U_a = 1,5 \text{ kV}_{pp}$  dargestellt. Der Übersicht halber ist nur der positive Spannungspuls gezeigt, der negative Spannungspuls zeigt qualitativ ein



**Abbildung 6.4:** Emissionsspektren der DB-MHCD in den Edelgasen Helium, Neon und Argon mit ihren jeweils charakteristischen Spektrallinien. Parameter:  $U_a = 1,5 \text{ kV}_{pp}$ ,  $f = 50 \text{ kHz}$ , Gasfluss  $100 \text{ ml min}^{-1}$ .



**Abbildung 6.5:** Spannungsverlauf der DB-MHCD für verschiedene Edelgase. Der Plasmastrom der Ar-Entladung weicht deutlich von den Verläufen der He- und Ne-Plasmaströme ab. Zudem zündet die Ar DB-MHCD erst bei einer weitaus höheren Spannung  $U_{th}$  als He und Ne. Parameter:  $U_a = 1,5 \text{ kV}_{pp}$ ,  $f = 50 \text{ kHz}$ , Gasfluss  $100 \text{ ml min}^{-1}$ .

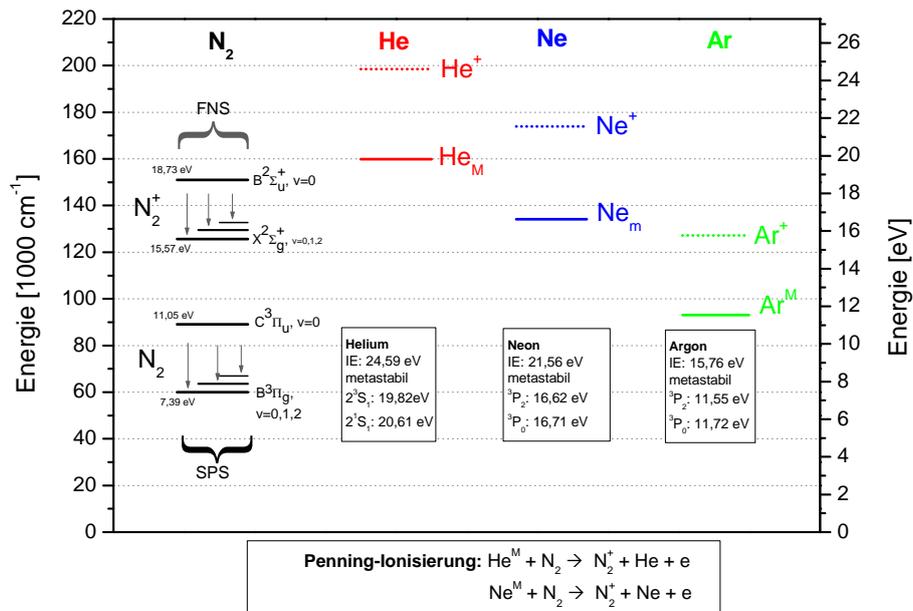
identisches Verhalten. Des Weiteren wird der Verschiebungsstrom, der unabhängig vom Plasma und somit auch vom Gas ist, subtrahiert und lediglich der Plasmastrom gezeigt. Für alle Plasmagase sind die Strompulse stabil, d.h. die Entladung zündet in jedem Zyklus zum gleichen Zeitpunkt. Diese Zündung findet stets bei einem konstanten Wert der äußeren angelegten Spannung statt. Dieser Wert wird als Durchbruchspannung  $U_{th}$  bezeichnet und beträgt für die jeweiligen Gase

$$U_{th,He} = 1,18 \text{ kV} \quad (6.1)$$

$$U_{th,Ne} = 0,89 \text{ kV} \quad (6.2)$$

$$U_{th,Ar} = 1,40 \text{ kV}. \quad (6.3)$$

Ar zeigt die höchste Durchbruchspannung, gefolgt von He und Ne. Betrachtet man die Plasmaströme, so zeigen die He und Ne DB-MHCD einen ähnlichen flachen Verlauf mit einem Maximum von 10-20 mA und einer Länge von ca. 1-1,5  $\mu\text{s}$ . Im Fall von Ar zeigt der Plasmastrom eine sehr steile Anstiegsflanke: Der Puls erreicht eine maximale Stromstärke von über 100 mA bei einer Dauer von lediglich ca. 0,5  $\mu\text{s}$ . Um diese Unterschiede in der erforderlichen Zündspannung  $U_{th}$  und der Signalform der Plasmaströme zu erklären, werden zunächst die Energieschemata der Edelgase hinzugezogen. Abb. 6.6 zeigt die Niveaus der angeregten und einfach ionisierten Zustände von He, Ne, Ar sowie  $\text{N}_2$ . Die Edelgase verfügen über eine ähnliche elektronische Struktur mit abnehmender Ionisierungsenergie (IE) gemäß der Ordnungszahl. Für molekularen Stickstoff unterscheidet man zwischen Banden des angeregten, neutralen Stickstoffs  $\text{N}_2$  ( $\text{C} \rightarrow \text{B}$ ) und des energetisch höher liegenden, ionisierten Stickstoffs  $\text{N}_2^+$  ( $\text{B} \rightarrow \text{X}$ ).



**Abbildung 6.6:** Energielevel für die Edelgase He, Ne und Ar und die enthaltene  $\text{N}_2$ -Verunreinigung. Für Entladungen in He und Ne ist Penning-Ionisierung via  $\text{N}_2$  möglich, für Ar-Entladungen hingegen nicht. Angaben aus [NIS11].

Es liegt die Vermutung nahe, dass die Durchbruchspannung  $U_{th}$  direkt von der IE abhängt. Für die Plasmazündung ist die Bildung von Edelgasionen entscheidend, für eine höhere IE müsste daher eine höhere Energie durch ein größeres elektrisches Feld Voraussetzung sein. Demnach müsste die Zündung eines He-Plasmas die höchste Spannung erfordern, da es die höchste Ionisierungsenergie besitzt (He IE = 24,6 eV). Analog sollte Neon bei kleineren Spannungen zünden (Ne IE = 21,6 eV) und für ein Ar-Plasma sollten noch niedrigere Werte ausreichen (Ar IE = 15,7 eV).

Experimentell lässt sich dieses Verhalten für die Zündspannungen von He und Ne beobachten, es gilt  $U_{th,He} > U_{th,Ne}$ . Dieses Verhalten ist ebenfalls in Übereinstimmung mit der Paschen-Kurve, Abbildung 2.11, die die Zündspannungen verschiedener Plasmagase in Abhängigkeit von  $pd$  beschreibt. Es zeigt sich, dass sie trotz der stark miniaturisierten Dimensionen, des Hochdruckbetriebes und der Hohlkathodenkonfiguration auch unter diesen experimentellen Bedingungen für die Plasmagase He und Ne ihre Gültigkeit behält.

Allerdings besitzt Argon eine experimentell eine deutlich höhere Zündspannung. Dies steht im Widerspruch zur zuvor vermuteten Abhängigkeit der Zündspannung von der Ionisierungsenergie. Aus diesem Grund ist dieser Ansatz nicht ausreichend zur Erklärung der Zündspannungen und zur Interpretation der Plasmaströme geeignet. Zur weiteren Erklärung wird im Folgenden die Ladungsträgererzeugung betrachtet. Hieran wird es möglich sein, die vorherrschenden Ionisierungsmechanismen der Ar-Entladung von He und Ne zu unterscheiden und die unterschiedlichen Signalformen der Plasmaströme durch unterschiedliche Entladungsmodi zu erklären.

### 6.2.2 Homogene und filamentartige DB-MHCD

Der wichtigste Prozess zur Ladungsträgererzeugung in Gasentladungen ist *Elektronenstoßionisierung*. Dabei stoßen beschleunigte Elektronen inelastisch mit Gasteilchen und führen so zur Anregung oder Ionisierung gemäß



Hierbei stellt  $A$  das jeweilige Plasmagas dar. Bei ausreichender Energie vervielfachen sich die Ladungsträger durch diesen Mechanismus lawinenartig (Gasverstärkung).

Bei genauer Betrachtung der Emissionsspektren in Abb. 6.4 fällt auf, dass in der He und Ne DB-MHCD Linien des ersten negativen Systems von  $N_2^+$  sichtbar sind. Dabei handelt es sich um ionisierte Stickstoffmoleküle des Übergangs vom elektronisch angeregten Niveau  $B^2\Sigma_u^+$  auf den Grundzustand  $X^2\Sigma_g^+$ . Diese Stickstoffionen werden durch Stoß mit angeregten Atomen erzeugt, deren Energie größer als das Ionisierungspotential des Stickstoffs (IE 15,5 eV) ist, vgl. Abbildung 6.6. Handelt es sich bei den Ionisierungspartnern dieses Prozesses speziell um metastabile Atome, so spricht man von *Penning-Ionisierung* [Pen27]:



Je nach Energieniveau der metastabilen Atome werden  $N_2^+$  im angeregten Zustand (B) oder im Grundzustand (X) erzeugt. Neben direkter Elektronenstoßionisierung ist im Falle von He und Ne mit Penning-Ionisierung somit ein zweiter Prozess möglich, der zur Entstehung freier Ladungsträger dient. Dieser zweite Prozess kann in Argon aufgrund der geringeren Energie der metastabilen Argonatome nicht stattfinden.

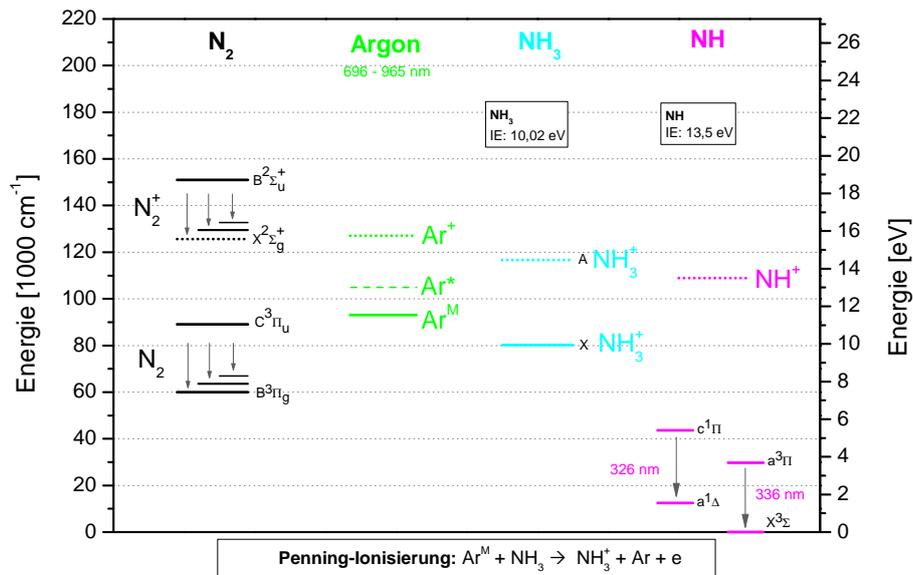
Wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, können dielektrisch behinderte Entladungen im wesentlichen in zwei Formen vorliegen. Es wird zwischen Streamer- oder filamentartigen Entladungen sowie homogenen Entladungen unterschieden. Im Folgenden wird der Zusammenhang der zwei Entladungsformen und der verschiedenen Ionisierungsmechanismen in He, Ne und Ar herausgestellt. Streamerentladungen bestehen aus filamentartigen Mikroentladungen. Dieser Entladungstyp zeichnet sich besonders durch kurze Strompulse ( $< 100$  ns) mit hoher Stromdichte ab, die zeitlich und räumlich zufällig verteilt sind. Die Streamer werden durch schnell anwachsende Elektronenlawinen verursacht, der Ionisierungsmechanismus beruht dabei auf direkter Elektronenstoßionisierung. Um einen Streamerdurchbruch zu erzeugen, muss im Beispiel von He die Elektronenenergie eine Schwelle von 24,6 eV übersteigen. Der Durchbruch geschieht hierbei ohne einen signifikanten Beitrag der Sekundärelektronenemission an der Kathodenoberfläche. [Mas09]

Im Falle von He und Ne kann neben Elektronenstoßionisierung auch Penning-Ionisierung als zweiter Ionisierungsmechanismus vorliegen. Für das Beispiel des He müssen also nicht 24,6 eV zur Ionisierung, sondern nur 19,8 eV für  $\text{He}_m$  aufgebracht werden. Somit erlaubt dieser Prozess eine effiziente Ionisierung auch bei geringeren äußeren Feldern. So ist schon bei geringen Feldstärken eine Plasmazündung möglich, ohne dass sich ein vollständiger Streamer ausbilden kann. Bedingt durch den zweistufigen Ionisierungsprozess herrscht in Penning-Gasen eine Vorionisierung, die schon bei geringen Feldern zu einer ausreichenden Ionisierungsrate führt. In He und Ne findet ein Townsend-Durchbruch statt. Dieser wird durch Penning-Ionisierung begünstigt, da hohe lokale elektrische Feldgradienten vermieden werden und die Bildung von schnell anwachsenden Elektronenlawinen und folglich Streamern unterdrückt wird. Aufgrund der langsameren Ionisierung bleibt den Ladungsträgern genügend Zeit, um zur Kathode zu gelangen und dort Sekundärelektronen herauszulösen. Durch die Wahl geeigneter elektrischer Parameter kann die Barrierentladung in eine glimmähnliche Entladung gemäß der UI-Kennlinie (Abbildung 2.4) überführt werden, so dass sich ein Kathodenfall und eine positive Säule ausbilden. [Mas09; Bra09]

Zusätzlich zur reinen Elektronenstoßionisierung ermöglicht im Fall der He bzw. Ne DB-MHCD Penning-Ionisierung die Erzeugung weiterer Ladungsträger gemäß der Gleichung (6.7). Dies liefert eine Erklärung für die unterschiedlichen Formen der Plasmaströme, siehe Abb. 6.5. In He und Ne liegt eine homogene, glimmähnliche Entladung vor, diese kennzeichnet sich durch eine langsamere Ionisierung mit moderat ansteigenden Strompulsen. Damit verbunden ist auch die Ausbildung eines negativen Glimmlichts vor der temporären Kathode, die in den Publikationen [Klo10; Nav06; Kun02] in makroskopischen Barrierentladungen beschrieben wurde. Um diesen Modus zu erreichen, ist die im He- bzw. Ne-Gas enthaltene Verunreinigung  $\text{N}_2$  essentiell notwendig. Beim Erlöschen der DB-MHCD Entladung bildet sich zudem ein flacher Abfall des Plasmastroms aus. Dieser wird durch weiterführende Penning-Ionisierung der metastabilen, d.h. langlebigen Edelgaszustände mit dem  $\text{N}_2$ -Molekülen hervorgerufen.

Bei der Ar DB-MHCD hingegen liegt durch die fehlende Penning-Ionisierung eine filamentartige, streamerähnliche Entladung vor, was zu einem raschen Anstieg der Stromstärke führt. Die Energien der  $\text{Ar}_m$  (11,7 eV) reichen nicht aus, um Penning-Ionisierung mit  $\text{N}_2$  (IE 15,5 eV) durchzuführen. Aufgrund fehlender Penning-Ionisierung durch metastabile Atome zeigt der Plasmastrom für Ar zudem einen steilen Abfall. Üblicherweise besteht eine filamentierte Entladung aus einer Vielzahl Streamerentladungen, die sich zufällig verteilt im Entladungsvolumen ausbreiten (vgl. Abbildung 2.7). Jedoch erlauben sehr kleine Elektrodenkonfigurationen auch eine Erzeugung von Einzelstreamern [Ber06]. Diese kleinen Dimensionen sind für die DB-MHCD mit einem Elektrodenabstand von 300  $\mu\text{m}$  und einem Öffnungsdurchmesser von 200  $\mu\text{m}$  erfüllt. Die Ausbildung eines Einzelstreamers, der durch einen einzelnen Strompeak pro Halbzyklus gekennzeichnet ist, ist sehr wahrscheinlich.

Diese Überlegungen zeigen, dass sich in der DB-MHCD je nach Gaszusammensetzung verschiedene Entladungsmodi ausbilden, die dem glimmähnlichen, homogenen bzw. dem filamentartigen Modus einer Barrierentladung zugeordnet werden können. In den Penning-Gasen He und Ne ist durch



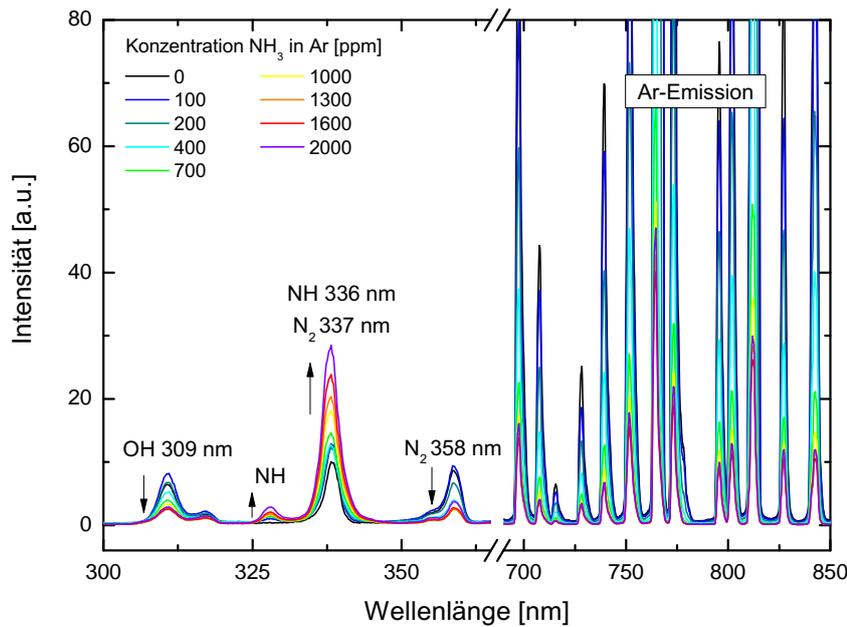
**Abbildung 6.7:** Energielevel für Ar, NH<sub>3</sub>, NH und N<sub>2</sub>. Die Beimischung der NH<sub>3</sub>-Verunreinigung ermöglicht Penning-Ionisierung in einem Ar-Plasma. Angaben aus [NIS11].

eine Vorionisierung eine homogene Plasmazündung bei geringeren Spannungen möglich. Für die filamentartige Entladung in Argon ist eine höhere Betriebsspannung erforderlich, da die vollständige Ionisierungsenergie für einen Streamerdurchbruch aufgebracht werden muss. Diese Untersuchungen zeigen, dass die etablierten Konzepte der Barrierenentladungen auf die DB-MHCD mit ihren stark miniaturisierten Dimensionen und ihrer komplexen Geometrie übertragen werden können.

### 6.2.3 Erzeugung einer homogenen Entladung in Argon mit NH<sub>3</sub>

Um diese Folgerungen weiter zu belegen, wird in einem nächsten Schritt gezielt Argongas mit einer Verunreinigung versetzt, so dass auch in Ar Penning-Ionisierung erfolgt und ein homogener Modus gebildet werden kann. Hierzu wird NH<sub>3</sub> gewählt [Mas09; Klo10]. Die Ionisierungsenergie von NH<sub>3</sub> beträgt 10,0 eV, somit kann Ar<sub>m</sub> (11,7 eV) Penning-Ionisierung dieser Moleküle ausführen. Die Energieniveaus der beteiligten Gase sind in Abbildung 6.7 aufgeführt. Zur Durchführung dieser Untersuchung wird die Ar DB-MHCD mit NH<sub>3</sub>-Verunreinigungen zwischen 0 und 2000 ppm versetzt. Die Gasmischung wird analog zur Beschreibung in Kapitel 4.1.2 durchgeführt.

Die optischen Emissionsspektren in Abbildung 6.8 im UV/VIS Bereich zeigen dominante Ar-Linien zwischen 696 und 794 nm und Emissionen von angeregten Zuständen des NH-Radikals. Dabei handelt es sich um Emissionen bei 326 nm (NH c<sup>1</sup>Π → a<sup>1</sup>Δ) und 336 nm (NH A<sup>3</sup>Π → X<sup>3</sup>Σ). Des Weiteren sind Emissionen des OH-Radikals bei 310 und 314 nm vorhanden (OH A<sup>2</sup>Σ → X<sup>2</sup>Π) und Emissionen des zweiten positiven Systems des Stickstoff (N<sub>2</sub> C<sup>3</sup>Π → B<sup>3</sup>Π) mit den intensivsten Linien bei 337, 358 und 380 nm [NIS11].



**Abbildung 6.8:** Emissionsspektren für ein DB-MHCD Plasma in Argon mit  $\text{NH}_3$ -Verunreinigungen zwischen 0 und 2000 ppm. Mit zunehmender Konzentration zeigt sich eine deutliche Zunahme der NH-Emissionslinien und eine Abnahme der  $\text{N}_2$  sowie der atomaren Ar-Spektrallinien.

Folgende Prozesse finden zwischen Ar und Ammoniak durch Energieaustausch statt [Fat05], wobei der letzte Prozess die Penning-Ionisierung widerspiegelt:

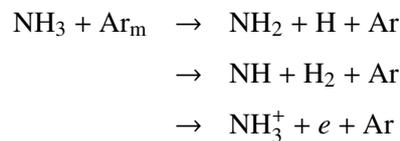
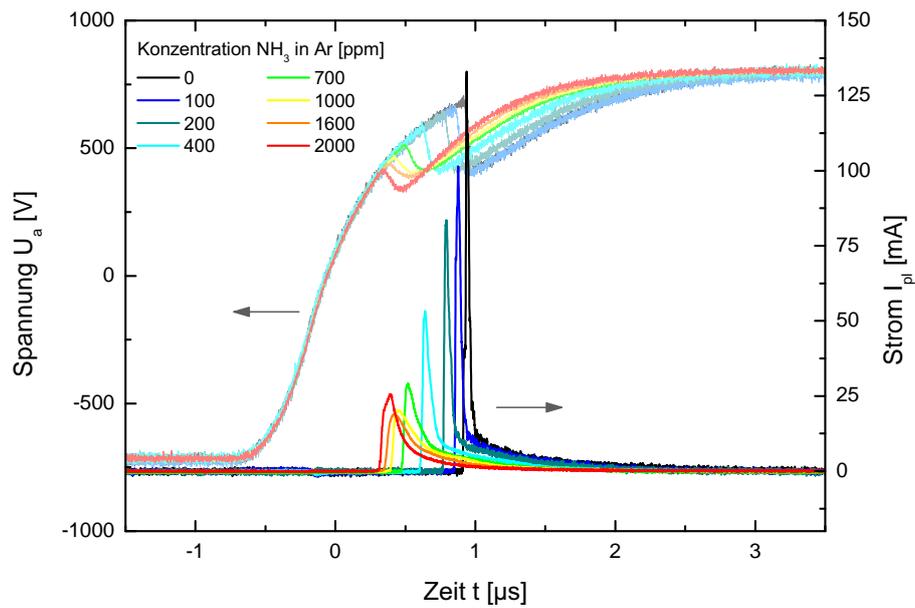
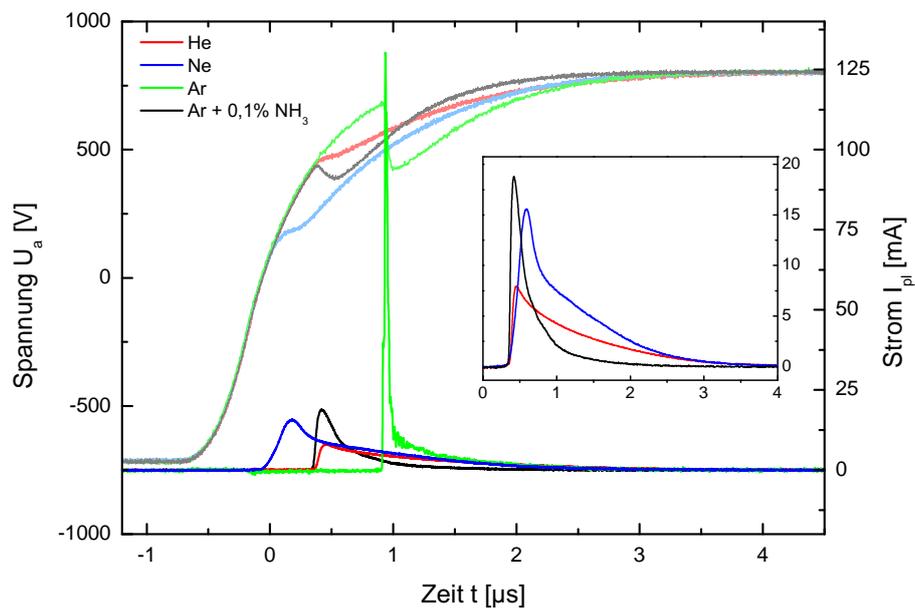


Abbildung 6.8 zeigt zudem, dass die NH-Linien mit steigender  $\text{NH}_3$ -Konzentration zunehmen und die  $\text{N}_2$ -Linien abnehmen. Es wird vermutet, dass mit steigender  $\text{NH}_3$ -Konzentration der Energieübertrag von  $\text{Ar}_m$  an  $\text{NH}_3^+$  und NH via Penning-Ionisierung bevorzugt wird. Dadurch kommt es zu einer abnehmenden Population der angeregten  $\text{N}_2$ -Zustände.

Um die Ausbildung eines homogenen Modus mit zunehmendem  $\text{NH}_3$ -Anteil zu dokumentieren, zeigt Abbildung 6.9 die angelegte Spannung und den Plasmastrom in Abhängigkeit der  $\text{NH}_3$ -Konzentration. Die Signalform des Plasmastroms ändert sich mit zunehmender Konzentration deutlich. Statt eines hohen, kurzen Signals mit steiler Anstiegsflanke ( $I_{p,max} > 100$  mA) verringert sich die maximale Stromstärke auf ca. 20 mA und die Signalform wird flacher. Des Weiteren verschiebt sich die Plasmazündung zu kleineren Spannungen, so dass eine Absenkung der erforderlichen Zündspannung für die Ar- $\text{NH}_3$  Entladung auf  $U_{th,ArNH_3} = 1,15$  kV vorliegt. Dies und die Veränderung im Plasmastrom deuten darauf hin, dass die filamentartige Entladung ab ca. 700 ppm  $\text{NH}_3$  in eine homogene transformiert wird.



**Abbildung 6.9:** Verlauf der angelegten Spannung und des Plasmastrom für die DB-MHCD in Argon mit  $\text{NH}_3$ -Verunreinigungen zwischen 0 und 2000 ppm. Es zeigt sich eine Veränderung des Plasmastroms von einer filamentartigen Entladung hin zu einer homogenen Erscheinung.



**Abbildung 6.10:** Strom- und Spannungsverlauf der DB-MHCD für reines He, Ne, Ar und Ar mit 1000 ppm  $\text{NH}_3$ . Das Teilbild zeigt die Ähnlichkeit der Verläufe des Plasmastroms für die homogenen Entladungen in He, Ne und Ar/ $\text{NH}_3$  im Gegensatz zur filamentartigen Ar-Entladung. Im Teilbild ist der Startpunkt der jeweiligen Entladung zur besseren Vergleichbarkeit horizontal verschoben.

**Tabelle 6.1:** Zündspannungen der DB-MHCD in verschiedenen Gasumgebungen.

Gas	$U_{ig}$ [kV]
He	$1,45 \pm 0,04$
Ne	$1,25 \pm 0,07$
Ar	$> 2,00$ unselbständig
Ar + 1000 ppm $NH_3$	$1,66 \pm 0,04$

Abschließend zeigt Abb. 6.10 einen direkten Vergleich zwischen den Entladungsströmen der DB-MHCD Entladung in reinen Gasen (He, Ne, Ar) und in  $Ar/NH_3$  (1000 ppm). Der Vergleich zeigt nun deutlich, wie durch die Zugabe von  $NH_3$  im Argon die Signalform des Plasmastroms verändert wird. In den Penning-Mischungen He, Ne,  $Ar/NH_3$  liegt eine homogene, glimmähnliche Entladung vor, in reinem Argon hingegen eine streamer- oder filamentartige Entladung.

Auch die Zündspannung der DB-MHCD für die verschiedenen Edelgasumgebungen demonstriert den Wechsel der Plasmamodi. In Tabelle 6.1 sind die Zündspannung  $U_{ig}$  für die jeweiligen Plasmagase He, Ne, Ar sowie für die 1000 ppm  $Ar/NH_3$ -Mischung aufgelistet. Für reines Ar liegt die Zündspannung über 2 kV und die Zündung erfolgt in diesem Modus nur unselbstständig, d.h. über eine externe Ladungsträgerquelle. Für die anderen drei Gasumgebungen ist die Zündspannung bedeutend niedriger und die Zündung erfolgt in jedem Fall selbstständig.

#### 6.2.4 Diskussion

Die mit der miniaturisierten DB-MHCD gewonnenen Ergebnisse zur Ausbildung von Streamer- bzw. homogenen, glimmähnlichen Entladungen stimmen mit Aussagen aktueller wissenschaftlicher Publikationen für Barrierenentladungen im Millimeter-Bereich und größer überein. In [Bra09] wurde gezeigt, dass für Entladungen in reinem Argon kein homogener Modus erreicht werden kann, da essentielle, indirekte Ionisierungsprozesse zwischen metastabilen Atomen und der Verunreinigung nicht auftreten können. Des Weiteren zeigen die Autoren Kloc et al. anhand einer planaren dielektrisch behinderten Entladung in Argon, dass eine glimmähnliche Entladung bei einer Zugabe von 3%  $NH_3$  erreicht werden kann [Klo10]. Die Autoren konnten des Weiteren eine stark emittierende Schicht an der temporären Kathode beobachten, die dem negativen Glimmlicht entspricht. In [Klo10] wird demnach ein qualitativ gleiches Verhalten zur DB-MHCD aufgezeigt, jedoch ist der erforderlichen  $NH_3$ -Anteil im Argon mit 3% deutlich höher als bei der DB-MHCD mit 0,07%. Die Absenkung der Zündspannung bei einer homogenen Entladung im Vergleich zu einer Streamerentladung wurde des Weiteren durch [Mas09] demonstriert.

**Fazit** Durch die Untersuchungen in diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass sich der Betrieb der DB-MHCD neben He auf die weiteren Edelgase Ne und Ar und  $Ar/NH_3$  Gemische ausweiten lässt. Für das hier vorliegende Mikroplasma kann dabei zwischen verschiedenen Entladungsformen unterschieden werden. Die Betrachtung des Plasmastroms ermöglicht eine Einordnung des

Plasmas in eine homogene, glimmähnliche Entladung für He, Ne und Ar/NH<sub>3</sub>-Gemische und in eine filamentartige Entladung für Ar. Damit können die etablierten Mechanismen der größeren Barrierenentladungen auf die DB-MHCD mit ihrer komplexen Hohlkathodengeometrie sowie ihren stark miniaturisierten Dimensionen übertragen werden. Aufgrund der Geometrie ist es zudem kaum möglich, die Entwicklung der einzelnen Filamente zwischen den Elektroden optisch abzubilden. Die in dieser Arbeit aufgezeigte Einordnung anhand der elektrischen Eigenschaften ist daher eine sehr gute Möglichkeit zur Charakterisierung des vorliegenden Entladungsmodus.

Betrachtet man die Lebensdauer der DB-MHCD Mikroplasma-Struktur, so ist eine homogene, glimmähnliche Entladung von Vorteil. Im Gegensatz zur streamerartigen Entladung werden lediglich niedrige Stromstärken erreicht. Dies reduziert den auf die dielektrischen Schichten ausgeübten Stress und lässt auf eine längere Haltbarkeit der DB-MHCD Struktur schließen. Des Weiteren wirken sich geringere Zündspannungen positiv auf die Konstruktion geeigneter Generatoren und auf die Sicherheit während des Mikroplasma-Betriebes aus. Die Kenntnis der Entladungsform von Mikrobarrierenentladungen ( $\mu$ DBD) ist ebenfalls von Interesse für diverse Anwendungszwecke. In der chemischen Analytik werden  $\mu$ DBD nicht nur als DB-MHCD für die Elementsensorik eingesetzt, sondern finden zusätzlich Anwendung als Ionisierungsquelle. Im nachfolgenden Anwendungskapitel 8 wird der Einfluss der Entladungsmodi auf plasmabasierte  $\mu$ DBD-Geräte unter analytischen Aspekten evaluiert.

Zuvor erfolgt im anschließenden Kapitel eine Betrachtung der Oberflächenladungen. Diese sind für essentiell für den gepulsten Charakter jeder Barrierenentladung. Es wird eine universell anwendbare Methode zur Abschätzung der Oberflächenladungsdichte einer Barrierenentladung vorgestellt.



## Kapitel 7

# Eine universelle Methode zur Abschätzung der Oberflächenladungsdichte einer Barrierenentladung<sup>1</sup>

Oberflächenladungen spielen eine beträchtliche Rolle in dielektrisch behinderten Entladungen (DBD). Im Gegensatz zu Elektrodenkonfigurationen mit direkten Elektroden fließen die während des Plasmabetriebs generierten Ladungsträger nicht an den Elektroden ab, sondern akkumulieren auf den dielektrischen Barrieren und rufen ein entgegengerichtetes elektrisches Feld  $E_\sigma$  hervor, siehe Kapitel 2.3.3. Diese Oberflächenladungen verursachen das charakteristische, gepulste Erscheinungsbild einer DBD und tragen zudem zum Memory-Effekt, d.h. zu einer Herabsetzung der Zündspannung während des Plasmabetriebs, bei (Kapitel 6.1). Trotz der Bedeutung der Oberflächenladungen, existieren noch keine experimentellen Methoden, die eine Bestimmung der Oberflächenladungen einer beliebigen DBD-Geometrie ermöglichen.

In Referenz [Li08] werden verschiedene Isolatormaterialien für eine DBD hinsichtlich ihres Vermögens, Oberflächenladungen zu binden, untersucht. Hierbei wird das dielektrische Material zunächst einer Korona-Entladung ausgesetzt, die eine Oberflächenladung generiert. In einem anschließenden Schritt wird diese Oberflächenladungsdichte über ein sensitives Elektrometer bestimmt. Mit dieser Sondenmethode können zwar Informationen über die Materialeigenschaften verschiedener Dielektrika erhalten werden, jedoch ist keine direkte Messung der Oberflächenladungsdichte einer beliebigen Entladungsgeometrie möglich. Die Autoren Opaits et al. nutzen hingegen eine spezielle offene Endladungsgeometrie zur Bestimmung der Oberflächenladungsdichte einer DBD [Opa08]. Im Kontext miniaturisierter Plasmaentladungen sind diese sondenbasierten Ladungsmessungen prinzipiell ungeeignet, da die Sonde mit der Größe der Entladungsgeometrie vergleichbar ist und somit die Entladung stört.

Die Autoren Stollenwerk et al. stellen eine weitere Methode vor, die eine räumliche Lokalisierung der Oberflächenladungen speziell in diskreten, filamentierten DBD-Entladungen vorsieht [Sto06; Sto07]. Diese Methode beruht auf dem Pockels-Effekt, einem linearen elektro-optischen Effekt, und nutzt eine Modulation der Brechungsindizes spezieller Kristalle beim Anlegen einer elektrischen Spannung. In [Sto07] dient ein Bismuth-Silizium-Oxid Kristall als Dielektrikum, der je nach

---

<sup>1</sup>Die Ergebnisse dieses Kapitels sind publiziert in:

C. Meyer, J. Franzke, E. L. Gurevich, *Experimental estimation of the surface charge density in micro dielectric barrier discharges*, J. Phys. D: Appl. Phys. 2012, 45, 355205.

Oberflächenladung eine unterschiedliche Retardation einfallender polarisierter Lichtwellen entlang der schnellen bzw. langsamen optischen Achsen des Kristalls hervorruft. Auf diese Weise wird die Polarisation eines einfallenden Lichtstrahls in Abhängigkeit der Oberflächenladung gedreht, so dass Informationen über die durch die filamentierte Entladung deponierten Ladungen erhalten werden können. Diese Methode liefert räumlich sowie zeitlich aufgelöste Messungen, allerdings ist allerdings nur mit großem experimentellen Aufwand realisierbar. Da sie einen speziellen optischen Kristall erfordert und die Polarisation des einfallenden Lichts optisch registriert wird, ist diese Methode nicht auf nicht auf miniaturisierte und kompliziertere Entladungsgeometrien anwendbar.

An diese Herausforderung schließen sich die Überlegungen dieses Kapitels an. Es wird eine Methode vorgestellt, die eine direkte Abschätzung der Oberflächenladungsdichte einer beliebigen dielektrisch behinderten Entladungsgeometrie ermöglicht. Im Gegensatz zu [Sto06; Sto07] wird hier ein Mittelwert gemessen, es ist keine ortsaufgelöste Messung möglich. Jedoch beruht das Verfahren lediglich auf einer zeitlichen gut aufgelösten Messung des aktiven Plasmastroms und ist daher einfach und ohne aufwendigen experimentellen Aufwand zu realisieren. Kernaspekt dieser Methode ist der elektrische Durchbruch und seine zeitliche Verzögerung in Bezug auf den Anstieg der äußeren Spannung. In Kapitel 7.1 wird auf diese zeitliche Verzögerung  $\tau$  eingegangen und es erfolgt die theoretische Vorstellung des zugrundeliegenden, theoretischen Modells anhand der He DB-MHCD. Nach einer Erläuterung der experimentellen Ergebnisse in Kapitel 7.2 erfolgt in Kapitel 7.3 eine Diskussion der Vorteile sowie Voraussetzungen der vorgestellten Methode.

## 7.1 Das Modell zur Bestimmung der Oberflächenladung

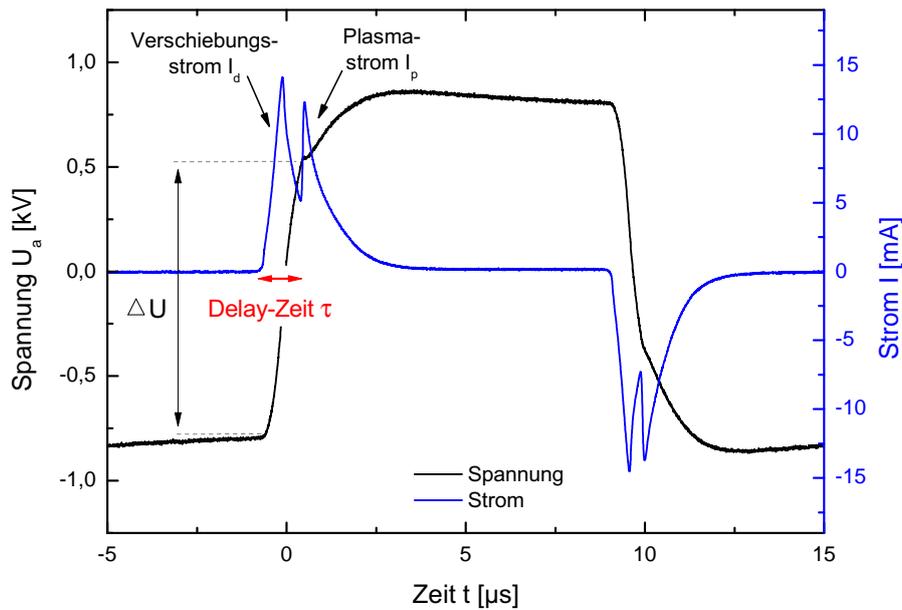
Die Dynamik des elektrischen Durchbruchs einer Barrierenentladung hängt in erster Linie vom elektrischen Feld im Gasvolumen, d.h. zwischen den Elektroden, ab. Es existiert eine zeitliche Verzögerung zwischen dem Anlegen des äußeren elektrischen Feldes und der Plasmazündung. Abbildung 7.1 zeigt dies anhand des Stromverlaufes: Die Zeit zwischen dem Zeitpunkt der Umpolung und der Plasmazündung wird als Delay-Zeit  $\tau$  definiert. Zum Zeitpunkt der Plasmazündung liegt über dem Gasvolumen die Spannung  $\Delta U$  an.<sup>2</sup> Für das im folgenden vorgestellte Modell werden verschiedene Effekte angenommen, die sich zur Delay-Zeit  $\tau$  zusammensetzen:

$$\tau = \tau_c + \tau_s + \tau_d \quad (7.1)$$

Hierbei beschreibt  $\tau_c$  die Zeit, die zum Aufladen der kapazitiven Entladungsgeometrie benötigt wird. Die Größe  $\tau_s$  charakterisiert die Delay-Zeit bis zum Eintreffen eines Startladungsträgers im Gasvolumen, der die Entladung einleitet. Dieses Startelektronen kann beispielsweise natürlich durch kosmische Hintergrundstrahlung oder künstlich durch UV-Bestrahlung der Kathode erzeugt werden. Da dieser Anteil zur Delay-Zeit starken Schwankungen unterworfen ist, wird er als statistische Delay-Zeit  $\tau_s$  bezeichnet. Der Parameter  $\tau_d$  beschreibt die Driftzeit der Ionen. Gemäß der Theorie

---

<sup>2</sup>Aufgrund der großen Kapazitäten der Dielektrika wird der Spannungsabfall über die Barrieren vernachlässigt.



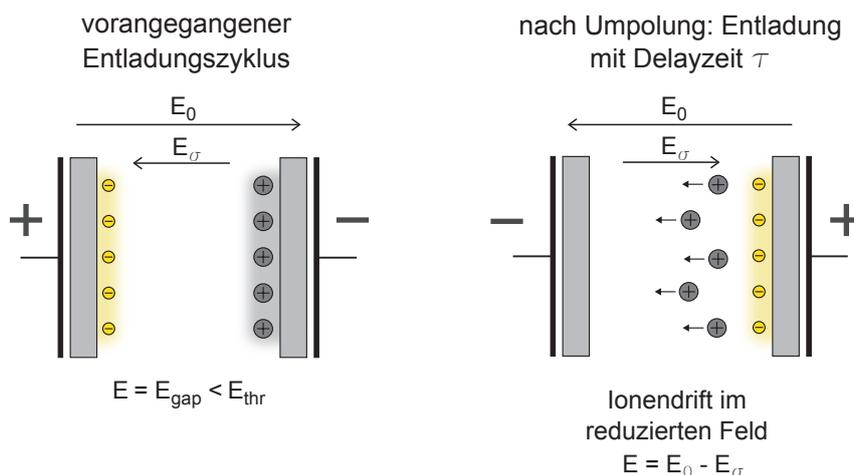
**Abbildung 7.1:** Betrieb der He DB-MHCD. Es existiert eine spannungsabhängige Delay-Zeit  $\tau$  zwischen dem Anlegen der äußeren Spannung und der Plasmazündung. Anhand dieser Delay-Zeit kann mithilfe des vorgestellten Modells die Oberflächenladung einer Mikro-Barrierentladung abgeschätzt werden.  $U_a = 1,6 \text{ kV}_{pp}$ ,  $f = 50 \text{ kHz}$ , Gasfluss He  $100 \text{ ml min}^{-1}$ .

entwickelt sich die Elektronenlawine mit der Elektronendriftgeschwindigkeit  $v_e$ . Bedingt durch die hohe Mobilität der Elektronen, gilt zwischen der Driftgeschwindigkeit der Elektronen und Ionen  $v_e \gg v_i$ . Die deutlich langsamere Ionendriftgeschwindigkeit  $v_i$  ist allerdings essentiell für den elektrischen Durchbruch nach dem Townsend-Modell, siehe Kapitel 2.3.2. Zur Zündung einer selbständigen Entladung sind Sekundärelektronen erforderlich, die durch auf die Kathode eintreffende Ionen generiert werden. Aus diesem Grund beschreibt  $\tau_d$  die Zeit bis zur Erzeugung dieser Sekundärelektronen und somit bis zum Zünden der selbständigen Entladung. Demnach wird  $\tau_d$  über die Ionendriftgeschwindigkeit  $v_i$  bestimmt. Die Parameter  $\tau_s$  und  $\tau_d$  werden bereits in Modellen der wissenschaftlichen Literatur zur Erklärung der Verzögerung eines Durchbruchs herangezogen. Die Zeit  $\tau_d$  wird auch als *formative delay* mit  $\tau_f$  bezeichnet [Mai93; Kud99].

Im Rahmen der experimentellen Ergebnisse der Delay-Zeit für die DB-MHCD Konfiguration in Helium wird im nachfolgenden Abschnitt gezeigt, dass sowohl  $\tau_c$  als auch die statistische Zeit  $\tau_s$  vernachlässigt werden können, so dass nur die Ionendriftzeit  $\tau_d$  von Relevanz ist. Die Delay-Zeit  $\tau$  lässt sich demnach schreiben als:

$$\tau = \tau_d = \frac{d}{\mu_i E}, \quad (7.2)$$

der Parameter  $d$  beschreibt den Elektrodenabstand,  $\mu_i$  ist die Ionenmobilität und  $E$  ist das elektrische Feld im Gasvolumen, das auf die Ionen wirkt.



**Abbildung 7.2:** Das Modell zur Abschätzung der Oberflächenladung einer Barrierenentladung anhand der Delay-Zeit  $\tau$  des elektrischen Durchbruchs. Die Ionen, die zur Sekundärelektronenemission und somit zur Ausbildung der selbständigen Entladung zur Kathode driften, bewegen sich lediglich in dem durch die Oberflächenladungen  $\sigma$  reduzierten elektrischen Feld  $E$ .

Das elektrische Feld  $E$  setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: Aus dem von außen angelegten Feld  $E_0$  und dem elektrischen Feld  $E_\sigma$ , das durch Oberflächenladungen des vorangegangenen Zyklus hervorgerufen wird. Dieser Zusammenhang wird durch Abbildung 7.2 illustriert. Nach dem Erlöschen des Plasmas im vorangegangenen Plasmazyklus verbleibt ein Teil der im Plasma generierten Ladungsträger auf den Dielektrika, es bildet sich eine Oberflächenladung auf den Barrieren aus. Nach der Umpolung des äußeren Feldes werden die Elektronen aufgrund ihrer hohen Mobilität innerhalb weniger Nanosekunden in Richtung des anodenseitigen Dielektrikums befördert. Diese Ionen, die zur Sekundärelektronenemission und somit zur Ausbildung der selbständigen Entladung zur Kathode driften, bewegen sich im Feld  $E$ . Im Bezug auf die äußere Spannung  $E_0$  driften die Ionen in einem, durch die Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  reduzierten Feld

$$E = E_0 - E_\sigma. \quad (7.3)$$

Für die Näherung, dass die Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  unabhängig von der angelegten Spannung ist, ergibt sich folgende Abhängigkeit für die Delay-Zeit  $\tau$  für den elektrischen Durchbruch in Abhängigkeit der angelegten Spannung

$$\tau = \frac{d^2}{\mu_i(U_0 - \sigma d/\epsilon_0)}. \quad (7.4)$$

Dieses Modell ermöglicht eine Abschätzung der Oberflächenladungsdichte einer Barrierenentladung anhand der Delay-Zeit über eine Messung der Strom- und Spannungsverläufe. Es eignet sich daher speziell für komplizierte Geometrien oder miniaturisierte Entladungen, bei denen aufwendige Messverfahren nicht realisierbar sind.

Zur Anwendung dieses Modells müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein. Die Methode erfordert einen steilen Spannungsanstieg und eine stabile Entladung, so dass eine eindeutige Identifikation der Delay-Zeit erfolgen kann. Aufgrund der theoretischen Annahme des Ionendriffs ist das Modell auf Entladungen mit einem Townsend-Durchbruch beschränkt. Dies bedeutet, dass das Modell für homogene Entladungen (z.B. in Penning-Gasen) angewendet werden kann; Streamer-Entladungen hingegen sind ausgeschlossen.

Die Entwicklung des Modells beinhaltet die Näherung, dass die Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  unabhängig von der angelegten Spannung ist. Mit steigender Spannung steigt die im Plasma generierte Ladung an, jedoch verlässt ein großer Teil der Ladungsträger das Plasma. Mit dem Gasfluss wird dieser Teil an den Elektroden vorbei in die Umgebung transportiert. Optisch wird dies durch das charakteristische Leuchten einer Barrierenentladung außerhalb der Elektroden sichtbar (siehe Abbildung 5.10 und 8.1). Dies rechtfertigt die verwendete Näherung der konstanten Oberflächenladungsdichte und das Modell beschreibt eine gemittelte Oberflächenladungsdichte über den gewählten Spannungsbereich.

## 7.2 Experimentelle Ergebnisse

Gemäß Gleichung (7.1) tragen verschiedene Effekte zur Delay-Zeit bei. Für das hier vorgestellte Modell können die Mechanismen von  $\tau_c$  und  $\tau_s$  vernachlässigt werden. Dies wird nachfolgend erläutert.

Die Größe  $\tau_c$  beschreibt die Zeit, die zum Aufladen der kapazitiven Entladungsgeometrie benötigt wird. Um den Einfluss dieses Effekts zu verifizieren, wird die He DB-MHCD mit verschiedenen Lastwiderständen  $R_L$  betrieben. Dies bewirkt eine Änderung der Zeitkonstante der kapazitiven Geometrie  $\tau_{RC} = R_L C$ . Die Delay-Zeit ermöglicht für diese Annahme eine Bestimmung von  $\tau_{RC}$  anhand der experimentellen Daten. Für Lastwiderständen von  $R_L^{(1)} = 25 \text{ k}\Omega$  und  $R_L^{(2)} = 1,2 \text{ k}\Omega$  ist eine Änderung von  $\tau_{RC}$  um mindestens eine Größenordnung zu erwarten, was jedoch experimentell nicht verifiziert werden kann. Dies erlaubt den Schluss, dass kapazitive Aufladungseffekte nicht der geeignete Mechanismus zur Erklärung der Delay-Zeit des elektrischen Durchbruchs darstellen.

Ein weiterer Effekt, der zur Verzögerung des Durchbruchs beitragen kann, ist die statistische Delay-Zeit  $\tau_s$ . Diese Delay-Zeit beruht vornehmlich auf der Auslösung der Ladungsträgerlawine durch kosmische Strahlung und beschreibt daher einen zufälligen Prozess. Allerdings ist die Position der aktiven Plasmaspannung zeitlich konstant,<sup>3</sup> so dass dieser Prozess ausgeschlossen werden kann.

Zudem kann der statistische Prozess für Entladungen aufgrund der miniaturisierten Geometrie ausgeschlossen werden. Typische Werte für die kosmische Hintergrundstrahlung liegen bei  $20 \mu\text{R/h}$  bzw.  $1,4 \text{ pC kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [Myr81]. Dies entspricht einer Ionenpaarbildung von 10 Elektronen pro Sekunde und Kubikzentimeter in Luft bei Atmosphärendruck [Mee78]. In der zylinderförmigen

<sup>3</sup>Eine konstante Position des Plasmastroms ist nach erstmaliger Zündung der DB-MHCD nach ca. 3-5 Entladungszyklen erreicht, siehe Kapitel 6.1.

Geometrie des Gasvolumens der DB-MHCD mit einem Durchmesser von  $500\ \mu\text{m}$  und einer Höhe von  $300\ \mu\text{m}$  wird lediglich ein Elektron pro Stunde durch kosmische Hintergrundstrahlung erzeugt, dieser Wert ist viel zu gering um elektrische Durchbrüche im kHz-Bereich zu generieren. Infolgedessen beruht die Ladungsträgererzeugung der DB-MHCD nicht auf kosmischer Hintergrundstrahlung, sondern wird durch andere Prozesse hervorgerufen. Eine statistische Verzögerung des elektrischen Durchbruches durch kosmische Hintergrundstrahlung ist demnach lediglich für große Entladungsgeometrien relevant. Die Initialisierung der DB-MHCD wird voraussichtlich durch Emission der auf dem Dielektrikum befindlichen Ladungsträger oder durch Penning-Ionisation der langlebigen metastabilen Zustände hervorgerufen.

Diese Betrachtungen belegen sowohl durch experimentelle als auch durch theoretische Untersuchungen eine Reduzierung der Delay-Zeit von Gleichung (7.1) auf Gleichung (7.4). Es rechtfertigt die Annahme des vorherigen Abschnittes, in der die Delay-Zeit ausschließlich auf der Driftzeit der Ionen beruht.

### Oberflächenladungsdichte der He DB-MHCD

Zur experimentellen Bestimmung der Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  wird die Delay-Zeit  $\tau$  für die He DB-MHCD für angelegte Spannungen  $U_a = 0,9 - 1,7\ \text{kV}$  ermittelt. Abbildung 7.3 zeigt beispielhaft die Verläufe für vier ausgewählte Spannungen. Mit abnehmender Spannung vergrößert sich die Delay-Zeit  $\tau$ , da die Beschleunigung der Ionen abnimmt und der elektrische Durchbruch später eintritt. Die Delay-Zeit  $\tau$  in Abhängigkeit der äußeren Spannung ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Es ist nicht die absolute Peak-to-Peak Spannung entscheidend, sondern die Spannung  $\Delta U$ , die zum Zeitpunkt des elektrischen Durchbruchs angelegt ist, siehe hierzu Abbildungen 7.1 und 7.3. Die Delay-Zeiten werden nach Gleichung (7.4) an die Funktion

$$\tau(\Delta U) = A1 + \frac{A2}{\Delta U - A3} \quad (7.5)$$

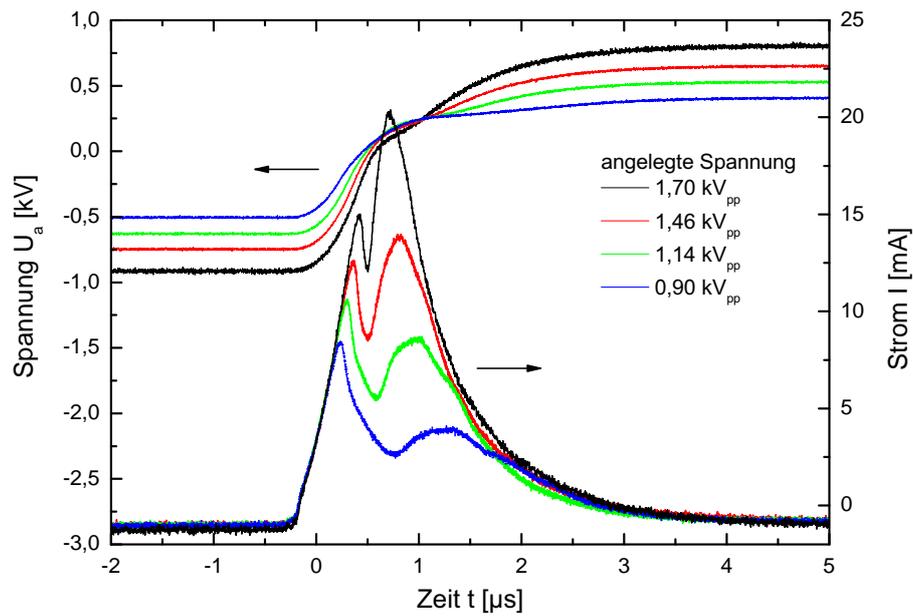
angepasst. Der Fitparameter  $A1$  beschreibt eine konstante Verzögerung im System. Der Parameter  $A2$  beinhaltet die Dimensionen der Entladungsgeometrie sowie die Ionenmobilität mit  $A2 = d^2/\mu_i$ . Die Oberflächenladungsdichte ist im Parameter  $A3 = \sigma d/\epsilon_0$  enthalten. Eine Anpassung liefert

$$A1 = (0,54 \pm 0,04)\ \mu\text{s} \quad (7.6)$$

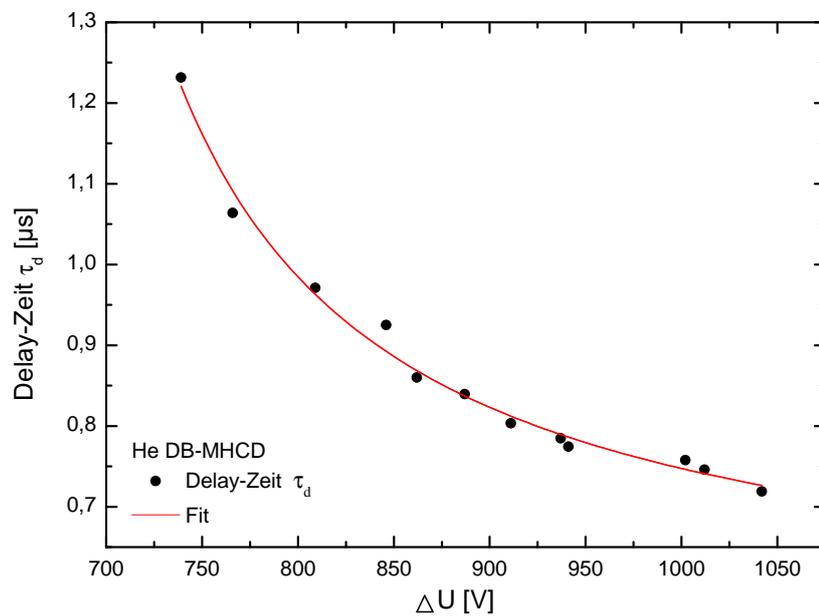
$$A2 = (79 \pm 16)\ \text{V}\ \mu\text{s} \quad (7.7)$$

$$A3 = (624 \pm 19)\ \text{V}. \quad (7.8)$$

Zunächst erfolgt eine Verifizierung des Modells anhand eines Vergleichs des Fitparameters  $A2$  mit einem theoretisch abgeschätzten Wert. Die Ionenmobilität für Helium bei Atmosphärendruck beträgt  $\mu_i \approx 10\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$  [Rai91]. Für den Elektrodenabstand der DB-MHCD Konfiguration von  $d \approx 300\ \mu\text{m}$  ergibt sich als theoretische Abschätzung  $A2^{\text{theor}} \approx 90\ \text{V}\ \mu\text{s}$ . Dieser Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert  $A2^{\text{fit}} \approx 80 \pm 20\ \text{V}\ \mu\text{s}$ .



**Abbildung 7.3:** Verlauf des Stroms für verschiedene Amplitudenspannungen  $U_a$ . Mit abnehmender Amplitudenspannung vergrößert sich die Delay-Zeit  $\tau$ , da die Beschleunigung der Ionen abnimmt und der elektrische Durchbruch zu einem späteren Zeitpunkt eintritt.



**Abbildung 7.4:** Delay-Zeit  $\tau$  des elektrischen Durchbruchs der He DB-MHCD in Abhängigkeit der Spannung  $\Delta U$ . Anhand der Anpassung an Gleichung (7.5) wird die gemittelte Oberflächenladungsdichte bestimmt.

Die Abschätzung der Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  erfolgt nun anhand des berechneten Fitparameters  $A3 \approx 620$  V. Aus Gleichung (7.4) folgt unmittelbar

$$\sigma = \frac{\epsilon_0}{d} A3 \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ C m}^{-2}. \quad (7.9)$$

Dieser Wert entspricht der gemittelten Oberflächenladungsdichte, die sich für angelegte Spannungen zwischen 0,9 und 1,7 kV<sub>pp</sub> auf den dielektrischen Barrieren akkumuliert.

### 7.3 Diskussion

Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass mithilfe der hier vorgestellten Methode die He DB-MHCD eine Oberflächenladungsdichte von  $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ C m}^{-2}$  besitzt. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den optischen Messungen aus Referenz [Sto07]. Die Autoren berichten von einigen nC cm<sup>-2</sup> für Entladungen mit  $p = 1 \dots 10^4$  Pa mit einer Dimension des Gasvolumens von 800  $\mu\text{m}$ . Dieser Vergleich belegt, dass mit dem hier vorgestellten Modell und der verhältnismäßig einfach zu realisierenden Messung eine Oberflächenladung in einer physikalisch sinnvollen Größenordnung erzielt werden kann. Die Annahmen des Modells werden zudem durch die Übereinstimmung der Ionenmobilität anhand des Parameters  $A2$  mit theoretischen Werten gestützt.

**Fazit** Zusammenfassend zeigt dieses Kapitel eine experimentelle sowie theoretische Analyse der Delay-Zeit des elektrischen Durchbruchs einer dielektrischen behinderten Entladung für die He DB-MHCD. Es wird eine neue Herangehensweise zur Bestimmung der Oberflächenladungsdichte anhand der Delay-Zeit vorgestellt. Ist die Abhängigkeit der Delay-Zeit des elektrischen Durchbruchs von der angelegten Spannung bekannt, so kann eine gemittelte Oberflächenladungsdichte anhand der Fitparameter bestimmt werden.

Im Gegensatz zu bestehenden Verfahren bestehen weder Anforderungen an die verwendeten Dielektrika oder Elektrodenmaterialien, noch an das grundlegende Design, so dass diese Methode universell für beliebige Elektrodengeometrien angewendet werden kann. Die Methode ist besonders vorteilhaft für Barrierenentladungen mit geringen Abmessungen und komplexen Geometrien, bei denen die Anwendung von Sonden oder optischen Messungen nicht möglich ist.

## **Teil III**

# **Anwendungen der Mikroplasma in der instrumentellen Analytik**



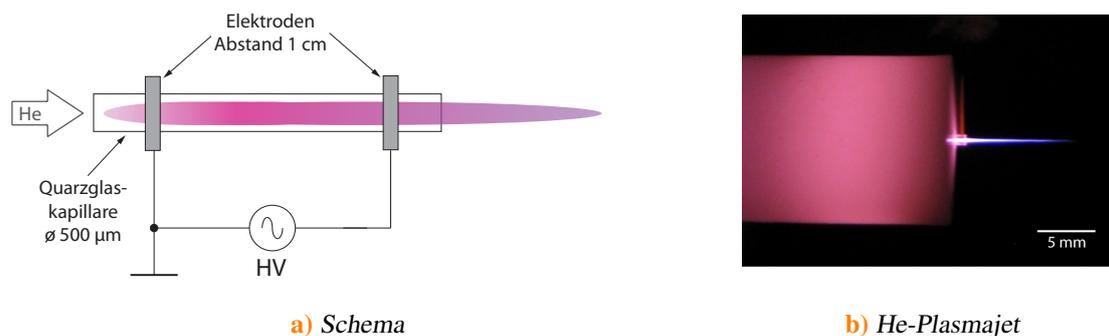
## Kapitel 8

# Der Einfluss des Entladungsmodus des DB-Plasmajets in der Massenspektrometrie

Im vorangegangenen Kapitel 6 wurde eine Unterscheidung zwischen homogenen und filamentartigen Entladungen für die miniaturisierte DB-MHCD Entladung vorgestellt. Es hat sich gezeigt, dass eine eindeutige Zuordnung der Entladungsmodi anhand des Plasmastroms erfolgen kann. Mit bloßem Auge ist hingegen keine Unterscheidung der Modi möglich. Auch spektroskopische Methoden, die häufig für größer dimensionierte Entladungen angewendet werden, sind für Plasmen mit Dimensionen im Mikrometer-Bereich nur mit großem Aufwand realisierbar oder sind teilweise unmöglich zu implementieren. Daher ist eine Identifizierung der Modi anhand des Plasmastroms einfach und verlässlich durchführbar und erfordert keine komplizierten Aufbauten.

Die unterschiedlichen Modi der homogenen und streamerartigen Entladung lassen sich nicht nur bei der DB-MHCD beobachten, diese Modi treten zudem in anderen dielektrisch behinderten Entladungskonfigurationen auf. Im vorangegangenen Kapitel wurde die Überführung eines filamentartigen Argonplasmas in ein homogenes Plasma durch Zugabe von  $\text{NH}_3$  gezeigt. Durch die Zugabe der Verunreinigung kann beispielsweise die erforderliche Zündspannung, wie in Kapitel 6.2.3 beschrieben, signifikant reduziert werden.

Nun stellt sich jedoch die Frage, welchen Einfluss diese Entladungsmodi auf die chemische Analytik haben und ob detaillierte Kenntnisse über diese Modi plasmabasierte Analysegeräte verbessern. Diese Aspekte werden im Rahmen dieses Kapitels untersucht. In den folgenden Abschnitten wird die analytische Anwendbarkeit der  $\text{NH}_3$ -Zugabe exemplarisch evaluiert, indem ein Vergleich zwischen einem Ar- und Ar/ $\text{NH}_3$ -Plasma aufgezeigt wird. Es wird zum einen der Einfluss des  $\text{NH}_3$ -Moleküls und zum anderen der Einfluss des filamentartigen bzw. eher homogenen Entladungsmodus auf die chemische Analytik untersucht. Diese Untersuchung wird für eine weitere Detektionsmethode, die Massenspektroskopie, durchgeführt. Zudem wird eine weitere miniaturisierte Plasmaquelle verwendet. Dabei handelt es sich um den Plasmajet, der seit dem Jahr 2007 am ISAS entwickelt wird [Mic07a]. Der Plasmajet dient als Ionisierungsquelle für Analytmoleküle zur anschließenden massenspektrometrischen Detektion. Üblicherweise wird hierfür das Plasmagas Helium verwendet, für eine zukünftige Anwendung dieser Ionisierungsmethode wird jedoch der Einsatz eines kostengünstigeren Gases, wie z.B. Argon, angestrebt. Infolgedessen ist der Betrieb des Plasma-



**Abbildung 8.1:** a) Schematischer Aufbau des Plasmajets und b) Foto des He-Plasmajets in einem Teflon-Gehäuse. Diese Plasmaquelle wird für Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Entladungsmodi in reinen bzw. gemischten Edelgasen auf die Analytik genutzt.

jets mit Ar/NH<sub>3</sub> von Interesse. Der Einfluss des Plasmagases sowie des Entladungsmodus der Barrierenentladung auf den Ionisierungsprozess wird evaluiert.

Der Plasmajet ist eine Mikro-Barrierenentladung, die innerhalb einer Quarzglas-kapillare mit einem Innendurchmesser von 500 µm zwischen zwei Ringelektroden gebildet wird. Der schematische Aufbau sowie ein Foto des Plasmajets in Helium sind in Abbildung 8.1 dargestellt. Die Konfiguration des Plasmajets ähnelt prinzipiell der DB-MHCD, auch hier liegt eine ringförmige Elektrodenform vor. Lediglich der Elektrodenabstand liegt nicht bei 300 µm, sondern bei 1 cm. Mit dieser Konfiguration ist die Zündung mit einer sinusförmigen Spannung zwischen 4 - 12 kV und einer Frequenz von 20 kHz mit verschiedenen Edelgasflüssen von He, Ne und Ar möglich. Das Plasma ist nicht nur auf den Bereich zwischen den Elektroden beschränkt, durch den Gasfluss werden das Plasma und seine aktiven Spezies als Ionisierungsquelle an den Elektroden vorbei nach außen in die Umgebungsluft getragen. Dies führt zur Ausbildung eines prägnanten Jets. Je nach Wahl der Betriebsparameter bildet sich ein sichtbarer Jet mit einer Länge von bis zu 15 mm aus.

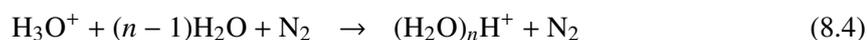
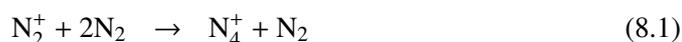
## 8.1 Der Plasmajet als weiche Ionisierungsquelle – DBDI

Anwendungsgebiete des Plasmajets liegen nicht wie bei der DB-MHCD in der optischen Emissionsspektroskopie. Vielmehr findet der Plasmajet Anwendung als analytische Kopplungstechnik und fungiert als weiche Ionisierungsquelle für die Massenspektrometrie. Dabei liegt der Schwerpunkt nicht auf der Detektion einzelner Elemente, sondern auf der Detektion vollständiger Analytmoleküle. Der Ionisierungsmechanismus beruht auf einer dielektrisch behinderten Entladung, daher wird diese spezielle Methode in der Literatur als DBDI (dielectric barrier discharge ionization) bezeichnet. Der Plasmajet wird als weiche Ionisierungsquelle in der analytischen Chemie eingesetzt, wobei er zur Detektion vollständiger sowohl polarer als auch unpolarer Analytmoleküle dient. Mit den gegebenen Betriebsparametern sowie der Elektrodengeometrie ist die Intensität und Dissoziationsfähigkeit des Plasmajets im Vergleich zur DB-MHCD für die Detektion einzelner Elemente nicht ausreichend.

Das weiche Ionisierungsverfahren (soft ionization), das bei Umgebungsdruck abläuft, wird zu den *ambient ionization techniques* gezählt. Bei diesen Methoden findet die Analyse der Proben direkt in der umgebenden Atmosphäre im Labor oder sogar in ihrer natürlichen Umgebung statt. Dabei ist nur eine sehr geringe oder sogar überhaupt keine Probenpräparation notwendig. Daher werden diese Methoden häufig in der Massenspektrometrie eingesetzt, z.B. bei der Analyse von Pharmazeutika, bei der Detektion von Sprengstoffen, in der in-vivo Analytik oder für biologische Anwendungen, wie z.B. die Proteomanalytik. Neben dem Plasmajet existieren viele weitere Ionisierungsmethoden, die beispielsweise auf Plasmen oder Elektrosprays beruhen. Seit rund einem Jahrzehnt stehen diese ambient ionization techniques im Fokus aktueller Forschung. Einen Überblick über die verschiedenen Techniken und Anwendungsgebiete geben z.B. folgende Übersichtsartikel und Veröffentlichungen [Har08b; Ven08; Wes10; She11].

Im Unterschied zur DB-MHCD werden beim DBDI-Verfahren die Analyten nicht mit dem Gassstrom in das Plasma eingebracht. Die Analytverbindungen werden durch einen Zerstäubungs- oder Desorptionsprozess in die gasförmige Phase überführt und kommen lediglich mit den aktiven Spezies des Jets in Kontakt. In dieser Region ist die Plasmaenergie nicht mehr ausreichend, um die Analytmoleküle in ihre einzelnen Elemente oder Teilfragmente zu dissoziieren; sie bleiben unverseht. Jedoch ist es möglich, durch die angeregten Gasteilchen die Moleküle zu ionisieren, so dass das ionisierte Moleküle  $M^+$  oder eine Protonierung der Analytverbindung durch Anlagerung eines positiv geladenen Wasserstoffatoms  $[M+H]^+$  vorliegt. Das Massenspektrometer erlaubt anschließend eine Detektion der Analytmoleküle in Abhängigkeit ihres Verhältnisses von Masse zu Ladung ( $m/z$ ), wobei eine Verbindung  $M$  beispielsweise bei  $[M+H]^+$  detektiert wird. Dieser Mechanismus der weichen Ionisierung erhält die Analytverbindung, es treten kaum Fragmentierungen auf. Der exakte Prozess des Ionisierungsmechanismus ist zur Zeit noch nicht vollständig geklärt. Jedoch stehen Modelle zur Diskussion, die nachfolgend kurz erläutert werden.

Betrachtet man chemische Ionisierungsquellen bei Atmosphärendruck im Allgemeinen, also z.B. Corona-Entladungen oder radioaktives  $^{63}\text{Ni}$ , so treten häufig Wassercluster-Ionen auf [Nie99]. Diese Wassercluster werden in der Literatur als zuständig für den Ionisierungsmechanismus angesehen, wie die folgende Sequenz zeigt [Hor73; Dzi76]:



Sobald die gasförmigen Analytmoleküle  $M$  eine höhere Protonenaffinität als die Wassercluster besitzen, werden sie per Protonentransfer ionisiert [Hor73; Dzi76]



Für Gleichung (8.2) muss eine Energie von 12,6 eV zur Ionisierung des Wassermoleküls aufgebracht werden [NIS11]. Entscheidend ist, wie diese Energie durch die Plasmaspezies zur Verfügung gestellt wird. In den Veröffentlichungen [Ole09; Ole11] wird experimentell gezeigt, dass  $N_2^+$ -Moleküle mit einer Energie von 15,6 eV die Bildung von Wasserclustern ermöglichen können. Aufgrund der in Helium vorliegenden Penning-Ionisierung von  $N_2^+$  über  $He_m$  sind zahlreiche ionisierte Stickstoffmoleküle vorhanden, so dass für einen He-Plasmajet ein äußerst effizienter Ionisierungsmechanismus stattfinden kann.

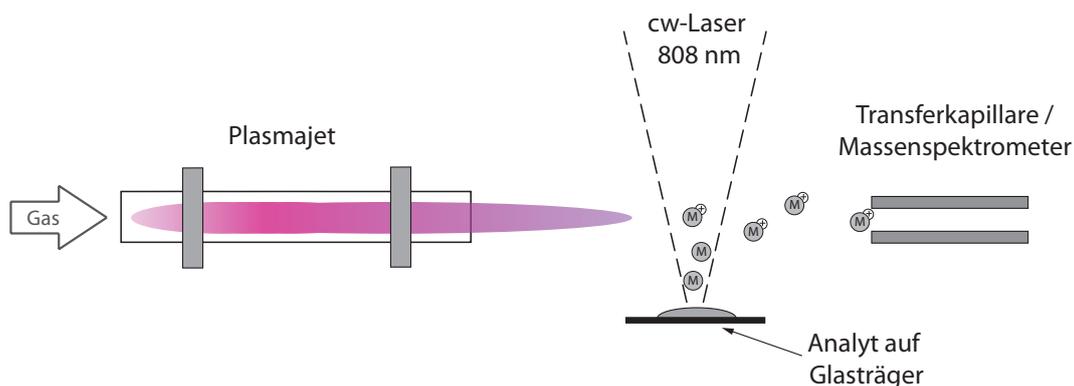
Für andere Plasmagase, wie z.B. Argon, ist dieser Mechanismus noch nicht ausreichend geklärt. Der genaue Ablauf ist Gegenstand aktueller Forschung in verschiedenen internationalen Arbeitsgruppen und soll für die hier gezeigte Untersuchung nicht primär im Vordergrund stehen. Von Interesse ist vielmehr die Ionisierungsfähigkeit des Plasmajets bei Verwendung verschiedener Gase, Gasmischungen und Entladungsmodi. Zum Ende des Kapitels werden Vorschläge unterbreitet, die zu einer weiterführenden Aufklärung des Ionisierungsmechanismus beitragen können.

### **Laser Desorption und DBDI**

Um die Analytmoleküle in die aktive Region des Plasmas einzubringen, wird für die hier durchgeführten Untersuchungen ein Desorptionsverfahren gewählt. Dabei befindet sich der Analyt im festen Aggregatzustand auf einem Objektträger und wird über einen fokussierten Laserstrahl der Wellenlänge 808 nm erhitzt. Die Analytmoleküle werden thermisch desorbiert und gehen in die Gasphase über. Anschließend erfolgt die Ionisierung der Verbindungen in der aktiven Region des Plasmajets und die massenspektrometrische Detektion. In manchen Fällen findet auch eine Fragmentierung der Moleküle statt, so dass im Massenspektrum neben dem Mutterion  $[M+H]^+$  auch kleinere Fragmente sichtbar sind. Schematisch ist der experimentelle Aufbau in Abbildung 8.2 gezeigt.

Für diese analytischen Anwendungen ist der Plasmajet bisher in verschiedenen Gasen, z.B. Ar oder He, betrieben worden. Bei Ar tritt das Problem auf, dass zur Zündung und Aufrechterhaltung sehr hohe Spannungen zwischen 10 - 12 kV angelegt werden müssen. Um zum einen ein sicheres Arbeiten in der Nähe eines High-Tech Gerätes, wie einem Massenspektrometer, und zum anderen häufige Schäden an den Spannungsgeneratoren durch hohe Belastungen vorzubeugen, kann eine Zumischung von  $NH_3$  im ppm-Bereich die Zünd- und Betriebsspannung in Argon signifikant reduzieren. Im Folgenden wird der Einfluss dieser Zumischung bezüglich der analytischen Auswirkungen evaluiert. Verschiedene Analytmoleküle werden jeweils mit einem Ar, Ar/ $NH_3$  und He-Plasmajet ionisiert und anschließend massenspektrometrisch detektiert. Dies erlaubt Rückschlüsse des Einflusses des im Plasma gebildeten NH auf die Ionisierungsfähigkeit.

Für die im Anschluss vorgestellten Experimente beträgt der Gasfluss für alle verwendeten Gase  $200 \text{ ml min}^{-1}$ , der Plasmajet wird im Abstand von 22 mm vor dem Massenspektrometereinlass arretiert. Der Abstand zwischen dem fokussierten Laserspot und dem Einlass beträgt 3 mm. Es wird ein cw-Laser der Wellenlänge 808 nm (DPSS-D-1, Hubei Guantong Photoelectronic System



**Abbildung 8.2:** Experimenteller Aufbau zur massenspektrometrischen Detektion fester Analytmoleküle  $M$  mittels Laser Desorption/DBDI: Die Analyten werden mithilfe des fokussierten cw-Laserstrahls thermisch desorbiert und in der Gasphase durch den Plasmajet ionisiert. Anschließend gelangen die Ionen  $[M+H]^+$  über die Transferkapillare zur Detektion in das Massenspektrometer.

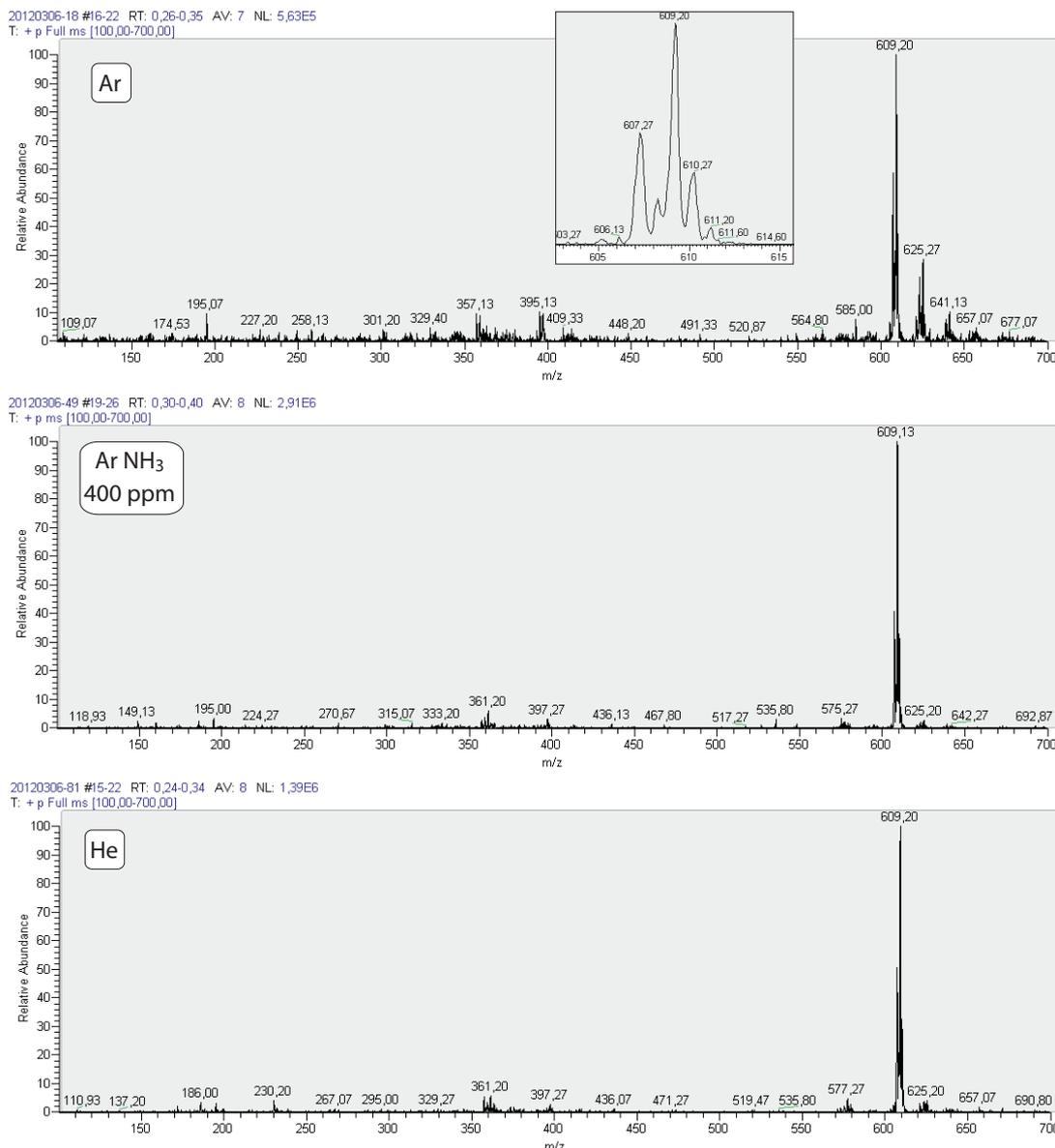
Co. Ltd.) mit einer Leistung von 2,6 W verwendet. Zur Probenpräparation werden die Analytmoleküle in einem Methanol/Wassergemisch gelöst. Von dieser Lösung werden jeweils 3  $\mu\text{l}$  auf den Glaträger pipettiert. Das Wasser/Methanolgemisch verdampft innerhalb weniger Minuten und der Analyt setzt sich auf dem Glaträger ab. Als Analytmoleküle werden die Pharmazeutika Reserpin, Roxythromycin, Oxytetracyclin und das Pestizid Propazin verwendet.

Der Plasmajet wird mit dem Generator CTP-2000k (Corona Co. Ltd., Nanjing, China) betrieben. Dieser liefert eine sinusförmige Spannungsform von 20 kHz mit einer variablen Spannungsamplitude zwischen 1-15 kV<sub>pp</sub>. Die Detektion erfolgt über ein Ionenfallen-Massenspektrometer, Typ LCQ des Herstellers Finnigan MAT. Als Plasmagas werden Ar und He, sowie eine Mischung aus Ar/NH<sub>3</sub> verwendet. Die Messungen des vorangegangenen Kapitels haben gezeigt, dass in Ar eine filamentartige Entladung mit hohen, sehr schmalen und zeitlich variablen Strompulsen vorliegt. Im Gegensatz dazu bildet sich bei He und Ar/NH<sub>3</sub> (400 ppm) eine glimmähnliche Entladung mit deutlich geringeren Stromstärken und flacheren Stromsignalen aus. Analog zur DB-MHCD liegen diese verschiedenen Entladungsmodi auch im Plasmajet vor.

Das Experiment wird wie folgt durchgeführt. Der Analyt, der im festen Zustand auf dem Glaträger vorliegt, wird durch den fokussierten Laserstrahl kurzzeitig erhitzt. Durch thermische Desorption werden die Analytmoleküle in die Gasphase überführt und werden in der aktiven Region des Plasmajets ionisiert. Anschließend erfolgt die Detektion im Massenspektrometer. Während des Desorptionsprozesses werden für einen Zeitraum von ca. 30 s kontinuierlich Massenspektren aufgezeichnet. Zur Auswertung wird die maximale Intensität des detektierten Analyten bei entsprechendem Masse-zu-Ladung-Verhältnis  $m/z$  herangezogen. Es werden jeweils vier Desorptionmessungen durchgeführt, um eine aussagekräftige Mittelwertbildung zu ermöglichen.

**Tabelle 8.1:** Reserpin: Intensitäten der MS-Signale.

Gas	U <sub>pp</sub> [kV]	Modus	Intensität @ 609
Ar	11,5	filament	$0,14 \cdot 10^6 \pm 33\%$
Ar /NH <sub>3</sub>	5,5	homogen	$5,90 \cdot 10^6 \pm 3\%$
He	5,5	homogen	$1,95 \cdot 10^6 \pm 23\%$



**Abbildung 8.3:** Massenspektren des Reserpin-Analyten für Laser Desorption/DBDI mit den Plasmagasen Ar, Ar/NH<sub>3</sub> und He. Die gemittelten absoluten Intensitäten über den gesamten Desorptionsprozess sind der oben stehenden Tabelle zu entnehmen. Für Ar/NH<sub>3</sub> sowie He zeigt sich ein intensiver Analytpeak bei [M+H]<sup>+</sup>. Für Ar-DBDI liegt lediglich eine geringe Analytintensität mit einem hohen Rauschen vor.

## 8.2 Ionisationseffizienz von homogenen und filamentierten Entladungen

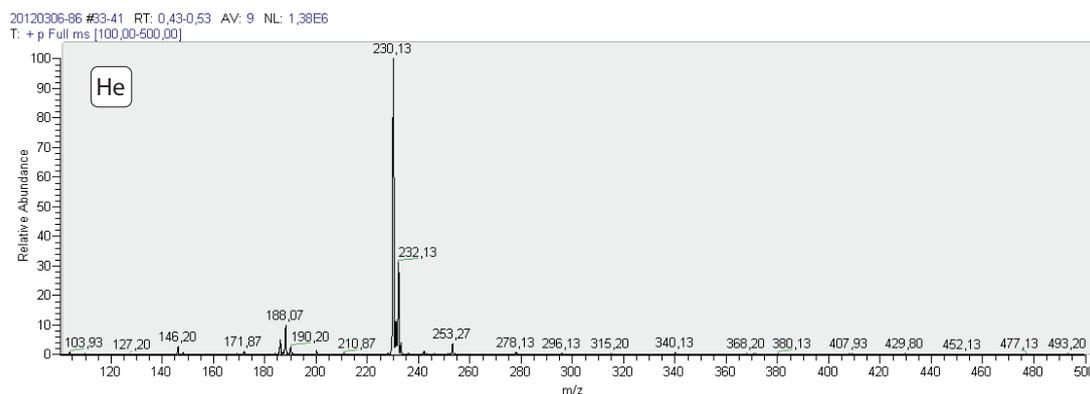
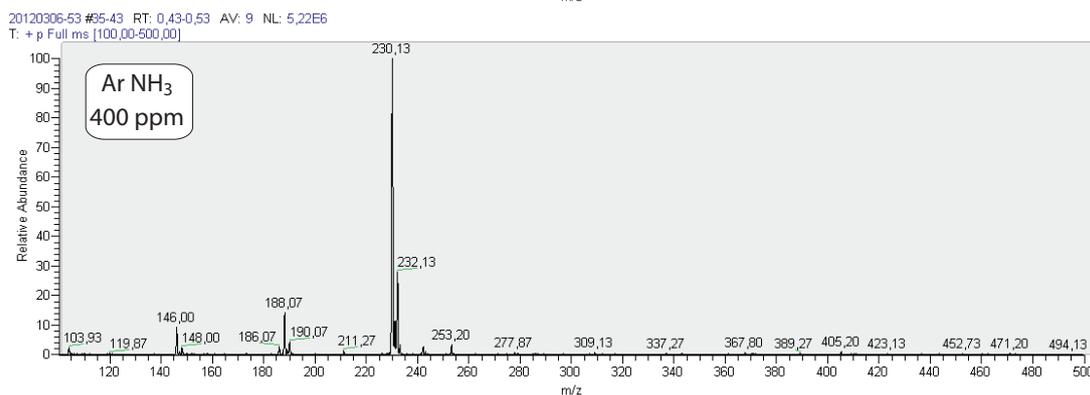
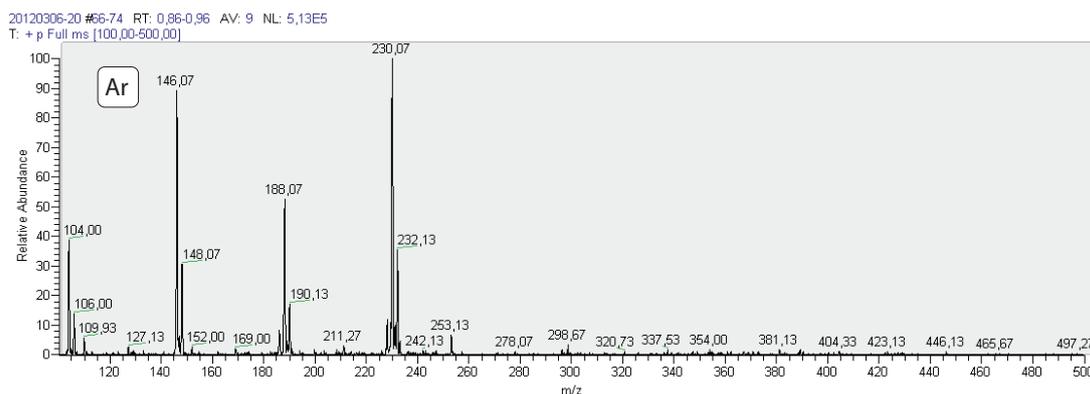
An dieser Stelle werden die Ergebnisse exemplarisch für die Analyten Reserpin und Propazin aufgezeigt. Abbildung 8.3 zeigt die Massenspektren von Reserpin (Res) mit der Summenformel  $C_{33}H_{40}N_2O_9$  bei  $m/z = 609$  für die drei verwendeten Gase. In Tabelle 8.1 befinden sich die detektieren Intensitätsmaxima. Die Detektion bei  $m/z = 609$  entspricht dem protonierten Molekül  $[M+H]^+$ . Eine hochauflösende Darstellung des Res-Signals (Teilbild, Abbildung 8.3) zeigt eine durch Kohlenstoffisotope bedingte Aufspaltung in mehrere Peaks.

Zur Beurteilung des Ionisierungsvermögens der DBDI-Quelle mit verschiedenen Gasen wird die maximale Intensität des Res-Signals herangezogen. Auf diese Weise wird der Einfluss des Plasmagases und somit des vorliegenden Entladungsmechanismus auf das Ionisierungsvermögen des Jets evaluiert. Es zeigt sich, dass mit einem Ar-Plasmajet nur ein schwaches Res-Signal von  $0,14 \cdot 10^6 \pm 33\%$  detektiert werden kann. Das Res-Signal für den He-Plasmajet ist mit  $1,95 \cdot 10^6 \pm 23\%$  um mehr als eine Größenordnung höher. Für die 400 ppm Ar/NH<sub>3</sub>- Mischung zeigt sich hingegen ein deutlich intensiveres Analytsignal von  $5,90 \cdot 10^6 \pm 3\%$ . Ein weiteres Beispiel stellt das Pestizid Propazin mit der Summenformel  $C_9H_{16}ClN_5$  dar. Das protonierte Mutterion  $[M+H]^+$  wird bei  $m/z = 230$  detektiert, das Molekül kann jedoch in Fragmente bei  $m/z = 146, 188$  gespalten werden. Die in Tabelle 8.2 gelisteten Maximalintensitäten des Mutterions und der Fragmente des Propazins zeigen vergleichbare Resultate wie beim Reserpin: Ionisierung mit dem Ar-Plasmajet zeigt die geringste Intensität. Der He-Plasmajet ist wiederum um mehr als eine Größenordnung besser und das stärkste Analytsignal wird mit dem Ar/NH<sub>3</sub>-Jet erzeugt. Der Jet in reinem Ar zeigt außerdem eine hohe Fragmentierung des Analytmoleküls (Fragmentierungsgrad 188/230 von 70%), bei Helium ist dieser mit 15% deutlich geringer. Beim Ar/NH<sub>3</sub>-Jet liegt der Fragmentierungsgrad bei 25%, leicht erhöht gegenüber dem He-Jet.

Es ist anzumerken, dass die Resultate zum Teil deutlichen Schwankungen unterliegen. Dies wird auf den eigentlichen Desorptionsprozess zurückgeführt. Die technische Vorrichtung für die Versuchsdurchführung ist nicht automatisiert, so dass Schwankungen des Signals nicht auszuschließen sind. Da diese Schwankungen nicht durch den Ionisierungsprozess verursacht werden, werden sie zur Diskussion nicht herangezogen. Die Reserpin- bzw. Propazin-Massenspektren zeigen, dass die Ionisierungsfähigkeit des Plasmajets stark vom jeweiligen Plasmagas abhängt. Für reines Ar sind lediglich schwache Peaks mit einem hohen Rauschen detektierbar. Auffällig ist außerdem, dass bei Ar eine starke Fragmentierung beobachtet wird. Für He und die Ar/NH<sub>3</sub>-Mischung liegen Massenspektren mit intensiven Analytsignal und geringem Untergrundsignal vor. Eine zusätzliche Anlagerung von NH<sub>3</sub> bzw. NH, die eine Identifikation der massenspektrometrischen Signale erschweren würde, kann im Fall des ArNH<sub>3</sub>-Plasmajets nicht beobachtet werden. Somit besitzt die Anwesenheit von Ammoniak im Plasmagas keine negativen Auswirkungen auf die analytische Anwendung. Vielmehr tritt das Gegenteil ein, der Betrieb des Ar/NH<sub>3</sub>-DBDI-Quelle führt für die hier untersuchten Moleküle zum intensivsten und größten Analytsignal. Im anschließenden Kapitel erfolgt eine Diskussion dieser Ergebnisse.

**Tabelle 8.2:** Propazin: Intensitäten der MS-Signale.

Gas	U <sub>pp</sub> [kV]	Modus	Intensität @ 230	Intensität @ 188 Fragment	Intensität @ 146 Fragment
Ar	11,5	filament	$0,63 \cdot 10^6 \pm 44\%$	$0,46 \cdot 10^6 \pm 5\%$	$0,55 \cdot 10^6 \pm 17\%$
Ar/NH <sub>3</sub>	5,5	homogen	$4,88 \cdot 10^6 \pm 5\%$	$1,23 \cdot 10^6 \pm 1\%$	$0,88 \cdot 10^6 \pm 18\%$
He	5,5	homogen	$1,78 \cdot 10^6 \pm 15\%$	$0,22 \cdot 10^6 \pm 22\%$	$0,10 \cdot 10^6 \pm 38\%$

**Tabelle 8.3:** Massenspektren des Propazin-Analyten für Laser Desorption/DBDI mit den Plasmagasen Ar, Ar/NH<sub>3</sub> und He. Die gemittelten absoluten Intensitäten über den gesamten Desorptionsprozess sind der oben stehenden Tabelle zu entnehmen.

Für Ar/NH<sub>3</sub> sowie He zeigt sich ein intensiver Analytpeak bei  $[M+H]^+$  und eine geringe Fragmentierung des Analytmoleküls. Hingegen weist die Ar-DBDI eine geringe Analytintensität mit einem starken Fragmentierungsgrad auf.

## 8.3 Diskussion möglicher Ionisierungsmechanismen

Die Resultate der Laser Desorption/DBDI-Experimente zeigen, dass der mit Ar/NH<sub>3</sub> betriebene Plasmajet hervorragende Eigenschaften einer weichen Ionisierungsquelle aufweist. Für alle untersuchten Moleküle (hier gezeigt: Reserpin und Propazin) können mit der Ar/NH<sub>3</sub>-DBDI-Quelle die höchsten Signalintensitäten detektiert werden. Für die He-DBDI sind die absoluten Signalintensitäten um rund einen Faktor 3 geringer, allerdings zeigt sich für beide Plasmagasen ein vergleichbares Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Für Ar-DBDI sind die absoluten Analytintensitäten um einen weiteren Faktor 10 geringer als bei He-DBDI. Zudem zeigt Ar-DBDI einen hohen Fragmentierungsgrad. Für eine weiche Ionisierungsquelle, die eine möglichst geringe Fragmentierung aufweisen muss, ist die Ar-DBDI demnach nur unzureichend geeignet. Ist hingegen eine Fragmentierung des Analyten gewünscht, so zeigen die durchgeführten Experimente, dass über die Wahl des Plasmagases der DBDI der Fragmentierungsgrad gezielt beeinflusst werden kann.

Um die im Rahmen dieser Forschungsarbeit gewonnenen Resultate zu interpretieren, werden an dieser Stelle potentielle Ursachen und zugrundeliegende Plasmaprozesse erläutert. Plasmabasierte, weiche Ionisierungsquellen werden zum jetzigen Zeitpunkt im internationalen Forschungsumfeld stark diskutiert. Im Folgenden werden die hier erzielten Resultate mit den aktuellen wissenschaftlichen Erkenntnissen verknüpft.

Die Ergebnisse aus Kapitel 6.2 zeigen, dass je nach Edelgas ein Unterschied in den Plasmamodi vorliegt. Analog zur DB-MHCD können beim Plasmajet die Modi anhand des Stromverlaufs identifiziert werden. Beim He- und Ar/NH<sub>3</sub>-Plasmajet liegt ein homogener Modus vor, beim Ar-Plasmajet hingegen ein filamentartiger Modus. Filamentartige Barrierentladungen besitzen durch die Ausbildung von Streamerentladungen entlang dünner Mikrokanäle hohe lokale elektrische Felder. Die Entladungskanäle besitzen hohe Stromdichten von bis zu 1000 A cm<sup>-2</sup>. Auch sind die Elektronendichten mit 10<sup>13</sup>-10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> sehr hoch [Kog02; Sar10]. Homogene Barrierentladungen zeichnen sich durch eine geringere Stromdichte von 0,5-5 A cm<sup>-2</sup> und ebenfalls geringere Elektronendichten von 10<sup>9</sup>-10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup> aus. Im Gegensatz zu den hochenergetischen Streamerentladungen werden homogene Entladungen in der Literatur auch als sanfte Entladungen bezeichnet (mild discharge) [Kog02; Mas03; Cha11a]. Leider liegen auch in der Literatur keine Messungen der Energie der Plasmaspezies (Gas- und Elektronentemperaturen) vor, die einen unmittelbaren Vergleich zwischen homogenen und filamentierten Entladungen erlauben.

Informationen über die Teilchendichten der metastabilen Atome werden zwar in der Literatur gegeben, diese Daten sind jedoch stark von den experimentellen Parametern, wie z.B. Elektrodengeometrie, Gasfluss oder Spannung abhängig. Daher ist kein exakter Vergleich gewährleistet. Die Autoren Urabe et al. berichten eine He<sub>m</sub>-Dichte in einer He Atmosphärendruck-Barrierentladung von bis zu 4 · 10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup> [Ura11], für eine Niederdruck-Barrierentladung in Ar bei 400 Pa geben Wagenaars et al. eine Ar<sub>m</sub>-Dichte von 5 · 10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup> an [Wag06]. Speziell für einen filamentierten Mikroplasmajet in Ar, allerdings mit direkter RF-Anregung, liegt die Ar<sub>m</sub>-Dichte gemäß der Autoren Niermann et al. bei maximal 1 · 10<sup>13</sup> cm<sup>-3</sup> [Nie12]. Diese Angaben zeigen, dass bezüglich

der Dichten der Metastabilen die Literatur keinen direkten Erklärungsansatz für die Ionisierungsfähigkeiten der Ar- bzw. He-DBDI Quellen liefert. Um Fortschritte bei diesem Aspekt zu erlangen, werden zur Zeit am ISAS die Metastabilendichten für die gegebene DBDI-Konfiguration mittels Absorptions-/Fluoreszenzspektroskopie bestimmt.

Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass bedingt durch den Entladungstyp die Spezies des Ar-Plasmajets eine höhere Energie besitzen als in einer homogenen Entladung. Die hohe äußere Spannung von 11,5 eV führt zusätzlich zu einer Energie- und Impulszunahme der geladenen Spezies. Diese hohe Energie der Ar-Spezies kann ein Hinweis auf die Fragmentierungen der Ar-DBDI liefern. Möglicherweise führen inelastische Stöße mit energiereichen Teilchen zu einer verstärkten Zerstörung der Analytmoleküle und folglich zu einem hohen Fragmentierungsgrad. Diese Theorie bedarf zusätzlicher experimenteller Validierung.

Anhand der experimentellen Ergebnisse können des Weiteren Rückschlüsse auf die plasmaphysikalischen Prozesse gezogen werden, die für die Ionisierung verantwortlich sind. Im Fall des He-Plasmajets ist der Einfluss von  $N_2^+$  von großer Bedeutung, die für die Protonierung der Wassermoleküle für den Ionisierungsprozess erforderlich sind, vgl. Reaktion (8.1), (8.2). In einem He-Plasma kann nach Gleichung (6.7) durch Penning-Ionisierung  $N_2^+$  in einer großen Anzahl produziert werden. Dieser Prozess ermöglicht eine effiziente Ionisierung durch He-DBDI. Neben diesem Mechanismus werden in der Literatur außerdem Ladungstransfer-Reaktionen angegeben. Die Autoren Chan et al. beschreiben, dass im Plasma vorhandene, hochenergetische Heliumdimere  $He_2$  und  $He_2^+$  für den Energietransport in der Jet-Region zuständig sind<sup>1</sup> [Cha11b]. Dort können sie  $N_2^+$  über Ladungstransfer und Penning-Ionisierung erzeugen:



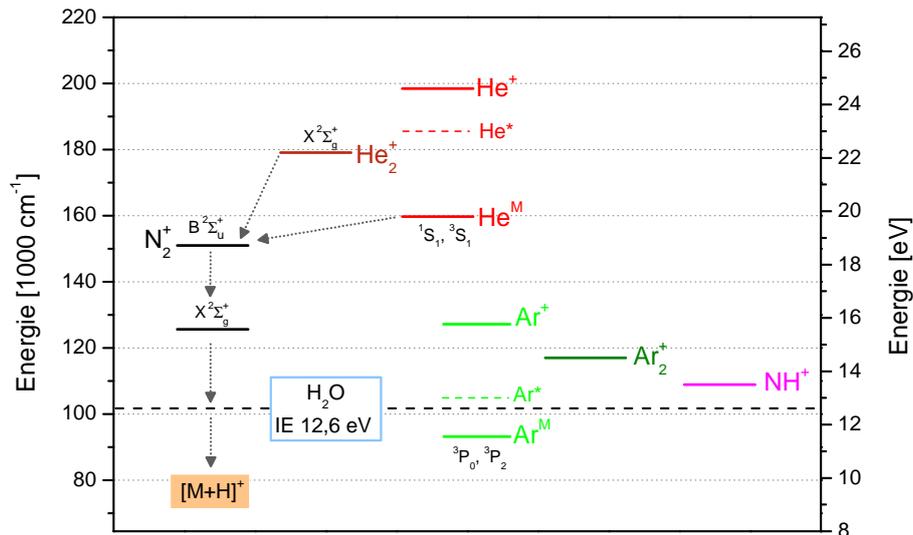
Eine Übersicht der beteiligten Energieniveaus liefert Abbildung 8.4. Auch wenn für den He-Plasmajet der Ionisierungsmechanismus nicht vollständig aufgeklärt ist, so liefern die oben angegebenen Reaktionen einen potentiellen Erklärungsansatz.

Für Ionisierungsprozesse mit einer Ar-Plasmaquelle sind die beteiligten Prozesse jedoch weitestgehend nicht aufgeklärt. In den hier durchgeführten Experimenten zeigt die Ar-DBDI Quelle ein um einen Faktor 10 geringeres Analytsignal als He-DBDI. Dieses Resultat stimmt mit wissenschaftlichen Veröffentlichungen anderer Forschergruppen überein: In den Referenzen [Cha11b; Cha11a] wird für eine Ar-Plasmaquelle von einem 10-100fach schwächeren MS-Signal im Vergleich zu He berichtet.

Aufgrund der energetisch niedrigeren Niveaus der beteiligten Ar-Zustände ist es nicht möglich,  $N_2^+$  über Penning-Ionisierung zu erzeugen. Das Fehlen dieser, für die Ionisierung nach aktuellem

---

<sup>1</sup>Teilweise liegen diese Dimere auch im angeregten Zustand vor, siehe optische Emission von  $He_2$  bei 640 nm.



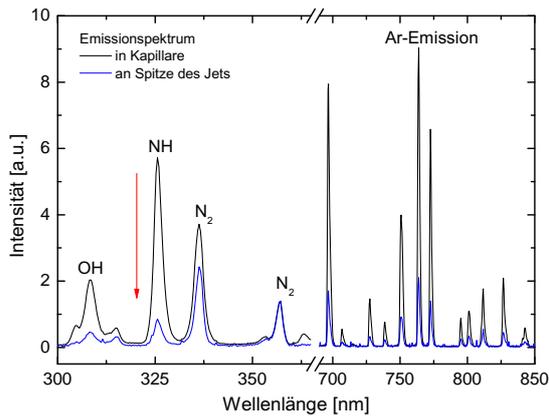
**Abbildung 8.4:** Beteiligte Energieniveaus für potentielle Ionisierungsmechanismen in Ar/NH<sub>3</sub>- und He-DBDI. Für Helium sind die Reaktionswege zur erforderlichen Wasserprotonierung gemäß Referenzen [Cha11b; Ole09] skizziert. Die Niveaus der angeregten Edelgase entsprechen einem gemittelten Wert der oberen Energieniveaus der Übergänge im VIS. Energieniveaus gemäß [NIS11].

Stand der Wissenschaft entscheidenden Moleküle, ist gemäß der Autoren ausschlaggebend für die schwachen Ionisierungssignale bei einem Ar-Plasmajet [Ole09; Cha11a].

Jedoch zeigt die DBDI-Quelle für eine Beimischung einer Verunreinigung, in diesem Fall 400 ppm NH<sub>3</sub> in Ar, ein äußerst starkes Analytensignal. Dieses Signal ist sogar um einen Faktor 3-5 größer als für den He-Plasmajet. Genau wie beim reinen Argon erfolgt im Ar/NH<sub>3</sub>-Plasma keine N<sub>2</sub><sup>+</sup>-Erzeugung über Penning-Ionisierung, vgl. Emissionsspektrum in Abbildung 6.8. Diese Erkenntnis lässt vermuten, dass die Ionisierung über N<sub>2</sub><sup>+</sup> und H<sub>2</sub>O (siehe Gleichungen (8.1) - (8.4)) den ablaufenden Mechanismus nicht vollständig beschreibt. Im Ar/NH<sub>3</sub>-Plasmajet muss die Ionisierung über einen weiteren Mechanismus äußerst effizient ablaufen. Im Folgenden werden Erklärungsansätze gegeben, die einer ausführlichen experimentellen sowie theoretischen Validierung bedürfen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass in dielektrisch behinderten Argonplasmen neben Ar\* und Ar<sup>+</sup> auch die Dimere Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> und Ar<sub>2</sub>\* vorliegen [Hir04; Wag06]. Die Energie von Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> beträgt 14,5 eV [NIS11]. Ein potentieller Reaktionsweg des Ionisierungsmechanismus könnte somit eine direkte Ionisierung der Wassermoleküle durch Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> oder auch kurzlebige Ar\* darstellen (siehe Abbildung 8.4). Die Bildung von N<sub>2</sub><sup>+</sup> wäre hierbei nicht mehr erforderlich.

Zum jetzigen Zeitpunkt ist nicht eindeutig geklärt, in welchem Ausmaß NH<sup>+</sup>-Moleküle in der Entladung vorhanden sind. Jedoch ist energetisch ebenfalls eine direkte Ionisierung des Wassers durch NH<sup>+</sup> möglich. Neutrale, angeregte NH-Moleküle sind vermutlich nicht am Ionisierungsprozess beteiligt, da sie sehr geringe Energien besitzen, vgl. Abbildung 6.7. Hierdurch ist es ersichtlich, dass keine Störung im Ionisierungsprozess durch die Zugabe von NH<sub>3</sub> zu erwarten ist. Experimentell kann zusätzlich beobachtet werden, dass entlang des Jets die NH-Emission im Vergleich zu den



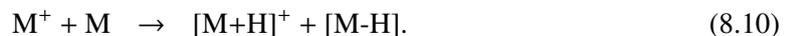
**Abbildung 8.5:** Emission in Kapillare und an der Jetspitze, normiert auf die 358 nm  $N_2$ -Linie. Mit zunehmender Entfernung verringert sich die NH-Konzentration überproportional. Dies weist darauf hin, dass die NH-Moleküle keinen nachteiligen Einfluss auf die Ionisierung haben.

$N_2$ - und Ar-Emissionen überproportional stark abnimmt, siehe Abbildung 8.5. Dies lässt darauf schließen, dass an der Spitze des Jets kaum noch angeregte NH-Moleküle vorhanden sind. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die  $NH_3$ -Beimischung positive Auswirkungen auf die Ausbildung eines homogenen Plasmamodus hat und zusätzlich durch ein rasches Abklingen der NH-Emission keinen nachteiligen Einfluss auf den Ionisierungsprozess darstellt.

Einen alternativen Ansatz für den im Argon ablaufenden Ionisierungsmechanismus geben die Autoren Hiraoka et al. [Hir04]. Sie beschreiben, dass in Argonplasmen  $Ar_m$  für eine direkte Ionisierung der Analytmoleküle zuständig ist. Für eine beliebige Analytverbindung M mit  $IE < 11,6$  eV erfolgt die Reaktion:



Da in diesem Fall keine ionisierten Wassercluster gebildet werden, werden speziell für Verbindungen mit einer schwachen Protonenaffinität (z.B. Kohlenwasserstoffe) im Massenspektrum Molekülionen  $M^+$  detektiert. Verfügen diese Analytverbindungen M über eine höhere Protonenaffinität, indem sie beispielsweise Sauerstoffatome enthalten, so können gemäß der Autoren Ion-Molekül Reaktionen zur Bildung des protonierten Molekülions  $[M+H]^+$  führen [Hir04]:



Auch dies ist ein potentieller Reaktionsweg für einen plasmainduzierten Ionisierungsmechanismus, wenn keine ausreichende Menge  $N_2^+$  durch die DBDI-Quelle erzeugt werden kann. Zusätzlich zur zuvor beschriebenen Ionisierung (Gleichungen (8.9), (8.10)) kann die Ionisierung nicht nur über  $Ar_m$ , sondern auch durch energetisch angeregte  $N_2$ -Niveaus ( $C^3\Pi_u$ , 11 eV) ausgeführt werden. Bisherige Untersuchungen der He-DBDI-Quelle am ISAS stehen im Einklang mit dem durch Referenz [Hir04] vorgestellten Ansatz. In der eingereichten Veröffentlichung [Gil12] zeigt sich, dass für Kohlenwasserstoffverbindungen vermehrt  $M^+$ -Signale detektiert werden, für protonenaffine Verbindungen hingegen zeigen sich überwiegend protonierte Verbindungen  $[M+H]^+$ .

**Fazit** Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen bezüglich der Auswirkungen der homogenen und filamentartigen Entladungen auf die Analytik, insbesondere auf die Ionisierungsfähigkeit des Plasmajets, zeigen wertvolle Ergebnisse. Hierbei stellt sich ein homogenes Ar/NH<sub>3</sub> DBDI-Plasma als sehr effiziente Ionierungsquelle heraus. Ebenfalls gute Ionisierungsergebnisse werden mit einer homogenen He-DBDI Entladung erzielt. Hingegen offenbart eine filamentartige Ar-DBDI Entladung schwache Analytsignale mit einem hohen Fragmentierungsgrad.

Es konnte gezeigt werden, dass für die Ar-DBDI Quelle durch Zugabe von NH<sub>3</sub> die Betriebsspannung von 11,5 kV auf 5,5 kV gesenkt werden kann und so eine sichere Anwendung für Benutzer und angrenzende High-Tech Geräte gewährleistet wird. Nachteilige Auswirkungen der NH-Verbindung auf die analytische Anwendung konnten anhand der massenspektrometrischen Detektion verschiedener Molekülverbindungen nicht festgestellt werden. Vielmehr bietet die DBDI Quelle mit NH<sub>3</sub>-Zumischung einen äußerst effizienten Ionisierungsmechanismus mit hervorragenden Analytsignalen.

Bisherige Untersuchungen zum Ionisierungsmechanismus der einschlägigen Fachliteratur konzentrieren sich auf die Unterschiede in den Energieniveaus der jeweiligen Gasarten (meist He und Ar). Es hat sich hier jedoch gezeigt, dass eine alleinige Beschreibung des Ionisierungsmechanismus anhand der Energieniveaus nicht ausreicht. Es ist zusätzlich erforderlich, die zugrundeliegenden Entladungsmodi – filamentiert oder homogen – für eine vollständige Aufklärung zu berücksichtigen. Diese gewonnenen Erkenntnisse bergen großes Potential. Es ist empfehlenswert, diese Beobachtungen in zukünftigen Arbeiten weiterführend zu validieren. Eine Korrelation von analytischen Messreihen am Massenspektrometer und plasmaphysikalischen Parametern, wie z.B. Gas- und Elektronentemperatur sowie Teilchendichten, sollte eine weitergehende Klärung der Ionisierungsmechanismen ermöglichen. Eine Unterscheidung zwischen filamentartigen und homogenen Plasmamodi des DBDI-Plasmas wird dabei von essentieller Bedeutung sein.



## Kapitel 9

# Die MHCD als element-selektiver Detektor für die Gaschromatographie

Dieses Kapitel stellt eine anwendungsorientierte Integration des MHCD-Mikroplasmas in der instrumentellen Analytik vor. Dabei dient das Mikroplasma als elementspezifischer Detektor für die Gaschromatographie (GC), so dass diese Anwendung die Kopplung des MHCD-Detektors mit einem etablierten Trennverfahren demonstriert. Die Funktionalität der MHCD wird im Vergleich zu den vorherigen Kapiteln auf weitere Analytate sowie -substanzen ausgedehnt. Zudem wird das Anwendungsspektrum der MHCD von den bisher verwendeten, gasförmig vorliegenden Probensubstanzen auf in flüssiger Form vorliegende, reale Substanzen erweitert.

Die Gaschromatographie im Allgemeinen ist eine Analyseverfahren zur Auftrennung von flüssigen Gemischen in ihre einzelnen chemischen Verbindungen und eignet sich sowohl für qualitative als auch für quantitative Analysen. Zur Identifikation der Analyten wird das gaschromatographische Trennverfahren in Kombination mit verschiedenen Detektoren eingesetzt. Dazu zählen neben speziell auf die GC abgestimmten Detektionsverfahren auch spektroskopische Methoden der instrumentellen Analytik, z.B. die Massenspektroskopie oder die optische Spektroskopie.

Die entwickelte MHCD bietet beste Voraussetzungen für einen Einsatz als miniaturisierter, elementselektiver GC-Detektor. Durch die geringen Abmessungen des Mikroplasmas, die geringe Leistungsaufnahme und die kompakte Größe ist die MHCD besonders für handliche und tragbare Gaschromatographie-Systeme geeignet. Im Zuge der Weiterentwicklung mikrotechnologischer Verfahren ist es bereits gelungen, komplette GC-Systeme inklusive der Detektionseinheit zu miniaturisieren. Diese Systeme besitzen die Abmessung eines Schuhkartons und benötigen für eine komplette chromatographische Trennung nur eine kurze Analysezeit von wenigen Minuten. Anwendungsgebiete liegen beispielsweise im Bereich der Gasanalytik bei der Brennstoffzellenentwicklung und in der kohlenstoffverarbeitenden Industrie, wie Raffinerien oder Erdgasproduktion, in chemischen Produktionsverfahren und in der Umweltanalytik. Die Produktpalette zweier weltweit operierender Technologieunternehmen im Bereich der instrumentellen Analytik zeigt bereits den Fortschritt in der miniaturisierten Gaschromatographie. Die Firma Thermo Scientific vertreibt das miniaturisierte GC-System C2V-200 Mikro GC<sup>1</sup> und auch die Firma Agilent Technologies hat das

---

<sup>1</sup>weitere Informationen: <http://www.c2v.nl/products/products.shtml>

System 3000 Micro GC<sup>2</sup> in ihre Produktpalette aufgenommen. Die Nutzung der Mikrosystemtechnologie ermöglicht bei beiden Systemen den Einsatz miniaturisierter Wärmeleitfähigkeitsdetektoren. Diese unspezifischen Detektoren erlauben die Detektion des Analyten durch eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit, jedoch können sie keine Aussage über die elementaren Bestandteile des Analyten treffen.

Nachdem bereits miniaturisierte Gaschromatographie-Systeme erfolgreich entwickelt und kommerzialisiert wurden, ist die Evaluierung eines miniaturisierten, elementspezifischen Detektors für diese Systeme von Interesse. Ein Plasmadetektor ist hierfür von großer Bedeutung, da die Plasmaemission aufgrund der charakteristischen atomaren Spektrallinien selektiv auf die elementaren Bestandteile des Analyten reagiert. Für dieses Anwendungsgebiet bietet sich das MHCD-Mikroplasma mit seiner sehr guten Sensitivität sowie seiner kompakten Abmessungen als integrierbarer Detektor an.

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln bereits die analytische Sensitivität sowohl für die direkte RF- als auch für die dielektrisch behinderte MHCD exemplarisch für einen Chloranalyten hervorragend demonstriert wurde, zeigt dieses Kapitel die Kopplung beider MHCD-Plasmen an ein GC-System. Im Vordergrund stehen dabei die Anregung weiterer Analytelemente neben Chlor sowie die erzielbaren Nachweisgrenzen des Mikroplasmas. Es werden vornehmlich pestizidähnliche Verbindungen untersucht, die aus halogenhaltigen, organischen Verbindungen aufgebaut sind. Beide Mikroplasmaquellen RF- und DB-MHCD werden bezüglich ihrer analytischen Leistungsfähigkeit und erzielbaren Sensitivität verglichen.

Im Abschnitt 9.1 werden zunächst Grundlagen der gaschromatographischen Trennung vorgestellt, im Anschlusskapitel erfolgt eine Beschreibung des experimentellen Aufbaus und der Betriebsparameter. Die gewonnenen Resultate für beide Mikroentladungen werden in Abschnitt 9.3 gezeigt und abschließend wird das Potential zur Integration der MHCD-Systeme an miniaturisierte GC-Systeme diskutiert.

### 9.1 Grundlagen der Gaschromatographie

Der Hauptbestandteil eines Gaschromatographen ist eine gewickelte Kapillarsäule für die Auftrennung der Analytmischung. Diese besteht aus Quarzglas mit einem Durchmesser von max. 0,5 mm und einer Säulenlänge von bis zu 100 m. Zudem ist das Innere der Kapillarsäule mit einer definierten stationären Phase beschichtet. Zu Beginn einer gaschromatographischen Trennung wird die flüssige Analytmischung in den Injektor der GC injiziert. Diese Mischung enthält die Analytverbindungen, die in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst sind. Im Injektor herrscht eine Temperatur von 400°C, so dass die Probe rasch und vollständig verdampft. Für eine gaschromatographische Auftrennung eignen sich daher ausreichend flüchtige Analytsubstanzen, die ohne Zersetzung bei hohen Temperaturen verdampft werden können [Sch87].

---

<sup>2</sup>weitere Informationen: <http://www.sim-gmbh.de/index.php/de/gc/gc-systeme/3000-micro-gc.html>

Nach der Überführung in die Gasphase werden die Analytsubstanzen mit einem inerten Trägergas ( $N_2$ , He) durch die gesamte Trennstrecke der Kapillarsäule transportiert. Das Trägergas wird als mobile Phase bezeichnet. Während des Trennprozesses in der Kapillarsäule werden die Analytsubstanzen zeitweise von der stationären Phase festgehalten. Diese Phase der Kapillarsäule besteht aus Polyorganosiloxan-Verbindungen. In Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften der Analytsubstanz und der stationären Phase werden die Analyten von der stationären Phase gelöst oder adsorbiert. Aufgrund unterschiedlicher intermolekularer Wechselwirkungen variiert die Verweilzeit des Analyten in der stationären Phase, so dass die Analyten die Kapillarsäule zu unterschiedlichen Zeitpunkten verlassen. Dies wird als Elution bezeichnet. Durch diese zeitliche Auftrennung wird jeder Analytverbindung eine charakteristische Retentionszeit zugeordnet. Die Optimierung der Trennung bezüglich der zeitlichen Auflösung erfolgt über die Steuerung der Säulentemperatur, die die Verweildauer in der stationären Phase und somit die Retentionszeiten der Analyten beeinflusst. Am Austrittsende der Kapillarsäule folgt die Detektion der aufgetrennten Analytsubstanzen in Abhängigkeit ihrer Retentionszeit [Sch87].

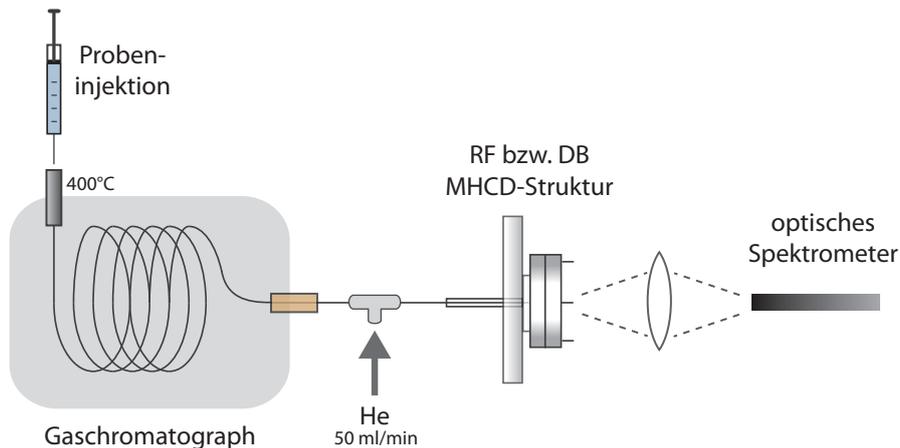
Die Identifikation des Elutes der gaschromatographische Trennung erfolgt über spezielle Detektoren. Je nach Ziel der Analyse wird zwischen unspezifischen und elementspezifischen Detektoren unterschieden. Unspezifische Detektoren messen, wann eine Substanz eluiert und bei geeigneten Kalibrationsmessungen auch wieviel. Elementspezifische Detektoren erlauben zusätzlich Aussagen über die in der Analytverbindung vorhandenen Elemente.

Ein Beispiel für einen unspezifischen Detektor ist der Flammenionisationsdetektor (FID), der auf der Messung der Leitfähigkeit einer Wasserstoffflamme zwischen zwei Elektroden beruht. Die aufgetrennten Substanzen werden mit dem Trägergas in die Flamme transportiert und dort thermisch ionisiert. Die dabei entstehenden Elektronen werden über eine Elektrode eingefangen und als Peak im Signalstrom detektiert. Der FID-Detektor ist ein destruktiver, aber robuster Detektor für kohlenstoffhaltige Verbindungen mit einer hohen Empfindlichkeit von 10 pg, dies entspricht einer Konzentration von 50 ppb im Trägergasstrom [McN09]. Ein weiterer unspezifischer Detektor ist der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Das Prinzip dieses Detektors beruht auf der kontinuierlichen Messung der Wärmeleitfähigkeitsdifferenz des Trägergasstroms mit den Proben-substanzen und einem Referenzgasstrom, indem die Wärmeleitfähigkeiten über eine Wheatstone'sche Brückenschaltung detektierbar sind. Der WLD ist ein zerstörungsfreier Universal-detektor und erlaubt einen Nachweis nahezu aller Substanzen. Für den WLD liegt die minimal detektierbare Substanzmenge bei 1 ng, dies entspricht rund 10 ppm [McN09].

Ein Beispiel für einen elementspezifischen Detektor stellt der Atomemissionsdetektor (AED) dar. Diese Detektionsvariante basiert auf einem Plasma, das je nach Analytsubstanz elementspezifische Spektrallinien emittiert. Das Prinzip des element-selektiven Detektors ist zur eindeutigen Identifikation von Substanzen, die nur unzureichend gaschromatographisch getrennt werden, vorteilhaft. Ein kommerziell erhältlicher Detektor dieser Art ist der Agilent G2350A<sup>3</sup>, der über ein Mikrowellenplasma mit einer Leistungseinkopplung von 70 W verfügt und an ein Czerney-Turner

---

<sup>3</sup>weitere Informationen: <http://www.chem.agilent.com/Library/specifications/Public/59664141.pdf>



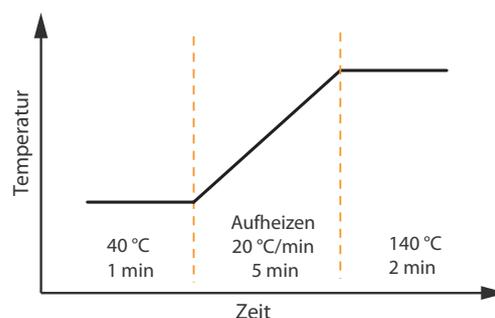
**Abbildung 9.1:** Experimenteller Aufbau zur GC-MHCD-OES in schematischer Darstellung. Nach der chromatographischen Auftrennung der Probensubstanzen in der Kapillarsäule und der Zuführung eines zusätzlichen Heliumflusses von  $50 \text{ ml min}^{-1}$  werden die Eluenten in die MHCD geleitet. Die Detektion der Spektrallinien der jeweiligen Atome erfolgt über ein optisches Spektrometer. Abbildung nicht maßstabsgetreu.

Spektrometer gekoppelt ist. Dieser Detektor erreicht Nachweisgrenzen im Picogramm-Bereich. Die hohe Leistungseinkopplung erfordert jedoch eine Wasserkühlung, so dass eine Kombination an eine portable GC ausgeschlossen ist.

An diese Herausforderung knüpft die MHCD an. Dabei handelt es sich sowohl in der direkten als auch in der dielektrisch behinderten Version um eine kleines, kompaktes Mikroplasma, das zur element-selektiven Detektion der Analytverbindungen dient. Vorteil zu bestehenden AED-Detektoren ist die miniaturisierte Größe und die geringe Leistungseinkopplung von 1 W.

## 9.2 Experimenteller Aufbau und Betriebsparameter

Abbildung 9.1 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau für die Kopplung der MHCD-Detektoreinheit an den Gaschromatographen, GC-MHCD-OES. Es wird das nicht miniaturisierte System HP 5890 A des Herstellers Hewlett-Packard verwendet. Der Gaschromatograph enthält eine gewickelte Kapillarsäule (ChrometiSIL SE-54-CB, EMR Trade Industries GmbH) mit einer Länge von 50 m und einer organischen Silikonbeschichtung für die Trennung von halogenierten Kohlenwasserstoffen. Die Kapillarsäule wird mit einem Führungsrohr durch die GC-Wandung geleitet. Ein zusätzliches Heizelement dient zur Aufrechterhaltung der Säulentemperatur des GC-Ofens, so dass eine Kondensation der Probe außerhalb des Ofens vermieden wird. Als Trägergas wird Helium mit einer Flussrate von  $13 \text{ ml min}^{-1}$  verwendet. Da dieser Fluss nicht zur Aufrechterhaltung eines stabilen Plasmas genügt, wird unmittelbar vor dem Mikroplasma ein He-Fluss von  $50 \text{ ml min}^{-1}$  hinzugefügt. Anschließend wird das Gas mit den eluierenden Analyten in die MHCD-Struktur eingeleitet. Für die Kopplung mit dem GC-System wird die direkte RF-MHCD mit einer Anregung im MHz-Bereich und die neu entwickelte DB-MHCD mit einer Anregung im kHz-Bereich verwendet.



**Abbildung 9.2:** Temperaturprogramm für den GC-Säulenofen für eine Gesamtanalysezeit von 8 min.

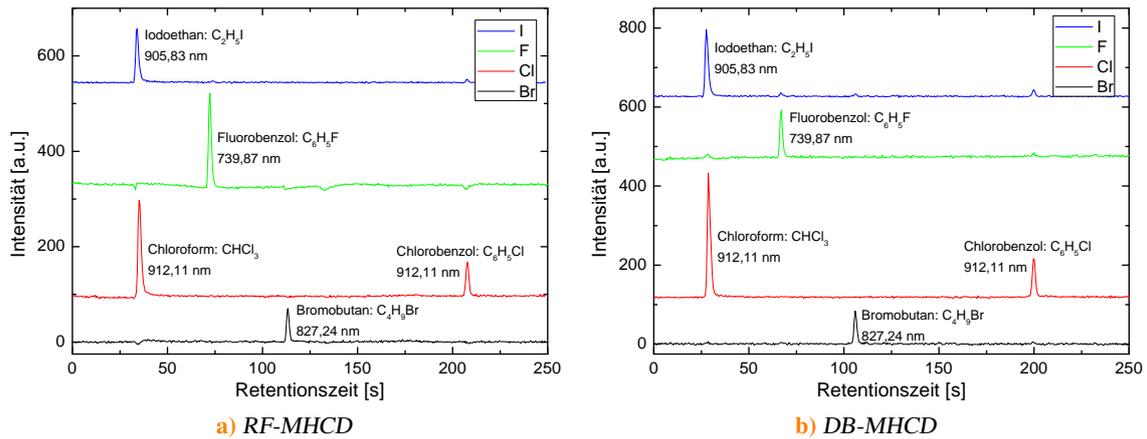
Für eine optimale Detektion der Plasmaemission ist eine hohe optische sowie zeitliche Auflösung des Spektrometers notwendig. Diese Aspekte werden bestmöglich vom Ocean Optics Miniaturspektrometer USB 2000 für den NIR-Bereich von 650-1000 nm mit einer spektralen Auflösung von 1 nm erfüllt. Es wird eine Integrationszeit von 250 ms mit zwei Akkumulationen verwendet. Das zuvor verwendete hochauflösende Echelle-Spektrometer bietet mit einer Totzeit von 1 s zum Auslesen des CCD-Sensors zwischen zwei Messungen eine zu geringe zeitliche Auflösung.

Eine optimale gaschromatographische Trennung der Probensubstanzen zeichnet sich durch schmale und intensive Peaks der einzelnen Analyten aus, so dass die eluierenden Substanzen möglichst konzentriert in das Plasma eingeleitet werden. Die Peakform wird über das Temperaturprofil des GC-Ofens und über den Druck des Trägergases bestimmt. Die Variation der Temperatur bewirkt eine Affinitätsänderung der stationären Phase, der Trägergasfluss hingegen beeinflusst die Geschwindigkeit, mit der die Analyten durch die Säule strömen. Für eine optimale Trennung wird ein Druck des He-Trägergases von 1,9 bar eingestellt, dies entspricht einem Trägergasfluss von  $13 \text{ ml min}^{-1}$ . Das Temperaturprogramm ist Abbildung 9.2 zu entnehmen [Dem11].

Zudem ist ein geeignetes Lösungsmittel für die Analytsubstanzen erforderlich. Das Lösungsmittel liegt in einer hohen Konzentration auf der Säule vor und eluiert über einen langen Zeitraum von mehreren Sekunden. Da die hohe Lösungsmittelkonzentration zu einer starken Beeinträchtigung des MHCD-Plasmas führt, wird das Plasma erst nach vollständiger Elution des Lösungsmittels eingeschaltet. Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) hat sich als optimales Lösungsmittel erwiesen. Aufgrund seines geringen Siedepunkts von  $65^\circ\text{C}$  und seiner geringen Masse eluiert Methanol vor sämtlichen Analytpeaks und beeinträchtigt demnach das Chromatogramm der nachfolgenden Substanzen nicht.

**Tabelle 9.1:** Eigenschaften der verwendeten Analytverbindungen für GC-MHCD-OES.

Analytsubstanz X			Wellenlänge $\lambda$ [nm]	Bindungsenergie $D^\circ$ [kcal/mol] C-X
I	Iodethan	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	905,83	$50 \pm 5$
Br	Brombutan	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	827,24	$67 \pm 5$
Cl	Chlorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	912,12	$95 \pm 7$
Cl	Chloroform	$\text{CHCl}_3$	912,12	$95 \pm 7$
F	Fluorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	739,87	$128 \pm 5$



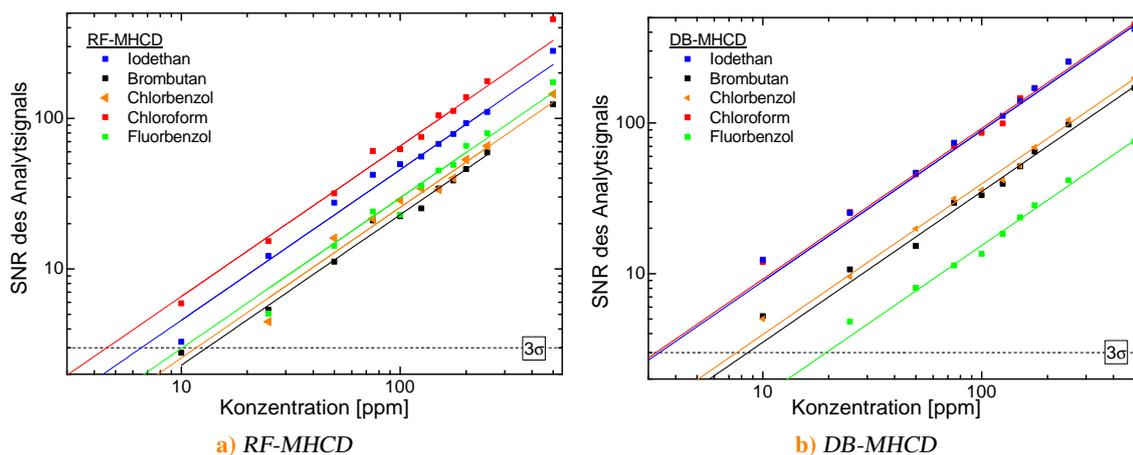
**Abbildung 9.3:** Chromatogramme des GC-MHCD-OES Detektors mit dem direkten RF bzw. dielektrisch behinderten MHCD-Mikroplasma. Die Analytkonzentration beträgt 250 ppm<sub>v</sub>. Die Basislinien sind zur besseren Übersicht vertikal verschoben. Parameter: RF:  $U = 5,5$  V,  $I = 0,4$  A, 7,68 MHz; DBD:  $U_a = 1,7$  kV,  $f = 50$  kHz; zusätzlicher Heliumfluss von 50 ml min<sup>-1</sup>.

Für die hier vorgestellten Untersuchungen werden fünf Analytsubstanzen verwendet. Dabei handelt es sich um halogenierte Kohlenwasserstoffe. Es werden die aliphatischen Verbindungen Iodoethan, Brombutan und Chloroform und die aromatischen Substanzen Chlorbenzol und Fluorbenzol genutzt. Die Analytsubstanzen werden über Sigma Aldrich und Roth mit einer Reinheit von > 99 % bezogen. Die chemischen Eigenschaften und die charakteristischen Emissionslinien der Analytotope können der Stoffdatenbank GESTIS [GES12] sowie den Referenzen [Wea79; NIS11] entnommen werden und sind in Tabelle 9.1 aufgeführt. Alle Analytemissionen liegen im NIR-Bereich und können mithilfe des Miniaturspektrometers vollständig detektiert werden.

Diese Substanzen werden in einem definierten volumetrischen Verhältnis im Lösungsmittel Methanol gelöst. Zur quantitativen Bestimmung der Sensitivität des GC-MHCD-OES Systems werden verschiedenen Probenkonzentrationen mit volumetrischen Verhältnissen von 10-500 ppm<sub>v</sub> analysiert.

### 9.3 Chromatogramme des RF-MHCD und des DB-MHCD Detektors

Abbildung 9.3 zeigt Chromatogramme für den RF- und DB-MHCD Detektor für die jeweiligen Analyten nach der gaschromatographischen Trennung für eine Konzentration von 250 ppm<sub>v</sub>. Die Aufzeichnung der Retentionszeit beginnt 260 s nach Probeninjektion mit dem Anschalten des Mikroplasmas, nachdem das Lösungsmittel vollständig eluiert ist. Die Analytsubstanzen eluieren im Anschluss über einen Zeitraum von ca. 200 s. Die Identifikation der Substanzen erfolgt über einen eindeutigen Peak der jeweiligen Wellenlänge mit einer Halbwertsbreite von 2 s. Sowohl die RF-MHCD als auch die DB-MHCD zeigen nahezu identische Chromatogramme. Dies zeigt, dass



**Abbildung 9.4:** Bestimmung der Nachweisempfindlichkeit des GC-MHCD-OES Detektors mit dem direkten RF bzw. dielektrisch behinderten MHCD-Mikroplasma. Die Nachweisgrenzen beider Mikroplasmadetektoren liegen im zwischen 3 - 20 ppm, dies entspricht einer absoluten Nachweisgrenze von wenigen  $\text{ng s}^{-1}$ .

beide Mikroplasmaquellen die vorliegenden Verbindungen dissoziieren und die entsprechenden Atome erfolgreich anregen. Dieser erste Vergleich zeigt, dass die analytische Funktionalität der neu entwickelten DB-MHCD gleichwertig zur konventionellen direkten RF-MHCD Entladung ist.

Die Zuordnung der Peaks erfolgt einwandfrei über die Wellenlängen der vorliegenden Analyten. Insbesondere bei den Chloranalyten Chloroform und Chlorbenzol erfolgt eine Identifikation anhand der Retentionszeit. Chloroform besitzt einen geringen Siedepunkt von  $61^\circ\text{C}$ , Chlorbenzol siedet bei  $132^\circ\text{C}$ . Substanzen mit einer geringen Siedetemperatur neigen zum Aufenthalt in der mobilen Phase und verlassen daher die Säule eher. Des Weiteren ist eine Zuordnung der chlorhaltigen Analyten anhand des stöchiometrischen Verhältnisses realisierbar. Chloroform mit drei Chloratomen und Chlorbenzol mit nur einem Chloratom unterschieden sich deutlich in der Intensität der Peaks. Höhe und Fläche der Analytpeaks zeigen bei beiden Mikroplasmadetektoren ein Verhältnis von 3 mit einer Toleranz kleiner 30%, so dass die Peakhöhen bzw. Peakflächen des MHCD-OES Detektors Rückschlüsse auf das stöchiometrische Verhältnis der Analytelemente ermöglichen.

Weiter ist anhand der Chromatogramme zu erkennen, dass Iodethan und Chloroform nahezu simultan eluieren. Durch eine ähnliche Molekülstruktur und Masse besitzen beide Analytverbindungen ähnliche Beweglichkeiten in der mobilen Phase, zudem ist ihr Siedepunkt und damit der Übergang in die Gasphase ähnlich ( $71^\circ\text{C}$  für Iodethan,  $61^\circ\text{C}$  für Chloroform). Mithilfe der element-selektiven MHCD-OES Detektoren ist die eindeutige Identifikation gegeben. Dies zeigt den deutlichen Vorteil element-selektiver Detektoren im Vergleich zu unspezifischen Detektoren.

Die Bestimmung der Sensitivität des GC-MHCD-OES Detektors für das direkte RF sowie das dielektrisch behinderte Mikroplasma erfolgt über eine Messreihe der jeweiligen Peakhöhen der verschiedenen Analytkonzentrationen von 10 - 500 ppm. Die Ergebnisse dieser Kalibrationsmessreihe für beide Entladungen sind in Abbildung 9.4 dargestellt. Das Signal-zu-Rausch Verhältnis (SNR)

**Tabelle 9.2:** Nachweisempfindlichkeit des GC-MHCD-OES Detektors für das direkte RF bzw. dielektrisch behinderte MHCD-Mikroplasma für unterschiedliche Analytsubstanzen.

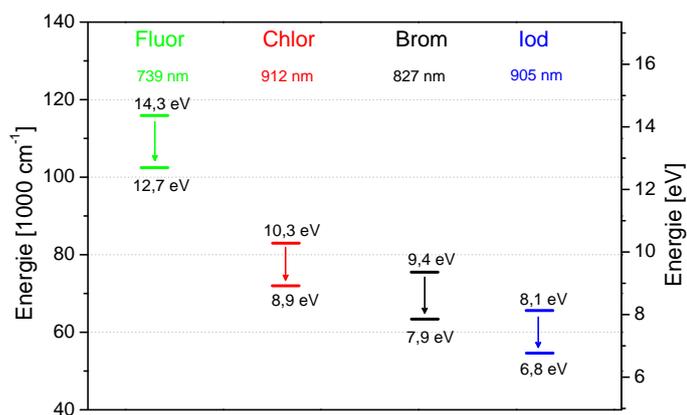
Analyt	RF-MHCD		DB-MHCD	
	rel. NWG [ppm <sub>v</sub> ]	abs. NWG [ng/s]	rel. NWG [ppm <sub>v</sub> ]	abs. NWG [ng/s]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	7	5,5	3	2,4
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	13	4,8	9	3,3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	12	2,1	8	1,4
CHCl <sub>3</sub>	5	3,3	3	2,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	10	1,0	20	2,0

des jeweiligen Analytpeaks ist gegen die Probenkonzentration aufgetragen. Es zeigt sich, dass für alle halogenierten Kohlenwasserstoffe eine lineare Kalibrationsgerade vorliegt. Die Nachweisgrenze der Detektoreinheit wird über das  $3\sigma$ -Kriterium bestimmt. So ergeben sich Nachweisgrenzen der Halogene zwischen 3 - 20 ppm<sub>v</sub>, dies entspricht einer absoluten Nachweisgrenze von wenigen ng s<sup>-1</sup>. Tabelle 9.2 enthält eine detaillierte Darstellung der relativen sowie absoluten Nachweisgrenzen der einzelnen Elemente für die RF- bzw. DB-MHCD. Die aus der linearen Regression folgenden relativen Fehler liegen bei allen Analyten bei unter 3%, eine verlässlichere Toleranz kann aus experimenteller Sicht zu mindestens  $\pm 2$  ppm<sub>v</sub> abgeschätzt werden.

Mit diesen Sensitivitäten ist das MHCD-GC-OES Detektorsystem in der hier verwendeten Konfiguration nicht für die Spurenanalytik geeignet, da hierfür Sensitivitäten im Picogramm-Bereich erforderlich sind. Allerdings kann das optische Spektrometer mit seiner geringen Auflösung als limitierender Faktor angesehen werden, so dass bei Verwendung eines hochauflösenden und optisch empfindlichen Spektrometers generell niedrigere Nachweisgrenzen angestrebt werden können.

Näherungsweise liegen die Sensitivitäten beider Mikroplasmaquellen jedoch in der gleichen Größenordnung. Dies ist in Übereinstimmung mit den in Kap. 4.4 und 5.3.3 dargestellten Messungen der analytischen Sensitivität anhand des Freonanalyts. Auch hier zeigen beide Mikroplasmen eine vergleichbare Empfindlichkeit. Es zeigt sich demnach deutlich, dass durch den gepulsten Charakter der DB-MHCD und den diskreten Plasmazündungen aus analytischer Sicht kein Nachteil entsteht.

Vom chemischen Standpunkt betrachtet, bestehen die halogenierten Kohlenwasserstoffe aus aromatischen oder aliphatischen Strukturen, wobei an ein Kohlenstoffatom das Halogenatom gebunden ist. Tendenziell zeigt sich, dass sich mit abnehmender Ordnungszahl der Halogene die Nachweisempfindlichkeit verschlechtert. Ein Blick auf die beteiligten Energieniveaus der Analytemissionen (Abbildung 9.5) offenbart eine potentielle Ursache. Mit abnehmender Ordnungszahl steigen die Energieniveaus der beteiligten atomaren Übergänge; für Elektronenstoßanregung der Fluor-Linie (739 nm) sind 14,3 eV erforderlich, für die Iod-Linie (905 nm) wird hingegen eine deutlich geringere Energie von 7,9 eV benötigt. Es ist ersichtlich, dass die Anregung der schweren Halogene (I, Br, Cl) mit geringem Energiebedarf durch das Plasma verstärkt erfolgt. Hingegen ist Fluor schwieriger anzuregen.



**Abbildung 9.5:** Energielevel der beteiligten angeregten Niveaus der charakteristischen Analytemissionen der Halogene, angeordnet nach abnehmender Ordnungszahl, aus [NIS11].

Eine weiteres Indiz für dieses Verhalten ist die Bindungsenergie, die erforderlich ist, um eine C-X-Bindung aufzubrechen (X=Analytelement). Mit zunehmender Ordnungszahl des Halogens ist für das Aufbrechen eine höhere Bindungsenergie erforderlich.<sup>4</sup>

## 9.4 Diskussion

Die im Rahmen dieses Kapitels ausgeführten Untersuchungen zeigen erfolgreich die Kopplung des MHCD-Mikroplasma Detektors an ein Gaschromatographie-System. Der Anwendungsbereich des element-selektiven Mikroplasmas kann somit auf sämtliche halogenhaltige Analytsubstanzen, die im flüssigem Aggregatzustand vorliegen, ausgeweitet werden. Sowohl für die direkte RF-MHCD als auch für die neu entwickelte DB-MHCD kann die Funktionalität eindeutig belegt werden. Beide Plasmaquellen sind in der Lage, das jeweilige Analytatom aus der jeweiligen Verbindung abzuspalten und anzuregen. Zudem erzielen beide Mikroplasma-Detektoren vergleichbare Sensitivitäten, die im unteren Nanogramm bzw. in relativen Angaben im ppm<sub>v</sub>-Bereich liegen. Im Vergleich zur konventionellen direkten RF-MHCD zeigt die DB-MHCD – trotz ihres nicht-kontinuierlichen Plasmabetriebs – aus analytischer Sicht keinerlei Nachteile.

Die vorgestellten Untersuchungen offenbaren die Tendenz, dass Analytatom mit zunehmender Ordnungszahl mit einer höheren Sensitivität nachgewiesen werden können. Gründe hierfür liegen in den niedrigeren Energieniveaus und den dementsprechend niedrigeren Bindungsenergien. Ein Unterschied zwischen der RF- und DB-MHCD ist lediglich bei Fluoranalyten sichtbar. In diesem Fall erreicht die DB-MHCD eine etwas schlechtere Sensitivität. Eine potentielle Ursache liegt in der elektronischen Struktur des Fluors. Das Energieniveau für die Anregung der 739 nm Linie ist im Vergleich zu den übrigen Analyten deutlich höher. Die vom Plasma bereitgestellte Energie ist durch eine geringfügig niedrigere Leistungsaufnahme des DB-MHCD Plasmas und durch den gepulsten Charakter kleiner, so dass möglicherweise in der direkten RF-MHCD Fluor effizienter

<sup>4</sup>Die Bindungsenergie der C-X Bindung des Analytmoleküls X an ein Kohlenstoffatom C in einem polyatomaren Molekül ist in der Regel geringer als die des diatomaren C-X Moleküls. Da an dieser Stelle lediglich eine qualitative Interpretation der Anwendung des Mikroplasmas als elementselektiver GC-Detektor im Vordergrund steht, sind die angegebenen Bindungsenergien lediglich als eine näherungsweise Angabe zu sehen.

angeregt wird. Dies kann den Unterschied in den Nachweisgrenzen um einen Faktor 2 erklären. Für die übrigen Elemente (I, Br, Cl) können – innerhalb der Toleranz der Messmethode – die Nachweisgrenzen als identisch angesehen werden. Für diese energetisch tiefer liegenden Übergänge wird ausreichend Energie durch das DB-MHCD Plasma bereitgestellt, dies führt zu einer äußerst effizienten Anregung und infolgedessen zu sehr sensitiven Nachweisgrenzen.

Die Chromatogramme (Abbildung 9.3) geben zudem einen Hinweis auf die Robustheit des DB-MHCD Mikroplasmas. Speziell in der Fluorlinie zeigt die direkte RF-MHCD Schwankungen in den negativen Bereich, wenn ein weiterer Analyt das Mikroplasma passiert (z.B. simultan mit dem Brombutan  $t_r = 110$  s). Im Gegensatz dazu zeigen die Analyten beim DB-MHCD Plasma keinen negativen Einfluss auf das Fluorsignal. Diese Beobachtung erlaubt den Schluss, dass es sich um ein äußerst robustes DB-Mikroplasma handelt, dass hierdurch eine eindeutige Identifikation der Analyten begünstigt.

An einigen Stellen sind bei den Chromatogrammen beider Mikroplasmen – zusätzlich zum Analytpeak – kleine, positive Peaks in anderen Wellenlängen detektierbar (z.B. Iod und Chlor bei  $t_r = 205$  s). Dieses Phänomen ist nicht der Instabilität der Mikroplasmen, sondern ist der limitierenden optischen Auflösung des Ocean Optics Spektrometers geschuldet. In diesem Fall spricht der Kanal des Iod auch auf eine schwache Cl-Emission bei 904 nm an. Dies kann durch ein hochauflösendes Spektrometer vermieden werden.

**Fazit** Sowohl das RF-MHCD als auch das DB-MHCD Mikroplasma besitzen ein großes Potential zur Anwendung als elementselektive Detektoren für die Gaschromatographie. Aufgrund ihrer geringen Dimensionen eignen sie sich zudem speziell für miniaturisierte Gaschromatographie-Systeme. Diese Systeme sind in der kommerziellen Form bisher mit unspezifischen Wärmeleitfähigkeitsdetektoren im Mikrosystem ausgestattet. Die miniaturisierte MHCD kann diese Anwendung als miniaturisierter, elementspezifischer Detektor erweitern oder für eine Tandem-Detektion, d.h. nachgeschaltet an einen zerstörungsfreien Detektor (z.B. WLD), dienen. Dies bietet den Vorteil einer exakten Identifikation von beispielsweise simultan eluierender Substanzen.

Die Nachweisgrenze für die RF- und DB-MHCD liegen für die hier vorliegende Kopplung im Nanogramm- bzw. ppm-Bereich. Betrachtet man kommerziell erhältliche Micro-GC Systeme, so liegen die Nachweisempfindlichkeiten ebenfalls im ppm-Bereich, so dass die mit den MHCD-Detektoren erzielte Nachweisempfindlichkeit diese Anforderungen voll erfüllt. Eine Sensitivitätssteigerung der MHCD-Detektoren kann zusätzlich über die Verwendung eines hochauflösenden Spektrometers mit einer ausreichenden zeitlichen Auflösung durchgeführt werden. Wie schon für die kontinuierliche Analytmessung (siehe Kapitel 4.4, insbesondere Tabelle 4.2) kann abgeschätzt werden, dass durch den Wechsel des Ocean Optics Spektrometers hin zu einem hochauflösenden Spektrometer eine Sensitivitätssteigerung um einen Faktor 25 erfolgt. Hierbei besteht die Möglichkeit, Nachweisempfindlichkeiten im Picogramm-Bereich zu erhalten und somit auch für die Spurenanalytik ein interessantes miniaturisiertes Detektorsystem zu schaffen.

# Kapitel 10

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurden Mikroplasmadetektoren entwickelt und es konnte der erfolgreiche Einsatz der Detektoren in der spektroskopischen Gasanalytik gezeigt werden. Dabei handelt es sich um miniaturisierte Plasmaquellen, die auf der Geometrie der Mikrohohlkathodenentladung (MHCD) basieren, sich aber konzeptionell durch eine direkte bzw. dielektrisch behinderte Konfiguration unterscheiden. Generell besteht das Design des MHCD-Plasmas aus einer Mehrschichtstruktur, d.h. aus einem Sandwich aus Metallelektrode-Isolator-Metallelektrode und einer dazu senkrecht verlaufenden Öffnungsbohrung mit Abmessungen im Mikrometerbereich, so dass eine zylinderförmige Elektrodenform entsteht. In dieser Öffnung mit einem Durchmesser von ca. 200  $\mu\text{m}$  zündet ein intensives Mikroplasma, das hervorragende Emissionseigenschaften für die optische Spektroskopie aufweist. Mit diesen miniaturisierten Dimensionen findet das MHCD-Mikroplasma Anwendung als Detektor für Lab on a Chip-Systeme und portable Anwendungen.

Die Grundlage dieser Dissertation bietet eine theoretische Einführung, in der zunächst neben allgemeinen Grundlagen zur Definition des Plasmazustandes eine abstrakte Klassifizierung der, für diese Arbeit so wichtigen, kapazitiv gekoppelten Entladungen gegeben wird. Es wurde speziell auf Eigenschaften der direkten sowie dielektrisch behinderten Entladungskonfigurationen eingegangen, die im Verlauf der Arbeit für das Verständnis der Mikroentladungen berücksichtigt werden müssen. Die Ähnlichkeitsgesetze, die den theoretischen Rahmen für eine Miniaturisierung einer Plasmaentladung bilden, wurden zudem erläutert. Im Anschluss wurden die prägnanten Eigenschaften einer Hohlkathodengeometrie, die eine Konstruktion eines effizienten Detektors erst ermöglichen, betrachtet. Zudem wurde der Stand der Technik der vorangegangenen Arbeit zur MHCD erörtert. An dabei gewonnenen Erkenntnisse knüpft die vorliegende Dissertation an. Im Vordergrund steht dabei die Realisierung eines langzeitstabilen Mikroplasmadetektors für portable Anwendungen in Lab on a Chip-Systemen.

Die in Teil I vorgestellten Entwicklungen basieren auf der direkten MHCD-Entladung. Diesbezüglich erfolgte eine erfolgreiche Weiterentwicklung der vorherigen analytischen DC-MHCD (d.h. mit konventioneller Gleichspannungsanregung) hin zur hochfrequent angeregten RF-MHCD. Durch die hochfrequente, alternierende Anregung im MHz-Bereich konnte der Elektrodenverschleiß im Vergleich zum vormals gleichgerichteten Ionensputtern signifikant reduziert werden, so dass mit dieser effizienten RF-Anregung Lebensdauern der MHCD-Struktur von mehreren Tagen erzielt werden konnten. Infolgedessen bestehen keine Einschränkungen mehr bezüglich der langzeitstabilen

Integration des RF-Mikroplasmadetektors in einen portablen analytischen Mikrochip. Hervorzuheben ist zudem, dass der RF-Spannungsgenerator durch seine äußerst kompakte Größe und einen potentiellen Batteriebetrieb die Anforderungen einer portablen Anwendung optimal erfüllt. Auch im analytischen Sinne stellt die RF-MHCD ein äußerst sensitives Plasma dar. Die Nachweisgrenze lässt sich mittels optischer Emissionsspektroskopie auf 15 ppb Chlor in Helium quantifizieren. Insgesamt konnte hiermit gezeigt werden, dass die RF-MHCD durch seine mikrotechnologische Herstellung und durch die RF-Anregung den Kriterien der miniaturisierten Detektionssysteme nahezu optimal entspricht.

Um aber den Elektrodenverschleiß inhärent zu unterbinden und für die Integration auf kompakten Mikrochips die nicht zu vernachlässigende Wärmeentwicklung vollständig ausschließen zu können, erfolgte darüber hinaus in Teil II dieser Arbeit die Neuentwicklung der dielektrisch behinderten Mikrohohlkathodenentladung (DB-MHCD). Durch das Konzept der dielektrischen Barriere machte eine räumliche Trennung von Plasma und Elektrode dieses innovative und vielversprechende Konzept realisierbar. Neben einer detaillierten Erläuterung des mikrotechnologischen Herstellungsprozesses wurden unter analytischen Gesichtspunkten Untersuchungen zur optimalen Anregungsspannung durchgeführt, so dass ein eingens auf diese Konfiguration zugeschnittener Generator konstruiert werden konnte. Eine Evaluierung der Sensitivität zeigte zudem die sehr gute analytische Eignung der DB-MHCD. Es konnte eine Nachweisgrenze von 27 ppb Chlor in Helium erzielt werden. Diese liegt in der gleichen Größenordnung wie die zuvor beschriebene, direkte RF-MHCD, so dass die neue DB-MHCD seitens der Analytik als gleichwertig anzusehen ist.

Die analytische Performance beider MHCD-Detektoren, der direkten RF-MHCD und der DB-MHCD, wurde darüber hinaus am anwendungsorientierten Beispiel der Kombination mit einer Gaschromatographie demonstriert. Dabei wurden diverse Halogenverbindungen nach der chromatographischen Auftrennung in das Mikroplasma eingeleitet und anhand ihrer charakteristischen Spektrallinien optisch detektiert. Für diese Kopplung GC-MHCD-OES zeigten beide Plasmadetektoren vergleichbare Nachweisgrenzen für die Halogenverbindungen im unteren Nanogramm-Bereich; bei Verwendung eines angepassten hochauflösenden Spektrometers kann diese Nachweisgrenze ca. um den Faktor 25 gesteigert werden. Diese Kopplung zeigt das Potential der RF-MHCD und speziell der vorteilhaften DB-MHCD zur Anwendung als element-selektiver Detektor für die Gaschromatographie; insbesondere für miniaturisierte GC-Systeme.

Neben der analytischen Performance lag ein weiterer Schwerpunkt dieser Dissertation auf der Betrachtung der physikalischen Mechanismen der DB-MHCD. Speziell konnte der, für dielektrisch behinderte Entladungen charakteristische Memory-Effekt für die DB-MHCD nachgewiesen werden. Auch eine experimentelle Methode zur Abschätzung der Oberflächenladungsdichte auf den Dielektrika wurde eingeführt. Diese Methode bietet den Vorteil, dass sie universell auf beliebige Elektrodengeometrien einsetzbar ist. Zusätzlich wurde eine Einordnung der zugrundeliegenden Entladungsmechanismen in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Plasmagases realisiert. Hierbei kann bei der DB-MHCD zwischen einem homogenen, glimmähnlichen Entladungsmodus mit einem Townsend-Durchbruch und einem filamentartigen Modus mit einem Streamerdurchbruch

---

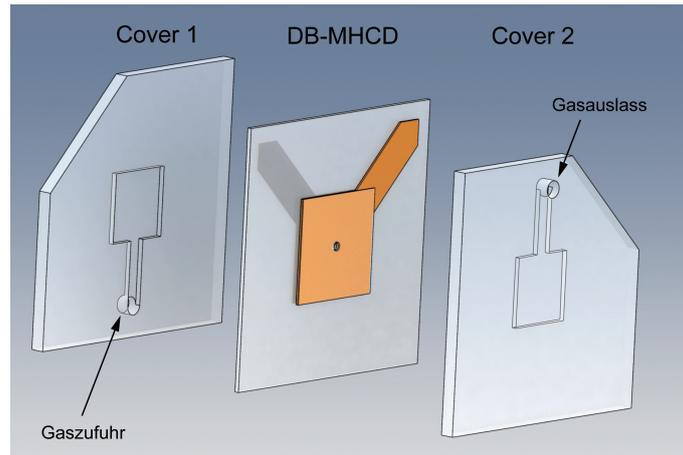
unterschieden werden. Die Zuordnung dieser Modi erfolgt aufgrund der miniaturisierten Dimensionen nicht wie üblich über aufwendige optische Methoden, sondern über eine unkomplizierte und schnell durchführbare Messung des Entladungsstroms. Anhand dieser Betrachtung wurde erstmals demonstriert, dass die physikalischen Mechanismen und Prinzipien von größeren, makroskopischen Barrierenentladungen auf die DB-MHCD mit ihren stark miniaturisierten Dimensionen sowie ihrer komplexen Hohlkathodengeometrie übertragen werden können.

Eine interdisziplinäre Verknüpfung dieser physikalischen Betrachtung der Entladungsmechanismen mit der Analytik konnte erfolgreich am Beispiel des DB-Plasmajets belegt werden. In Hinblick auf die Fragestellung, ob der homogene sowie filamentierte Entladungsmodus einen Einfluss auf die Analytik haben, wurde das Ionisierungsvermögen des DB-Plasmajets evaluiert. Dies wurde anhand der Ionisierung molekularer Substanzen mit anschließender massenspektrometrischer Detektion durchgeführt (Laser Desorption DBDI-MS). Insbesondere zeigte sich, dass ein homogener Modus des DB-Plasmajets vorteilhaft für eine weiche Ionisierung ist, d.h. dass zum einen eine deutlich gesteigerte Signalintensität erzielt wird und zudem in diesem Modus keine Zerstörung der Analytmoleküle durch das Plasma auftritt. Diese Erkenntnisse ermöglichen zudem einen effizienten Betrieb des DB-Plasmajets mit einem Argon-Ammoniak-Plasmagas, das im Vergleich zum häufig genutzten Helium höhere Signalintensitäten aufweist und zudem für den Anwender deutlich kostengünstiger ist. Die Untersuchungen haben zudem belegt, dass ein filamentartiger Entladungsmodus nachteilig für eine weiche Ionierungsquelle ist, da er eine starke Zerstörung der Analytmoleküle hervorruft.

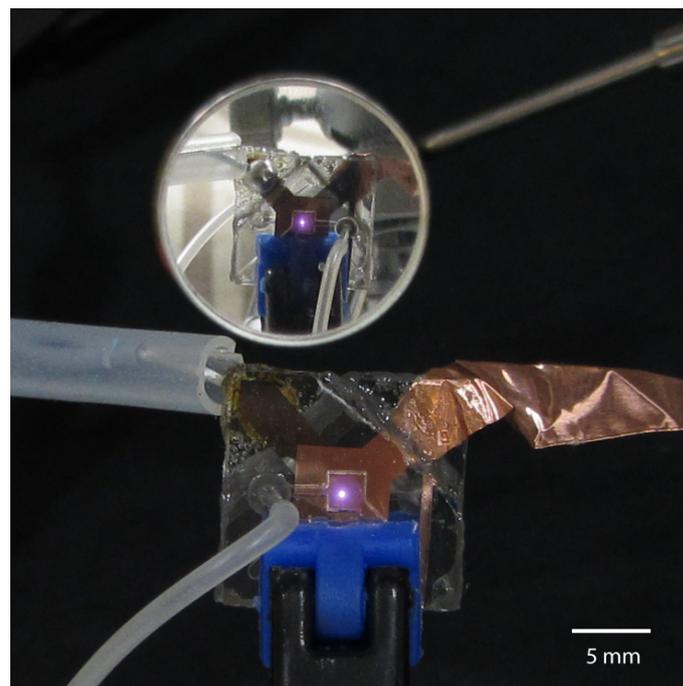
Die im Rahmen dieser Dissertation gewonnen Erkenntnisse zur Plasmajetionisierung haben gezeigt, dass eine Korrelation zwischen Plasmamodus und Ionisierungseffizienz besteht. Die weitere Aufklärung der zugrundeliegenden physikalischen und chemischen Mechanismen des Ionisierungsprozesses bedarf einer weiterführenden Untersuchung der plasmaphysikalischen Parameter beider Modi. Es ist daher empfehlenswert, diese Betrachtungen in zukünftigen Untersuchungen weiter zu validieren.

### **Ausblick: Die DB-MHCD im Mikrochip**

Nach einem Exkurs zur DB-Plasmajet-Ionisierung sei an dieser Stelle noch ein Ausblick zur weiterführenden Entwicklung des DB-MHCD Detektors gegeben. Nachdem die DB-MHCD beste Voraussetzungen für eine Lab on a Chip-Anwendung zeigt, wird hier ein Ausblick auf eine Integration der Mikroplasmastruktur in ein kompaktes und abgeschlossenes Chipsystem vorgestellt. Konzeptionell werden hierfür beide Seiten der planaren DB-MHCD Struktur mit 1 mm starken Glasdeckeln versehen, wie in in Abbildung 10.1 schematisch gezeigt ist. Diese enthalten integrierte Gasleitungen mit einer Tiefe von 200  $\mu\text{m}$ , so dass das jeweilige Plasmagas abgeschlossenen gegenüber der Umgebung durch den relevanten Öffnungsbereich geleitet wird. Die Abdichtung erfolgt über eine UV-Bondverbindung. In Abbildung 10.2 ist der Betrieb des DB-MHCD-Chips in einer Heliumumgebung gezeigt. Durch einen Spiegel kann sowohl die vordere als auch die rückseitige Elektrode beobachtet werden. Dies dokumentiert, dass sich auch in diesen limitierten



**Abbildung 10.1:** Schematische Darstellung des DB-MHCD Chips: Die DB-MHCD Mehrschichtstruktur wird beidseitig mit Glasdeckeln mit integrierten Gaszuleitungen verschlossen. Die 1 mm starken Glasdeckel besitzen 200  $\mu\text{m}$  tiefe Kanäle, mit denen das Plasmagas durch die Mikrostruktur geleitet wird. Die Gaszufuhr erfolgt über Bohrungen mit einem Durchmesser von 1 mm am Ein- bzw. Auslass. Zur Kontaktierung dienen die seitlichen Elektrodenflächen. Eine UV-Bondverbindung gewährleistet ein dichtes Abschließen der Gasumgebung.



**Abbildung 10.2:** Betrieb des DB-MHCD Mikroplasmas im Chipdesign in einer Heliumumgebung. Der vordere Bildteil zeigt den DB-MHCD Chip samt Kontaktierung und Gaseinlass. Der Spiegel ermöglicht die Ansicht rückseitigen Elektrode. Trotz des eingeschränkten Volumens zur Plasmaausbildung zündet ein räumlich konzentriertes Plasma. Dieses Mikroplasmadesign ist bestens für zukünftige Lab on a Chip-Anwendungen geeignet.

---

Dimensionen ein räumlich konzentriertes, intensives Barrierenplasma ausbildet. Aufgrund des kalten Charakters der DB-Entladung findet keinerlei Aufheizung des Mikroplasmachips statt. Auch nach einem Dauerbetrieb von 6 h konnte keine Erwärmung beobachtet werden. Hingegen lässt sich bei Integration einer direkten RF-MHCD im Chipdesign beobachten, dass sich schon nach einer Betriebsdauer von unter 30 min gesputterte Kupferpartikel auf den Glasdeckeln ablagern. Diese Partikel reduzieren bereits nach kurzer Zeit die Transmission der emittierten Strahlung und limitieren somit die analytischen Anwendung. Dieser Effekt kann durch den Barrierencharakter der DB-MHCD vollständig unterbunden werden. Eine Evaluierung nach sechsständiger Betriebszeit des DB-MHCD Chips zeigt keinerlei Ablagerungen auf den Glasdeckeln und somit keinerlei Einschränkungen der Transmissionsfähigkeit.

Neben dem miniaturisierten Plasmachip besitzt auch der Spannungsgenerator das Potential zur Miniaturisierung. Durch geeignete Wahl der Transformatoren kann dieser auf das Format einer Streichholzschachtel reduziert werden und erfordert lediglich die Versorgung durch eine Batterie.

Die Zielsetzung dieser Arbeit, d.h. die Realisierung eines auf einem Mikrochip integrierbaren miniaturisierten Plasmadetektors, konnte durch die Entwicklung und Konstruktion der DB-MHCD erfolgreich erreicht werden. Aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften und analytischen Sensitivitäten weist die DB-MHCD aussichtsreiches Potential für einen analytischen Mikroplasmadetektor auf. Zusätzlich zeigt dieser Ausblick, dass das DB-MHCD Konzept eine äußerst vielversprechende Perspektive für die Integration in einen Mikroplasmachip darstellt. Zukünftige Anwendungsgebiete dieses miniaturisierten, spektroskopischen Detektors liegen sowohl in einer Lab on a Chip-Integration, insbesondere für portable Konzepte als auch in Kopplungen mit miniaturisierten Gaschromatographiesystemen.



## Literaturverzeichnis

- [Aro10] A. Arora, G. Simone, G. Salieb-Beugelaar, J. Kim und A. Manz. *Latest developments in micro total analysis systems*. *Analytical Chemistry* **82**, 4830 (2010).
- [Bar08] H. Bargel und H. Hilbrans. *Werkstoffkunde* (Springer-Verlag, Berlin, 2008).
- [Bel08] S. G. Belostotskiy, V. M. Donnelly und D. J. Economou. *Influence of gas heating on high pressure dc microdischarge I - V characteristics*. *Plasma Sources Science and Technology* **17**, 045018 (2008).
- [Ber06] L. Bergmann und C. Schäfer. *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 5 - Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten* (Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, 2006).
- [Ber08] R. Berndt. *Physikalisches Praktikum, Teil 1, Atomphysik*. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2008).
- [Bey74] F. Beye. *Pesticide in der Umwelt*. *Biologie in unserer Zeit* **4**, 80 (1974).
- [Bil00] A. Bilgic, U. Engel, E. Voges, M. Kuckelheim und J. Broekaert. *A new low-power microwave plasma source using microstrip technology for atomic emission spectrometry*. *Plasma Sources Science and Technology* **9**, 1 (2000).
- [Bor03] G. Borcia, C. Anderson und N. Brown. *Dielectric barrier discharge for surface treatment: application to selected polymers in film and fibre form*. *Plasma Sources Science and Technology* **12**, 335 (2003).
- [Bra09] R. Brandenburg, Z. Navrátil, J. Jánký, P. St'ahel, D. Trunec und H.-E. Wagner. *The transition between different modes of barrier discharges at atmospheric pressure*. *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, 085208 (2009).
- [Cha11a] G. Chan, J. Shelley, A. Jackson, J. Wiley, C. Engelhard, R. Cooks und G. Hieftje. *Spectroscopic plasma diagnostics on a low-temperature plasma probe for ambient mass spectrometry*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26**, 1434 (2011).
- [Cha11b] G. Chan, J. Shelley, J. Wiley, C. Engelhard, A. Jackson, R. Cooks und G. Hieftje. *Elucidation of reaction mechanisms responsible for afterglow and reagent-ion formation in the low-temperature plasma probe ambient ionization source*. *Analytical Chemistry* **83**, 3675 (2011).
- [Chi96] B. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben und A. Tünnermann. *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **63**, 109 (1996).
- [Con00] H. Conrads und M. Schmidt. *Plasma generation and plasma sources*. *Plasma Sources Science and Technology* **9**, 441 (2000).

- [Dem05] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper* (Springer-Verlag, Berlin, 2005).
- [Dem11] D. Demecz. *Die Mikrohohlkathodenentladung als elementselektiver Detektor für die Gaschromatographie*. Bachelorarbeit, Fachhochschule Gelsenkirchen, Fachbereich Wirtschaftsingenieurwesen (2011).
- [Dzi76] I. Dzidic, D. I. Carroll, R. N. Stillwell und E. C. Horning. *Comparison of positive ions formed in nickel-63 and corona discharge ion sources using nitrogen, argon, isobutane, ammonia and nitric oxide as reagents in atmospheric pressure ionization mass spectrometry*. *Analytical Chemistry* **48**, 1763 (1976).
- [Eic93] H. Eichhorn, K. H. Schoenbach und T. Tessnow. *Paschen's law for a hollow cathode discharge*. *Applied Physics Letters* **63**, 2481 (1993).
- [Eij00] J. C. T. Eijkel, H. Stoeri und A. Manz. *An atmospheric pressure dc glow discharge on a microchip and its application as a molecular emission detector*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **15**, 297 (2000).
- [Fal02] Z. Falkenstein. *Dielectric barrier discharge excimer (v)uv light sources*. *29th IEEE International Conference on Plasma Science ICOPS, Banff, AB, Canada; 26.-30. Mai 2002* (2002).
- [Fat05] A. Fateev, F. Leipold, Y. Kusano, B. Stenum, E. Tsakadze und H. Bindslev. *Plasma chemistry in an atmospheric pressure Ar/NH<sub>3</sub> dielectric barrier discharge*. *Plasma Processes and Polymers* **2**, 193 (2005).
- [Fra56] G. Francis. *The Glow Discharge at Low Pressure, in Handbuch der Physik, herausgegeben von S. Flügge, Band 22, Gasentladungen II* (Springer Verlag, Berlin, 1956).
- [Fus05] G. Fussmann. *Vorlesung: Einführung in die Plasmaphysik*. Humboldt Universität zu Berlin (2005).
- [GES12] GESTIS Stoffdatenbank. *Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin; www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank, abgerufen am 11.05.2012. www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank, abgerufen am 23.07.2012 (Bearbeitungsstand Juli 2012)*.
- [Ghe00] N. Gherardi, G. Gouda, E. Gat, A. Ricard und F. Massines. *Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas*. *Plasma Sources Science and Technology* **9**, 340 (2000).
- [Gil77] P. Gill und C. E. Webb. *Electron energy distributions in the negative glow and their relevance to hollow cathode lasers*. *Journal of Physics D: Applied Physics* **10**, 299 (1977).
- [Gil12] B. Gilbert-López, J. García-Reyes, C. Meyer, A. Michels, J. Franzke, A. Molina-Díaz und H. Hayen. *Simultaneous testing of multiclass organic contaminants in 2 food and environment by liquid chromatography/ dielectric barrier discharge ionization-mass spectrometry*. *Analyst* **137**, 5403 (2012).

- 
- [Goo01] O. Goossens, E. Dekempeneer, D. Vangeneugden, R. Van de Leest und C. Leys. *Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharges in deposition, cleaning and activation*. Surface and Coatings Technology **142**, 474 (2001).
- [Guc04] R. Guchardi und P. Hauser. *Capacitively coupled microplasma for on-column detection of chromatographically separated inorganic gases by optical emission spectrometry*. Journal of Chromatography. A **1033**, 333 (2004).
- [Gue24] A. Guenther-Schulze. *Einige neue charakteristische Abstände bei der Glimmentladung*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei **30**, 175 (1924).
- [Har08a] J. D. Harper, N. A. Charipar, C. C. Mulligan, X. Zhang, R. G. Cooks und Z. Ouyang. *Low-temperature plasma probe for ambient desorption ionization*. Analytical Chemistry **80**, 9097 (2008).
- [Har08b] G. Harris, L. Nyadong und F. Fernandez. *Recent developments in ambient ionization techniques for analytical mass spectrometry*. Analyst **133**, 1297 (2008).
- [Hay09] H. Hayen, A. Michels und J. Franzke. *Dielectric barrier discharge ionization for liquid Chromatography/Mass spectrometry*. Analytical Chemistry **81**, 10239 (2009).
- [Hem09a] R. Heming. *Elektrische Puls- und Hochfrequenz-Generatoren zur Anregung miniaturisierter Plasmen für die spektroskopische Gasanalytik*. Dissertation, FernUniversität Hagen (2009).
- [Hem09b] R. Heming, A. Michels, S. Olenici, S. Tombrink und J. Franzke. *Electrical generators driving microhollow and dielectric barrier discharges applied for analytical chemistry*. Analytical and Bioanalytical Chemistry **395**, 611 (2009).
- [Hir04] K. Hiraoka, S. Fujimaki, S. Kambara, H. Furuya und S. Okazaki. *Atmospheric-pressure penning ionization mass spectrometry*. Rapid Communications in Mass Spectrometry **18**, 2323 (2004).
- [Hoh02] O. Hohn. *Hochdruckmikroentladungen mit hohem Gasfluss*. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main (2002).
- [Hor73] E. Horning, M. Horning, D. Carroll, I. Dzidic und R. Stillwell. *New picogram detection system based on a mass spectrometer with an external ionization source at atmospheric pressure*. Analytical Chemistry **45**, 936 (1973).
- [Hsu05] D. D. Hsu und D. B. Graves. *Microhollow cathode discharge reactor chemistry*. Plasma Chemistry and Plasma Processing **25**, 1 (2005).
- [Hub02] Z. Hubicka, M. Cada, M. Sicha, A. Churpita, P. Pokorny, L. Soukup und L. Jastrabik. *Barrier-torch discharge plasma source for surface treatment technology at atmospheric pressure*. Plasma Sources Science and Technology **11**, 195 (2002).
- [Iza07] F. Iza, J. Lee und M. Kong. *Electron kinetics in Radio-Frequency Atmospheric-Pressure microplasmas*. Physical Review Letters **99**, 075004 (2007).
- [Iza08] F. Iza, G. Kim, S. Lee, J. Lee, J. Walsh, Y. Zhang und M. Kong. *Microplasmas: Sources, particle kinetics, and biomedical applications*. Plasma Processes and Polymers **5**, 322 (2008).

- [Jan06] D. Janasek, J. Franzke und A. Manz. *Scaling and the design of miniaturized chemical-analysis systems*. Nature **442**, 374 (2006).
- [Kad11] A. Kadenkin und J. Broekaert. *Studies with a miniaturized microwave induced plasma for element specific detection in gas chromatographic separations of halogenated hydrocarbons*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **26**, 1481 (2011).
- [Kai66] H. Kaiser. *Zur Definition der Nachweisgrenze, der Garantiegrenze und der dabei benutzten Begriffe*. Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie **216**, 80 (1966).
- [Kar04] V. Karanassios. *Microplasmas for chemical analysis: analytical tools or research toys?* Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **59**, 909 (2004).
- [Klo10] P. Kloc, H. Wagner, D. Trunec, Z. Navrátil und G. Fedoseev. *An investigation of dielectric barrier discharge in Ar and Ar/NH<sub>3</sub> mixture using cross-correlation spectroscopy*. Journal of Physics D: Applied Physics **43**, 345205 (2010).
- [Kog97] U. Kogelschatz, B. Eliasson und W. Egli. *Dielectric-Barrier discharges. Principle and applications*. Journal de Physique IV **7**, C4 (1997).
- [Kog99] U. Kogelschatz, B. Eliasson und W. Egli. *From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges*. Pure and Applied Chemistry **71**, 1819 (1999).
- [Kog02] U. Kogelschatz. *Filamentary, patterned, and diffuse barrier discharges*. IEEE Transactions on Plasma Science **30**, 1400 (2002).
- [Kog03] U. Kogelschatz. *Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications*. Plasma Chemistry and Plasma Processing **23**, 1 (2003).
- [Kol95] V. I. Kolobov und L. D. Tsendin. *Analytic model of the hollow cathode effect*. Plasma Sources Science and Technology **4**, 551 (1995).
- [Koo04] I. Koo und W. Lee. *Molecular emission spectrometric detection of low level sulfur using hollow cathode glow discharge*. Bulletin of the Korean Chemical Society **25**, 73 (2004).
- [Kud99] V. Kudrle, E. LeDuc und M. Fitaire. *Breakdown delay times and memory effects in helium at low pressure*. Journal of Physics D: Applied Physics **32**, 2049 (1999).
- [Kun02] K. Kunze, M. Miclea, G. Musa, J. Franzke, C. Vadla und K. Niemax. *Diode laser-aided diagnostics of a low-pressure dielectric barrier discharge applied in element-selective detection of molecular species*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **57**, 137 (2002).
- [Köh98] M. Köhler. *Ätzverfahren für die Mikrotechnik* (Wiley-VCH, Weinheim, 1998).
- [Li08] M. Li, C. Li, H. Zhan, J. Xu und X. Wang. *Effect of surface charge trapping on dielectric barrier discharge*. Applied Physics Letters **92**, 031503 (2008).
- [Lie05] M. A. Lieberman und A. J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, Inc., 2005).
- [Liu08] D. Liu, F. Iza und M. Kong. *Electron heating in radio-frequency capacitively coupled atmospheric-pressure plasmas*. Applied Physics Letters **93**, 261503 (2008).

- [Liu09] D. Liu, F. Iza und M. Kong. *Electron avalanches and diffused-mode in radio-frequency capacitively coupled atmospheric-pressure microplasmas*. Applied Physics Letters **95**, 031501 (2009).
- [Lod09] A. Lodes und R. Curry. *Atmospheric glow discharge plasmas using a microhollow cathode device*. IEEE Pulsed Power Conference PPC, Washington DC, USA; 28. Juni-2. Juli 2009 (2009).
- [Lu12] X. Lu, M. Laroussi und V. Puech. *On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets*. Plasma Sources Science and Technology **21**, 034005 (2012).
- [Mai93] I. Maier, W.B., A. Kadish, C. Buchenauer und R. Robiscoe. *Electrical discharge initiation and a macroscopic model for formative time lags*. IEEE Transactions on Plasma Science **21**, 676 (1993).
- [Man90] A. Manz, N. Graber und H. Widmer. *Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing*. Sensors and Actuators B: Chemical **1**, 244 (1990).
- [Mar09] D. Maric, N. Skoro, G. Malovic, Z. Petrovic, V. Mihailov und R. Djulgerova. *Hollow cathode discharges: Volt-ampere characteristics and space-time resolved structure of the discharge*. Journal of Physics: Conference Series **162**, 012007 (2009).
- [Mas03] F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan und A. Ricard. *Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure: diagnostics and modelling*. Surface and Coatings Technology **174-175**, 8 (2003).
- [Mas09] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé und P. Ségur. *Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges*. The European Physical Journal Applied Physics **47**, 22805 (2009).
- [McK10] K. McKay, F. Iza und M. Kong. *Excitation frequency effects on atmospheric-pressure helium RF microplasmas: plasma density, electron energy and plasma impedance*. The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics **60**, 497 (2010).
- [McN09] H. McNair und J. Miller. *Basic Gas Chromatography* (John Wiley & Sons, Inc., 2009).
- [Mee78] J. Meek und J. Craags. *Electrical Breakdown in Gases* (Wiley, New York, 1978).
- [Mer04] N. Merbahi, N. Sewraj, F. Marchal, Y. Salamero und P. Millet. *Luminescence of argon in a spatially stabilized mono-filamentary dielectric barrier micro-discharge: Spectroscopic and kinetic analysis*. Journal of Physics D: Applied Physics **37**, 1664 (2004).
- [Mer09] N. Mericam-Bourdet, M. Laroussi, A. Begum und E. Karakas. *Experimental investigations of plasma bullets*. Journal of Physics D: Applied Physics **42**, 055207 (2009).
- [Mey11] C. Meyer, S. Müller, E. L. Gurevich und J. Franzke. *Dielectric barrier discharges in analytical chemistry*. The Analyst **136**, 2427 (2011).
- [Mic01] M. Miclea, K. Kunze, G. Musa, J. Franzke und K. Niemax. *The dielectric barrier discharge – a powerful microchip plasma for diode laser spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **56**, 37 (2001).

- [Mic02] M. Miclea, K. Kunze, J. Franzke und K. Niemax. *Plasmas for lab-on-the-chip applications*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **57**, 1585 (2002).
- [Mic04] M. Miclea, K. Kunze, J. Franzke und K. Niemax. *Microplasma jet mass spectrometry of halogenated organic compounds*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **19**, 990 (2004).
- [Mic05] M. Miclea, K. Kunze, U. Heitmann, S. Florek, J. Franzke und K. Niemax. *Diagnostics and application of the microhollow cathode discharge as an analytical plasma*. Journal of Physics D: Applied Physics **38**, 1709 (2005).
- [Mic07a] A. Michels, S. Tombrink, W. Vautz, M. Miclea und J. Franzke. *Spectroscopic characterization of a microplasma used as ionization source for ion mobility spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **62**, 1208 (2007).
- [Mic07b] M. Miclea, M. Okruss, K. Kunze, N. Ahlman und J. Franzke. *Microplasma-based atomic emission detectors for gas chromatography*. Analytical and Bioanalytical Chemistry **388**, 1565 (2007).
- [Moh10] S. Mohr, B. Du, D. Luggenhölscher und U. Czarnetzki. *Investigations on the afterglow of a thin cathode discharge in argon at atmospheric pressure*. Journal of Physics D: Applied Physics **43**, 295201 (2010).
- [Myr81] T. Myrick, B. B.A. und F. Haywood. *State background radiation levels: results of measurements taken during 1975-1979* (OakRidge National Laboratory, 1981).
- [Na07] N. Na, M. Zhao, S. Zhang, C. Yang und X. Zhang. *Development of a dielectric barrier discharge ion source for ambient mass spectrometry*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry **18**, 1859 (2007).
- [Nav06] Z. Navrátil, R. Brandenburg, D. Trunec, A. Brablec, P. St'ahel, H. Wagner und Z. Kopecký. *Comparative study of diffuse barrier discharges in neon and helium*. Plasma Sources Science and Technology **15**, 8 (2006).
- [Nel05] S. Nelms. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook* (Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, 2005).
- [Nie99] W. Niessen. *State-of-the-art in liquid chromatography/mass spectrometry*. Journal of Chromatography A **856**, 179 (1999).
- [Nie10] B. Niermann, M. Böke, N. Sadeghi und J. Winter. *Space resolved density measurements of argon and helium metastable atoms in radio-frequency generated He-Ar microplasmas*. The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics **60**, 489 (2010).
- [Nie12] B. Niermann, R. Reuter, T. Kuschel, J. Benedikt, M. Böke und J. Winter. *Argon metastable dynamics in a filamentary jet micro-discharge at atmospheric pressure*. Plasma Sources Science and Technology **21**, 034002 (2012).
- [NIS11] NIST - National Institute of Standards and Technology. *Chemistry WebBook - Standard Reference Database Number 69*. <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (2011).

- 
- [Ole09] S. Olenici-Craciunescu, A. Michels, C. Meyer, R. Heming, S. Tombrink, W. Vautz und J. Franzke. *Characterization of a capillary dielectric barrier plasma jet for use as a soft ionization source by optical emission and ion mobility spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **64**, 1253 (2009).
- [Ole11] S. Olenici-Craciunescu, S. Mueller, A. Michels, V. Horvatic, C. Vadla und J. Franzke. *Spatially resolved spectroscopic measurements of a dielectric barrier discharge plasma jet applicable for soft ionization*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **66**, 268 (2011).
- [Opa08] D. F. Opaits, M. N. Shneider, R. B. Miles, A. V. Likhanskii und S. O. Macheret. *Surface charge in dielectric barrier discharge plasma actuators*. Physics of Plasmas **15**, 073505 (2008).
- [Pas89] F. Paschen. *Über die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drücken erforderliche Potentialdifferenz*. Annalen der Physik **273**, 69 (1889).
- [Pas16] F. Paschen. *Bohrs Heliumlinien*. Annalen der Physik **355**, 901 (1916).
- [Pea50] R. Pearse und A. Gaydon. *The Identification of Molecular Spectra* (Chapman & Hall Ltd., London, 1950).
- [Pen27] F. M. Penning. *Über Ionisation durch metastabile Atome*. Die Naturwissenschaften **15**, 818 (1927).
- [Pen02] C. Penache, M. Miclea, A. Bräuning-Demian, O. Hohn, S. Schössler, T. Jahnke, K. Niemax und H. Schmidt-Böcking. *Characterization of a high-pressure microdischarge using diode laser atomic absorption spectroscopy*. Plasma Sources Science and Technology **11**, 476 (2002).
- [Pie99] A. Piel. *Vorlesung: Einführung in die Plasmaphysik*. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (1999).
- [Rah05] R. Rahul, O. Stan, A. Rahman, E. Littlefield, K. Hoshimiya, A. Yalin, A. Sharma, A. Pruden, C. Moore, Z. Yu und G. Collins. *Optical and RF electrical characteristics of atmospheric pressure open-air hollow slot microplasmas and application to bacterial inactivation*. Journal of Physics D: Applied Physics **38**, 1750 (2005).
- [Rai91] Y. Raizer. *Gas discharge physics* (Springer Verlag, Berlin, 1991).
- [Rai95] Y. Raizer, M. Shneider und N. Yatsenko. *Radio-Frequency Capacitive Discharges* (CRC Press, Inc., 1995).
- [San04] R. Sankaran. *High-pressure microdischarges as microreactors for materials applications*. Dissertation, California Institute of Technology, Pasadena, USA (2004).
- [Sar10] A. Sarani, A. Nikiforov und C. Leys. *Atmospheric pressure plasma jet in air and Ar/H<sub>2</sub>O mixtures: Optical emission spectroscopy and temperature measurements*. Physics of Plasmas **17**, 063504 (2010).
- [Sch87] G. Schomburg. *Gaschromatographie - Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik* (VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1987).
-

- [Sch96] K. Schoenbach, R. Verhappen, T. Tessnow, F. Peterkin und W. Byszewski. *Microhollow cathode discharges*. Applied Physics Letters **68**, 13 (1996).
- [Sch97] K. Schoenbach, W. El-Habachi, A. and Shi und M. Ciocca. *High-pressure hollow cathode discharges*. Plasma Sources Science and Technology **6**, 468 (1997).
- [Sch99] Schott AG, Mainz. *Schott Technische Gläser - Physikalische und chemische Eigenschaften*. [https://prof.hti.bfh.ch/fileadmin/home/mic1/schott\\_techn\\_glaeser\\_d.pdf](https://prof.hti.bfh.ch/fileadmin/home/mic1/schott_techn_glaeser_d.pdf), abgerufen am 23.07.2012 (1999).
- [Sch03a] S. Schermer, N. Bings, A. Bilgiç, R. Stonies, E. Voges und J. Broekaert. *An improved microstrip plasma for optical emission spectrometry of gaseous species*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **58**, 1585 (2003).
- [Sch03b] K. Schoenbach, M. Moselhy, W. Shi und R. Bentley. *Microhollow cathode discharges*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **21**, 1260 (2003).
- [Sch08] M. Schilling, D. Janasek und J. Franzke. *Electrospray-ionization driven by dielectric polarization*. Analytical and Bioanalytical Chemistry **391**, 555 (2008).
- [Sch11] D. Schenk. *Toxizität der Dioxine. Ultragifte oder Panikmache?* Biologie in unserer Zeit **41**, 174 (2011).
- [She11] J. Shelley und G. Hieftje. *Ambient mass spectrometry: Approaching the chemical analysis of things as they are*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **26**, 2153 (2011).
- [Shi04] J. Shi und M. Kong. *Mechanisms of the  $\alpha$  and  $\gamma$  modes in radio-frequency atmospheric glow discharges*. Journal of Applied Physics **97**, 023306 (2004).
- [Sie57] W. Siemens. *Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnen*. Poggendorff's Annalen der Physik **102**, 66 (1857).
- [Sob91] A. Sobel. *Plasma displays*. IEEE Transactions on Plasma Science **19**, 1032 (1991).
- [Sta10] A. K. Stark, M. Schilling, D. Janasek und J. Franzke. *Characterization of dielectric barrier electrospray ionization for mass spectrometric detection*. Analytical and Bioanalytical Chemistry **397**, 1767 (2010).
- [Sta11] A. K. Stark, C. Meyer, T. Kraehling, G. Jestel, U. Marggraf, M. Schilling, D. Janasek und J. Franzke. *Electronic coupling and scaling effects during dielectric barrier electrospray ionization*. Analytical and Bioanalytical Chemistry **400**, 531 (2011).
- [Sto06] L. Stollenwerk, S. Amiranashvili, J.-P. Boeuf und H.-G. Purwins. *Measurement and 3D simulation of self-organized filaments in a barrier discharge*. Physical Review Letters **96**, 255001 (2006).
- [Sto07] L. Stollenwerk, J. G. Laven und H.-G. Purwins. *Spatially resolved surface-charge measurement in a planar dielectric-barrier discharge system*. Physical Review Letters **98**, 255001 (2007).
- [Stu67] D. Sturges und H. Oskam. *A qualitative theory of the medium pressure hollow cathode effect*. Physica **37**, 457 (1967).

- [Sub06] A. Sublet, C. Ding, J. Dorier, C. Hollenstein, P. Fayet und F. Coursimault. *Atmospheric and sub-atmospheric dielectric barrier discharges in helium and nitrogen*. Plasma Sources Science and Technology **15**, 627 (2006).
- [Tac05] K. Tachibana, Y. Kishimoto und O. Sakai. *Measurement of metastable He\* ( $2^3S_1$ ) density in dielectric barrier discharges with two different configurations operating at around atmospheric pressure*. Journal of Applied Physics **97**, 123301 (2005).
- [Ton29] L. Tonks und I. Langmuir. *Oscillations in ionized gases*. Physical Review **33**, 195 (1929).
- [Tow10] J. Townsend. *The Theory of Ionization of Gases by Collision* (Constable & Company Ltd., London, 1910).
- [Tow53] M. Townsend und W. Depp. *Cold cathode tubes for transmission of audio frequency signals*. Bell System Technical Journal **32** (1953).
- [Tur09] M. M. Turner. *Collisionless heating in radio-frequency discharges: A review*. Journal of Physics D: Applied Physics **42**, 194008 (2009).
- [Ung91] E. Unger. *Die Erzeugung dünner Schichten. das PECVD-Verfahren: Gasphasenabscheidung in einem Plasma*. Chemie in unserer Zeit **25**, 148 (1991).
- [Ura11] K. Urabe, H. Motomura, O. Sakai und K. Tachibana. *Enhancement of visible He<sub>2</sub> emission by infrared laser excitation of he metastable atoms in atmospheric-pressure plasma jet*. Journal of Physics D: Applied Physics **44**, 042001 (2011).
- [Ven08] A. Venter, M. Nefliu und R. Cooks. *Ambient desorption ionization mass spectrometry*. Trends in Analytical Chemistry **27**, 284 (2008).
- [vK08] A. von Keudell. *Vorlesung: Einführung in die Plasmaphysik*. Ruhr-Universität Bochum (2008).
- [Völ06] F. Völklein und T. Zetterer. *Praxiswissen Mikrosystemtechnik: Grundlagen - Technologien - Anwendungen* (Vieweg+Teubner Verlag, 2006).
- [Wag06] E. Wagenaars, R. Brandenburg, W. Brok, M. D. Bowden und H. Wagner. *Experimental and modelling investigations of a dielectric barrier discharge in low-pressure argon*. Journal of Physics D: Applied Physics **39**, 700 (2006).
- [Wea79] R. Weast. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Inc., 1979).
- [Wes10] D. Weston. *Ambient ionization mass spectrometry: Current understanding of mechanistic theory; analytical performance and application areas*. Analyst **135**, 661 (2010).
- [Whi59] A. White. *New hollow cathode glow discharge*. Journal of Applied Physics **30**, 711 (1959).
- [Wie76] K. Wiesemann. *Einführung in die Gaselektronik: Grundlagen der Elektrizitätsleitung in Gasen* (B.G. Teubner, Stuttgart, 1976).
- [Yu08] Y. Yu, Z. Du, M. Chen und J. Wang. *A miniature lab-on-valve atomic fluorescence spectrometer integrating a dielectric barrier discharge atomizer demonstrated for arsenic analysis*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry **23**, 493 (2008).

- [Zhu06] Z. Zhu, S. Zhang, Y. Lv und X. Zhang. *Atomization of hydride with a low-temperature, atmospheric pressure dielectric barrier discharge and its application to arsenic speciation with atomic absorption spectrometry*. *Analytical Chemistry* **78**, 865 (2006).
- [Zhu08] Z. Zhu, G. Chan, S. Ray, X. Zhang und G. Hieftje. *Microplasma source based on a dielectric barrier discharge for the determination of mercury by atomic emission spectrometry*. *Analytical Chemistry* **80**, 8622 (2008).
- [Zhu10] Z. Zhu, Z. Liu, H. Zheng und S. Hu. *Non-chromatographic determination of inorganic and total mercury by atomic absorption spectrometry based on a dielectric barrier discharge atomizer*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25**, 697 (2010).

## Lebenslauf

Cordula Meyer, geb. 15.04.1984 in Meschede

- 2003-2008 Studium der Physik, Technische Universität Dortmund,  
Diplomarbeit zum Thema "Flüssigkeitsgefüllte Membranlinse mit adaptiver  
Brennweite - Entwicklung und Charakterisierung" am Arbeitsgebiet  
Mikrostrukturtechnik, Abschluss Dipl.-Phys. am 19.12.2008
- seit 2009 Wissenschaftliche Angestellte am Leibniz-Institut für Analytische Wissen-  
schaften - ISAS - e.V. in Dortmund, Arbeitsgruppe Miniaturisierung

## Eigene Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

- [1] C. Meyer, R. Heming, E. L. Gurevich, U. Marggraf, M. Okruss, S. Florek, J. Franzke, *Radiofrequency driven and low cost fabricated microhollow cathode discharge for gaseous atomic emission spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **26**, 505-510 (2011)
- [2] C. Meyer, S. Müller, E. L. Gurevich, J. Franzke, *Dielectric barrier discharges in analytical chemistry*, Analyst, **136**, 2427-2470 (2011)
- [3] C. Meyer, D. Demecz, E. L. Gurevich, U. Marggraf, G. Jestel, J. Franzke, *Development of a novel dielectric barrier microhollow cathode discharge for gaseous atomic emission spectroscopy*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **27**, 677-681 (2012) und Inside Cover, Band 4 (2012)
- [4] C. Meyer, E. L. Gurevich, J. Franzke, *Experimental measurements of the surface charge density in micro dielectric barrier discharges*, Journal of Physics D: Applied Physics, **45**, 355205 (2012)
- [5] C. Meyer, R. Heming, E. L. Gurevich, U. Marggraf, M. Okruss, S. Florek, J. Franzke, *Micro hollow cathode discharges for spectrochemical analysis*, Vortrag, 4th Nordic Conference on Plasma Spectrochemistry, Loen, Norwegen, 6.-9. Juni 2010
- [6] C. Meyer, *Microplasmas for spectrochemical elemental and molecular analysis*, eingeladener Vortrag, Jernkontoret Nordic Chemists Meeting, Stockholm, Schweden, 24.-25. November 2010
- [7] C. Meyer, U. Marggraf, J. Franzke, *Dielectric barrier micro hollow cathode discharge for gaseous atomic emission spectrometry*, Vortrag, FACCS Conference, Reno, NV, USA, 2.-7. Oktober 2011
- [8] C. Meyer, J. Franzke, D. Janasek, G. Jestel, M. Schilling, A.K. Stark, R. Wilberg; *Verfahren zur dielektrisch behinderten Elektrosprayionisierung von flüssigen Proben und zur nachfolgenden massenspektrometrischen Analyse der erzeugten Probenionen*; Deutsches Patent (2011) 10 2011 015 517.

## Veröffentlichungen als Co-Autor

- [1] S. B. Olenici-Craciunescu, A. Michels, C. Meyer, R. Heming, S. Tombrink, W. Vautz, J. Franzke, *Characterization of a capillary dielectric barrier plasma jet for use as a soft ionization source by optical emission and ion mobility spectrometry*, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, **64**, 1253-1258 (2009)
- [2] J. Franzke, C. Meyer, S. Müller, T. Krähling, A. Michels, *Microdischarges for Analytical Atomic Spectrometry: Design Considerations and Applications*, Buchbeitrag in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (2011)
- [3] A. K. Stark, C. Meyer, T. Krähling, G. Jestel, U. Marggraf, M. Schilling, D. Janasek, J. Franzke, *Electronic coupling and scaling effects during dielectric barrier electrospray ionization*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **400**, 561-569 (2011)
- [4] T. Krähling, S. Müller, C. Meyer, A. K. Stark, J. Franzke, *Liquid electrode dielectric barrier discharge for the analysis of solvated metals*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **26**, 1974-1978 (2011)
- [5] B. Gilbert-López, J. F. Garcia-Reyes, C. Meyer, A. Michels, J. Franzke, A. Molina-Diaz, H. Hayen, *Simultaneous testing of multiclass organic contaminants in food an environment by liquid chromatography/dielectric barrier discharge ionization mass spectrometry*, *Analyst*, Status: eingereichte Veröffentlichung (2012)

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während dieser Arbeit tatkräftig unterstützt haben und so zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuerst möchte ich meinem Doktorvater Herrn PD Dr. Joachim Franzke danken. Er hat mir die Arbeit an dieser interessanten und vielseitigen Themenstellung erst ermöglicht und hat mir stets die Möglichkeit gegeben, eigene Ideen zu verwirklichen. Vielen Dank für die vielen Anregungen und konstruktiven Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Andreas Neyer danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens. Seine Lehrveranstaltungen weckten bereits während meines Studiums mein Interesse für die Welt der Mikrotechnologie.

Bei Herrn Prof. Dr. Evgeny Gurevich möchte ich mich für wertvolle Anregungen und Diskussionen sowie eine erfolgreiche wissenschaftliche Zusammenarbeit bedanken und, besonders zu Beginn meiner Promotion, für die vielen fs-Löcher...

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Miniaturisierung danke ich für das wunderbare interdisziplinäre Arbeitsklima, für bereitwillige Hilfestellungen und anregende Diskussionen. Ganz besonders danke ich Saskia Müller und Tobias Krähling neben zahlreichen Diskussionen rund um Plasmen und Entladungen für viele kleine Ablenkungen zwischendurch, die eine angenehme Arbeitsatmosphäre in Büro und Labor geschaffen haben.

Bei Uli Marggraf möchte ich mich für seine Unterstützung bei der Herstellung der Mikrostrukturen bedanken und bei Frau Dr. Bienvenida Gilbert-López für gemeinsame Messungen zur Ionisations-effizienz. Des Weiteren danke ich Daniel Demecz für eine stets hervorragende und zuverlässige Unterstützung.

Zudem profitierte diese Arbeit aus der Zusammenarbeit der Miniaturisierung mit der hausinternen feinmechanischen sowie elektronischen Werkstatt. Mein ganz besonderer Dank gilt hierbei Günter Jestel für die Entwicklung des Hochspannungsgenerators der DB-MHCD ohne den eine effiziente analytische Anwendung dieser Plasmaquelle vielleicht nie möglich gewesen wäre.

Ein herzliches Dankeschön geht an Evelyn Drabiniok und Stephanie Böskens für ein aufmerksames Korrekturlesen dieser Arbeit mit vielen nützlichen Anregungen.

Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die immer an mich geglaubt hat und mich in der gesamten Zeit ermutigt hat. Meinen Eltern danke ich darüber hinaus, dass sie mir diesen beruflichen Werdegang ermöglicht haben und ich stets auf ihre Unterstützung vertrauen kann.

Abschließend möchte ich mich bei meinem Lebensgefährten Sebastian für seinen starken Rückhalt und die bedeutendste Unterstützung über all die Jahre bedanken. Danke, dass du immer für mich da bist!