

Zeit- und orts aufgelöste Emissionsspektrometrie an
einer dielektrisch behinderten Entladung zur
Messung flüchtiger Elementspezies

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Sebastian Burhenn
aus München

Dortmund
2019

1. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. Joachim Franzke (ISAS, Miniaturisierung)

2. Gutachter: Prof. Dr. Manfred Bayer (TU Dortmund, Lehrstuhl E2)

Datum der Disputation: 05.02.2020

Eingereicht bei der Fakultät für Physik der Technischen Universität Dortmund

Zusammenfassung

Die Messung flüchtiger toxischer Elemente in kleinen Konzentrationen ist von großer Bedeutung im Bereich der analytischen Chemie. Eine Methode dabei ist die optische Emissionsspektrometrie an dielektrisch behinderten Plasmen. Dabei wird der gasförmige Analyt in das Plasma eingeleitet, dissoziiert und anschließend angeregt. Die Intensität des ausgesendeten Lichts ist dann proportional zur Konzentration des Analyten im Plasma. Die Mechanismen bei der Interaktion zwischen dem Plasma und dem Analyten sind jedoch noch nicht verstanden, da sie auf kurzen Zeitskalen im Nanosekundenbereich ablaufen. So befindet sich das Emissionssignal des Modellanalyten Arsen auf einem hohen Untergrund, welcher das Messen kleiner Konzentrationen verhindert. Da die Emission dielektrisch behinderter Entladungen stark zeitabhängig ist, lässt sich mit Hilfe von zeit- und orts aufgelöster Emissionsspektrometrie der Emissionsverlauf der, im Plasma enthaltenen, Spezies charakterisieren. Es konnte gezeigt werden, dass verschiedene Spezies zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Plasma angeregt werden. So kann schließlich das Wissen über die unterschiedlichen Anregungszeitpunkte der Spezies im Plasma ausgenutzt werden, um die Emission von Arsen zeitlich vom Untergrund zu trennen. Als Resultat verbessert sich die Nachweisgrenze herkömmlicher optischer Methoden bei der Messung von Arsen mit der entwickelten Methode um drei Größenordnungen.

Abstract

The detection of volatile toxic species is a matter of particular interest in the field of analytical chemistry. Thereby, one method is optical emission spectrometry on dielectric barrier discharges. The analyte is introduced in gaseous form into the plasma, where it is dissociated and excited. The intensity of the emitted light is proportional to the concentration of the analyte in the plasma. However, the mechanisms involved in the interaction of the plasma and the analyte are not yet understood because they occur on short time scales in the nanosecond range. Moreover, the emission signal from the model analyte Arsenic is located on top of a background signal, which impedes the detection of low concentrations. With the help of temporally and spatially resolved optical emission spectrometry the evolution of the emission signal of several excited species in the plasma can be tracked. It was shown, that different species are excited at specific points in time in the plasma. Finally, the knowledge about the different points in time, at which species are excited in the plasma can be used to separate the emission of arsenic from the background. As a result, the detection limit of arsenic was improved by three orders of magnitude with the developed method.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
2. Physikalische Grundlagen	5
2.1. Grundlagen der Plasmaphysik	5
2.1.1. Plasmabegriff und Plasmaparameter	5
2.1.2. Verteilungsfunktionen und Ionisierungsprozesse	7
2.1.3. Zündprozesse	9
2.1.3.1. Townsend Mechanismus und Paschen-Kurve	9
2.1.3.2. Streamer	11
2.1.4. Dielektrisch behinderte Entladungen	13
2.1.4.1. Anregungsarten	16
2.1.4.2. Memory Effekt	16
2.1.5. Konstruktionsformen der DBD	17
2.2. Optische Spektroskopie	19
2.2.1. Atome	19
2.2.2. Linienverbreiterung	20
2.2.3. Moleküle	22
2.2.4. Gitterspektrometer	24
2.2.5. ICCD-Kamera	26
2.2.6. Konzept der phasenaufgelösten Emissionsspektroskopie	28
2.3. Plasmen in der analytischen Chemie	29
2.4. Probenzufuhr	35
3. Absorptions- und Emissionsspektroskopie an der planaren DBD	37
3.1. Eine neue planare DBD für optische Spektrometrie	37
3.2. Spektral aufgelöste Emission der planaren DBD	41
4. Zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie an der planaren DBD mit Arsen	55
4.1. Aufbau und Funktionsweise	55
4.2. Zeitlich aufgelöste Messungen in Argon	58
4.3. Zeitlich aufgelöste Emissionsmessungen in Helium	69
4.4. Vergleich zwischen Argon und Helium	76
5. Zinn als weiterer Modellanalyt	78
5.1. Zinn in Absorption	78
5.2. Zeitlich und räumlich aufgelöste Messungen an der planaren DBD in Zinn	79
5.3. Emissionsprofile bei sinusförmiger Anregung	80
5.4. Emissionsprofile bei rechteckförmiger Anregung	85

6. Emissionsmessungen an der kapillarförmigen DBD	90
6.1. Aufbau und Funktionsprinzip	90
6.2. Analytische Anwendung der zeitlich aufgelösten Emissionsmessungen .	97
6.3. Das Verhalten des zweiten Arsen-Peaks	102
7. Zusammenfassung und Ausblick	111
Literatur	114
A. Anhang	127
A.1. Publikationsverzeichnis	127
A.2. Konferenzverzeichnis	128

1. Einleitung und Motivation

Die quantitative Bestimmung der Konzentration von Elementen ist ein wichtiger und breit gefächelter Bereich in der analytischen Chemie. Im Gegensatz zu qualitativen Analysemethoden, mit denen es möglich ist die chemische Zusammensetzung eines unbekanntes Stoffes nachzuweisen, beschäftigt sich die quantitative Analyse mit der Bestimmung der Konzentration eines Stoffes in einem Stoffgemisch. Die Güte der verwendeten Methode orientiert sich hauptsächlich an der Nachweisgrenze (*limit of detection*, LOD) und der Stabilität der Messwerte gegenüber äußeren Einflüssen. Da eine niedrige Nachweisgrenze eine exaktere Quantifizierung der Elementkonzentration ermöglicht, wurden im Laufe der Zeit zahlreiche elementspezifische Analysemethoden entwickelt.

Die dabei eingesetzten Methoden sind vielfältig und reichen von rein chemischen Analyseverfahren bis hin zu physikalisch-optischen Methoden. Ein Beispiel für die chemische Elementanalyse ist die Gravimetrie [1]. Dabei wird der zu untersuchende Analyt chemisch aus einer Lösung isoliert und seine Masse durch Wiegen bestimmt. Die vollständige Isolierung des Analyten ist dabei jedoch keineswegs trivial und ist stark abhängig von den chemischen Eigenschaften der Analytlösung. Dadurch können Messfehler entstehen, die zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenze führen.

Ein alternativer physikalischerer Ansatz ist die Flammenspektrometrie. Dabei wird der flüssig vorliegende Analyt mit Hilfe eines Zerstäubers in eine 2000 K heiße Flamme injiziert [2, 3, 4]. Aufgrund des hohen Energieeintrags werden die Analytmoleküle dissoziiert und die frei werdenden Elemente angeregt. Das entstehende elementspezifische Licht wird anschließend gemessen. Die Anzahl der emittierten Photonen ist dabei proportional zur Konzentration des Stoffes in der Lösung. Nachteilig ist dabei der Bedarf eines Brenngases wie beispielsweise Acetylen, Wasserstoff oder Propan. Gleichzeitig werden durch die hohen entstehenden Temperaturen anspruchsvolle technische Anforderungen an die benutzten Geräte gestellt.

Mit fortschreitenden Erkenntnissen im Bereich der Plasmaphysik entwickelten sich im Laufe der Zeit plasmabasierte Analysemethoden für Elemente. Stark verallgemeinert ist ein Plasma ein Gas geladener Teilchen. Diese können in elektrischen Feldern beschleunigt werden und Moleküle dissoziieren, sowie die Spaltprodukte anregen oder ionisieren. Eine kommerzielle Standardmethode zur Messung von Elementen oder Molekülen in Plasmen ist die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, ICP-MS) [5, 6, 7]. Dabei wird der eingeleitete Analyt mit Hilfe eines induktiv gekoppelten Plasmas mit hoher Energiedichte atomisiert und ionisiert. Die entstehenden Ionen werden anschließend in einem Massenspektrometer gemessen. Der Vorteil gegenüber der Flammenspektrometrie ist, dass kein

Brenngas sondern lediglich Argon für den Betrieb des Plasmas erforderlich ist. Die mit dem ICP erreichte Leistungsdichte ist hoch und ermöglicht eine sehr niedrige Nachweisgrenze. Für das Erreichen dieser hohen Temperaturen ist eine hohe eingekoppelte Leistung, sowie eine hohe Flussrate von Argon im Bereich von 10-15 slm erforderlich [8]. Insbesondere verbunden mit den hohen Kosten eines Massenspektrometers ist diese Methode somit sehr kostenintensiv.

Eine kosteneffektivere Alternative zum ICP ist die dielektrisch behinderte Entladung (dielectric barrier discharge, DBD). Dabei wird mit Hilfe einer Wechselspannung, die zwischen zwei Elektroden angelegt ist, in einem Edelgas ein Plasma gezündet. Namensgebend ist dabei das Dielektrikum, welches zwischen den Elektroden in den Entladungskanal eingebracht wird. Aufgrund der Strombegrenzung durch das Dielektrikum ist die DBD vergleichsweise kalt und demnach vielseitig einsetzbar. Da das Dielektrikum oft aus Glas besteht, erlauben viele dielektrisch behinderte Plasmaquellen einen optischen Zugang zur Entladung. Dadurch können zur Plasmadiagnostik bevorzugt optische Methoden wie beispielsweise Atomabsorptionsspektrometrie (*atomic absorption spectrometry*, AAS) und optische Emissionsspektrometrie (*optical emission spectrometry*, OES) eingesetzt werden.

Aufgrund der verhältnismäßig simplen Konstruktionsweise entstanden eine Vielzahl unterschiedlicher Bauformen für DBDs. Die intuitivste Bauform der DBD ähnelt einem Plattenkondensator und besteht aus zwei parallel angeordneten Elektroden, die jeweils mit einem Dielektrikum versehen sind. In den Zwischenraum wird ein Edelgas wie beispielsweise Helium oder Argon eingeleitet. Das Anlegen einer Wechselspannung an die Elektroden ermöglicht das Zünden eines Plasmas.

Neben der Wahl der Plasmaquelle ist die Probenzufuhr entscheidend für die Funktionsweise der Messmethode. Diese kann abhängig von der verwendeten Methode sehr kompliziert sein. Da der Analyt oft in Lösung vorliegt ist die einfachste Form der Probenzufuhr die direkte Zündung eines Plasmas auf der Oberfläche der Probe. Ein Beispiel dafür ist die *flowing liquid anode atmospheric pressure glow discharge* (FLA-APGD) [9, 10, 11]. Dabei wird ein Plasmafilament mit hoher Stromdichte zwischen der Probenoberfläche und einer Metallspitze gezündet. Da der Großteil der Leistung für das Verdampfen der Flüssigkeit benötigt wird und zusätzlich Energie für die Anregung oder Ionisierung des Analyten bereitstellen muss, ist bei dieser Plasmaquelle eine hohe eingekoppelte Leistung erforderlich. Darüber hinaus beeinflussen andere in der Probenlösung enthaltene Verbindungen das Verhalten des Plasmas und demnach das gemessene Analytsignal. Diese sogenannten Matrixeffekte sind bei Flüssigelektrodenplasmen besonders ausgeprägt, da das Plasma in direktem Kontakt mit der flüssigen Oberfläche steht. Mit der Verwendung eines Verdampfers kann die zur Vaporisierung

der Flüssigkeit aufgewendete Leistung minimiert und ein Plasma im Dampf der Probe gezündet werden [12, 13].

Das Plasma dielektrisch behinderter Entladungen reagiert sehr empfindlich auf Flüssigkeiten und kann bei hoher Konzentration von Feuchtigkeit erlöschen. Aus diesem Grund wird der Analyt bevorzugt gasförmig in die DBD eingeleitet. Eine bewährte Methode ist die Hydridherzeugung (hydride generation, HG) [14, 15, 16]. Diese Methode ist für sämtliche hydridbildenden Elemente wie beispielsweise Arsen, Zinn, Selen, Antimon, Blei oder Bismuth anwendbar. Bei der Hydridherzeugung wird der gelöste flüssige Analyt durch eine chemische Reaktion in seine korrespondierende gasförmige Hydridform überführt und in die DBD eingeleitet. Da durch die spezifische Reaktion nur ausgewählte Oxidationszustände eines Elements in die Gasphase überführt werden können, ist diese Methode der Probenzufuhr sehr selektiv. Dadurch wird der Einfluss der äußeren Matrix auf das Analytsignal reduziert.

In der analytischen Chemie wird das Detektionssystem oft nur hinsichtlich der maximalen Signalausbeute optimiert. Dabei wird eine große Anzahl von Parametervariationen durchgeführt und das sich so ergebende Optimum für die Messung verwendet. Die im Plasma ablaufenden Mechanismen, die zum Erreichen eines Optimums oder Pessimums führen sind dabei jedoch oft nicht verstanden. Somit sind Studien, die die physikalische Entladungsmechanismen beleuchten, sehr rar. Diese Untersuchungen erfordern eine hohe zeitliche Auflösung des optischen Systems, da das Plasma auf Veränderungen der äußeren Einflüsse, wie beispielsweise das Wechseln des Entladungsgases, im Bereich von einigen 100 ns reagiert. Herkömmliche OES-Methoden, die zur Messung von Elementen eingesetzt werden, besitzen jedoch eine schlechte zeitliche Auflösung von einigen Millisekunden oder länger [17, 18, 19]. Der Ansatz dieser Arbeit ist das Verbessern der Nachweisgrenzen optischer Methoden durch das Verstehen und Ausnutzen der im Plasma ablaufenden physikalischen Prozesse und Mechanismen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die zuvor beschriebenen Vorteile der Hydridherzeugung und der dielektrisch behinderten Entladung ausgenutzt. Dazu wird eine arsenhaltige Lösung mittels Hydridherzeugung in die Gasphase überführt, in eine dielektrisch behinderte Entladung eingeleitet und das entstehende Licht anschließend mit hochauflösender zeit- und orts aufgelöster optischer Emissionsspektrometrie gemessen. Dies ermöglicht Einblicke in die detaillierte Emissionscharakteristik der Entladung, anhand derer die physikalischen Mechanismen, die zur Entstehung des Analytsignals beitragen, nachvollzogen werden können.

Arsen wurde als Modellanalyt ausgewählt, da die Messung und Quantifizierung von Arsen aufgrund seiner Toxizität von großer analytischer Relevanz ist. So liegt Arsen beispielsweise in hohen Konzentrationen von 0,059-0,388 mg/L im Grundwasser von Bangladesh vor [20]. Die Obergrenze für die Konzentration von Arsen im Grundwasser

von Bangladesh beträgt jedoch 0,05 mg/L. Die WHO empfiehlt hingegen einen Wert von unter 0,01 mg/L Arsen [21]. Eine chronische Arsenexposition führt zu einer Vielzahl von Erkrankungen wie beispielsweise Hautläsionen, Krebs und Diabetes [20].

Ein weiterer Analyt, der in dieser Arbeit verwendet wird ist das ebenfalls hydridbildende Zinn. Die Messung von Zinn hat eine bedeutende industrielle Anwendung, da mit Hilfe der Bestimmung des Zinngehalts im Inhalt von Dosennahrung der Zustand des inneren Wandmaterials überprüft werden kann [22, 23].

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit wird der relevante theoretische Hintergrund vermittelt. Dazu werden zunächst plasmaphysikalische Grundlagen mit besonderem Augenmerk auf die Zündprozesse von Plasmen dargelegt. Anschließend wird auf optische Spektroskopie, insbesondere auf das Konzept der phasenaufgelösten Emissionsspektroskopie und die Methode der Hydridherzeugung eingegangen. Im Experimententeil der Arbeit werden zunächst in Kapitel 3 Ergebnisse aus Absorptionsspektrometrie und spektral aufgelöster Emissionsspektroskopie an planaren DBDs mit dem Modellanalyten Arsen diskutiert. Anschließend werden in Kapitel 4 zeitlich und räumlich aufgelöste Messungen an der gleichen Plasmaquelle in zwei verschiedenen Entladungsgasen - Helium und Argon - vorgestellt. In Kapitel 5 wird Arsen durch Zinn ersetzt und die Auswirkungen der Form der Anregungsspannung des Plasmas untersucht. Es folgen in Kapitel 6 zeitaufgelöste Emissionsmessungen mit Arsen in einer kapillarförmigen DBD, die durch die Bestimmung der Nachweisgrenze der entwickelten Methode abgerundet werden. Nachfolgend werden Mechanismen, die das im vorigen Abschnitt beschriebene Messsignal beeinflussen, diskutiert. In Kapitel 7 werden die Ergebnisse, gefolgt von einem Ausblick, zusammengefasst.

2. Physikalische Grundlagen

2.1. Grundlagen der Plasmaphysik

In diesem Kapitel werden die für die Arbeit relevanten physikalischen Grundlagen mit besonderem Augenmerk auf die Plasmaphysik dargelegt.

2.1.1. Plasmabegriff und Plasmaparameter

Plasmen sind in der heutigen Zeit allgegenwärtig und zeigen sich alltäglich in der Natur in Form von Blitzen oder der Sonne. In industriellen Anwendungen werden sie beispielsweise zur Beschichtung [24] oder Reinigung [25] benutzt. Die Nomenklatur des Plasmas geht auf Irving Langmuir zurück. Dieser bezeichnete ein Ensemble aus Ladungsträgern als Plasma. Im Laufe der Zeit prägte sich der Plasmabegriff präziser und es entwickelte sich eine modernere im Allgemeinen anerkannte Definition des Plasmas als quasineutrales Gas geladener und ungeladener Teilchen, das kollektives Verhalten zeigt.

Die einzelnen Bestandteile dieser Definition werden im Verlauf näher diskutiert. Gleichzeitig werden die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung eines Plasmas vorgestellt.

Debye-Länge: Die Quasineutralität eines Plasmas setzt voraus, dass die Anzahl positiver und negativer Ladungsträger in einem Volumenelement gleich ist. Um dies zu überprüfen, lässt sich das Plasma vereinfacht als ruhender Ionen- und Elektronenhintergrund beschreiben. Durch das Einbringen einer zusätzlichen Ladung wird lokal das vorherrschende Potential $\Phi(x)$ gestört und ein neues Gleichgewicht aus Abstoßung gleicher Ladungen und der Diffusion entlang des erzeugten Dichtegradienten stellt sich ein. Dies ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

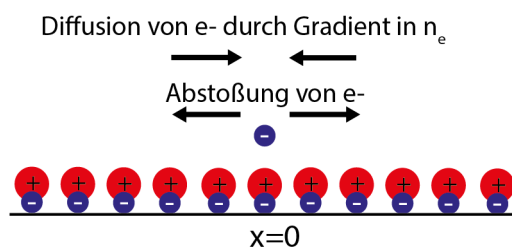


Abbildung 1: Gleichgewicht aus Abstoßung gleicher Ladungen und Diffusion entlang des Dichtegradienten

Gemäß [26] ergibt sich für die Elektronendichte n_e am Ort dieser Störung durch die Boltzmann-Beziehung:

$$n_e = n_{e,0} e^{\frac{e\Phi(x)}{k_B T}} \quad (1)$$

Durch das Einsetzen in die Poisson-Gleichung und anschließender Lösung der Differentialgleichung ergibt sich die Definition der Debye-Länge:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{n_{e,0} e^2}} \quad (2)$$

Dabei ist ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante, k_B die Boltzmann Konstante, e die Elementarladung, $n_{e,0}$ die mittlere Elektronendichte und T die Temperatur. Somit ist bei der Betrachtung eines Raumbereiches, dessen Ausdehnung größer ist als die Debye-Länge, die Quasineutralität erfüllt. Der dazugehörige Volumenkörper mit dem Radius der Debye-Länge ist die Debye-Kugel:

$$N_D = \frac{4\pi}{3} \lambda_D^3 n_{e,0} \quad (3)$$

Ist die Anzahl der Teilchen N_D in dieser Debye-Kugel $\gg 1$, dann ist auch kollektives Verhalten gewährleistet.

Temperaturbegriff: Umgangssprachlich werden Plasmen in kalte und heiße Plasmen unterteilt. Jedoch ist die Zuweisung einer globalen Temperatur für ein Plasma nicht ausreichend, da für jede Teilchenart eine eigene Temperatur angegeben werden muss. Diese kann sich je nach Art des Plasmas stark unterscheiden. Der Energieeintrag eines Plasmas lässt sich durch eine Maxwell-Verteilungsfunktion beschreiben, die voraussetzt, dass die Teilchen untereinander hinreichend oft stoßen. Ist dies gewährleistet spricht man von einem thermischen Gleichgewicht und die Elektronentemperatur T_e entspricht der Iontemperatur T_I . Allerdings ist die Wärmekopplung zwischen Ionen und Elektronen aufgrund der Massendifferenz sehr gering wodurch eine hohe Stoßzahl gewährleistet werden muss.

Plasmafrequenz: Die Plasmafrequenz ergibt sich ähnlich zur Herleitung der Debye-Länge aus der Auslenkung der Elektronen vor einem ruhenden Ionenhintergrund. Das dadurch entstehende elektrische Feld zieht jedoch die Elektronen wieder zurück. Aus der dadurch resultierenden Schwingungsgleichung ergibt sich für Eigenfrequenz der

Schwingung die Plasmafrequenz ω_p

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_{e,0}e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (4)$$

m_e beschreibt dabei die Elektronenmasse. Daraus lässt sich eine weitere Bedingung für die Definition des Plasmas herleiten. Damit die elektrostatische Wechselwirkung über die Gaskinetik dominiert, muss das Produkt aus Plasmafrequenz und Stoßzeit mit Neutralen τ deutlich größer als 1 sein.

$$\omega_p \tau \gg 1 \quad (5)$$

2.1.2. Verteilungsfunktionen und Ionisierungsprozesse

Verteilungsfunktionen: Da ein Plasma aus geladenen Spezies besteht, ist es zur Aufrechterhaltung der Entladung erforderlich stets neutrale Atome oder Moleküle in Ionen und Elektronen zu überführen. Die dafür benötigte Energie wird durch ein äußeres elektrisches Feld bereitgestellt. Aufgrund ihrer geringen Masse und hohen Beweglichkeit können die Elektronen im Plasma dem elektrischen Feld schnell folgen. Dadurch werden diese sehr effizient durch Felder geheizt. Die so eingekoppelte Energie kann anschließend an andere Teilchen übertragen werden und bildet so die Basis für Anregungs-, Ionisierungs-, und Dissoziationsprozesse.

Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines jeweiligen Reaktionskanals ist abhängig von der Elektronenenergie-Verteilungsfunktion (*electron energy distribution function*, EEDF) $f(e)$. Sie beschreibt die Wahrscheinlichkeitsdichte eines Elektrons die Energie ϵ anzunehmen. Im Gleichgewichtszustand lässt sich gemäß Fridman [27] die EEDF durch eine Maxwell-Verteilung beschreiben, die von der Elektronentemperatur T_e abhängt:

$$f(\epsilon) = 2\sqrt{\epsilon/\pi} (k_B T_e)^{-3/2} \exp(-\epsilon/k_B T_e) \quad (6)$$

Da die EEDF sehr stark vom elektrischen Feld oder der Gaszusammensetzung im Plasma beeinflusst wird, sind die meisten Plasmen weit von einem Gleichgewichtszustand entfernt und eine Modifizierung von Gleichung (6) ist erforderlich.

Ionen hingegen können aufgrund ihrer hohen Masse schlecht durch das äußere elektrische Feld geheizt werden, da sie durch Stöße mit anderen Teilchen ihre Energie sehr effektiv verlieren. Aufgrund der niedrigen Stoßzahl, kann bei niedrigen Druck hingegen die Ionenenergie Verteilungsfunktion analog zu Gleichung (6) hergeleitet werden. Die Ionentemperatur entspricht dann nahezu der Neutralgastemperatur.

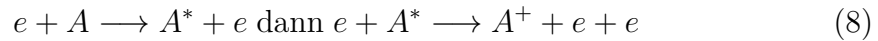
Ionisierungsprozesse: Stöße von Teilchen in Plasmen können allgemein durch elastische und inelastische Stöße beschrieben werden. Da sich bei elastischen Stößen die innere Energie der Stoßpartner nicht ändert, dienen sie lediglich zur Umverteilung kinetischer Energie und geometrischer Streuung von Teilchen. Inelastische Stöße hingegen resultieren in einem Übertrag von kinetischer Energie auf innere Energie eines Stoßpartners. Ein Beispiel dafür ist die Ionisierung.

Fridman unterteilt die Ionisierungsprozesse in fünf Hauptprozesse [27]:

1. **Direkte Ionisierung durch Elektronenstoß** ist die Ionisierung eines neutralen Atoms oder Moleküls durch ein Elektron, welches eine ausreichend hohe Energie besitzt, um die Ionisierung in einem Stoßprozess durchzuführen.



2. **Schrittweise Ionisierung durch Elektronenstoß** beschreibt die Ionisierung von bereits angeregten neutralen Teilchen.



3. **Ionisierung durch den Stoß schwerer Teilchen** entsteht beim Stoß von Ionen mit Atomen oder Molekülen. Darüber hinaus ist als Sonderfall auch die Penning-Ionisierung möglich. Voraussetzung für einen Penning-Stoß ist, dass die Anregungsenergie eines metastabilen Atoms A^M das Ionisierungspotential eines weiteren Atoms B überschreitet.



Der Wirkungsquerschnitt für die Penning-Ionisierung ist unter Umständen sehr hoch. Für die Penning Ionisierung von N_2 durch ein metastabiles Heliumatom $He(2^3S)$ mit einer Anregungsenergie von 19,8 eV liegt der Wirkungsquerschnitt im Bereich von 10^{-15} [27].

4. **Photoionisation** tritt bei Stößen von neutralen Teilchen A mit Photonen der Energie $\hbar\omega$ unter Bildung eines Elektronen-Ionen Paares auf.



Die Photoionisation ist in kalten Plasmen oft treibende Kraft bei der Ausbreitung der Entladung.

5. **Oberflächenionisierung** tritt bei der Kollision von Spezies mit geheizten Oberflächen auf.

Darüber hinaus spalten sich diese Hauptprozesse in eine Vielzahl von Unterprozessen auf, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht näher diskutiert werden.

2.1.3. Zündprozesse

Im vorangegangenen Abschnitt wurde diskutiert, durch welche Prozesse Ionen erzeugt werden können. Die alleinige Bereitstellung von Ladungsträgern resultiert jedoch noch nicht zwangsläufig in der Zündung eines Plasmas. Zur Zündung eines Plasmas, müssen bestimmte Zündkriterien erfüllt werden, die im Verlauf diskutiert werden.

2.1.3.1. Townsend Mechanismus und Paschen-Kurve Man betrachte einen gasgefüllten Zwischenraum der Breite d zwischen zwei parallelen Elektroden, an die eine Spannung V angelegt ist. Die angelegte Spannung erzeugt im Zwischenraum ein elektrisches Feld, entlang dessen Elektronen beschleunigt werden. Erreichen die Elektronen eine ausreichend hohe kinetische Energie, können sie Gasatome ionisieren. Die primär erzeugten Saatelektronen können beispielsweise durch hochenergetische kosmische Strahlung oder Photoelektronen entstehen. Bei der Wahl einer geeignet hohen Spannung wird die Ionisierungsrate durch die Bildung einer Elektronenlawine verstärkt. Die Ionisierungsprozesse in dieser Lawine werden durch den ersten Townsend-Koeffizienten α , der durch die Produktion von Elektronen entlang des elektrischen Felds pro Wegstrecke $\alpha n_e = dn_e/dx$ definiert ist, beschrieben. Werden die Saatelektronen von einer äußeren Quelle erzeugt, spricht man von einer unselbständigen Townsend-Entladung. Eine schematische Darstellung der Erzeugung von Ladungsträgern beim Anlegen einer Spannung an einen gasgefüllten Spalt ist in Abbildung 2 abgebildet.

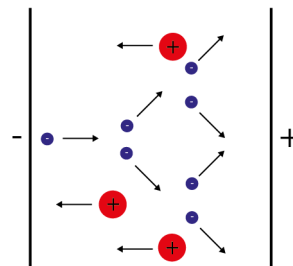


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Produktion von Ladungsträgern in einem gasgefüllten Spalt zwischen zwei Elektroden.

Jedes Elektron in der Umgebung der Kathode erzeugt $\exp(\alpha d) - 1$ positive Ionen, die sich zurück zur Kathode begeben und dort $\gamma(\exp(\alpha d) - 1)$ Elektronen auslösen. γ ist

dabei der zweite Townsend-Koeffizient. Für den Strom an der Kathode I_K ergibt sich gemäß Fridman [27] demnach:

$$I_K = I_0 + \gamma I_K (\exp(\alpha d) - 1) \quad (11)$$

I_0 definiert den Strom der primär erzeugten Elektronen. Der Gesamtstrom I entspricht dem Strom an der Anode, der durch

$$I = I_K \exp(\alpha d) \quad (12)$$

ausgedrückt werden kann. Beim Einsetzen von Gleichung 11 in Gleichung 12, ergibt sich die Townsend-Formel:

$$I = \frac{I_0 \exp(\alpha d)}{1 - \gamma (\exp(\alpha d) - 1)} \quad (13)$$

Bei hohem elektrischen Feld und somit hohem α geht der Nenner gegen 0 und die Entladung geht in das selbstständige Regime über und der sogenannte Townsend Durchbruch erfolgt. Über die Bedingung des Townsend Durchbruchs und unter Zuhilfenahme der Ähnlichkeitsgesetze lässt sich daraus eine Bedingung für die Zündspannung V definieren:

$$V = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln(\ln(1 + \gamma^{-1}))} \quad (14)$$

A und B sind numerische gasabhängige Parameter, die typischerweise in Tabellen angegeben sind. Die daraus resultierende Abhängigkeit zwischen Zündspannung und des Produktes aus Druck p und Spaltbreite d ergibt die Paschen-Kurve. In Abbildung 3 sind die Paschen-Kurven für Wasserstoff, Stickstoff, Neon, Argon, Helium und Luft aufgetragen. Aufgrund der unterschiedlichen Parameter A und B weichen die Minima für die Zündspannungen bei verschiedenen Gasen voneinander ab.

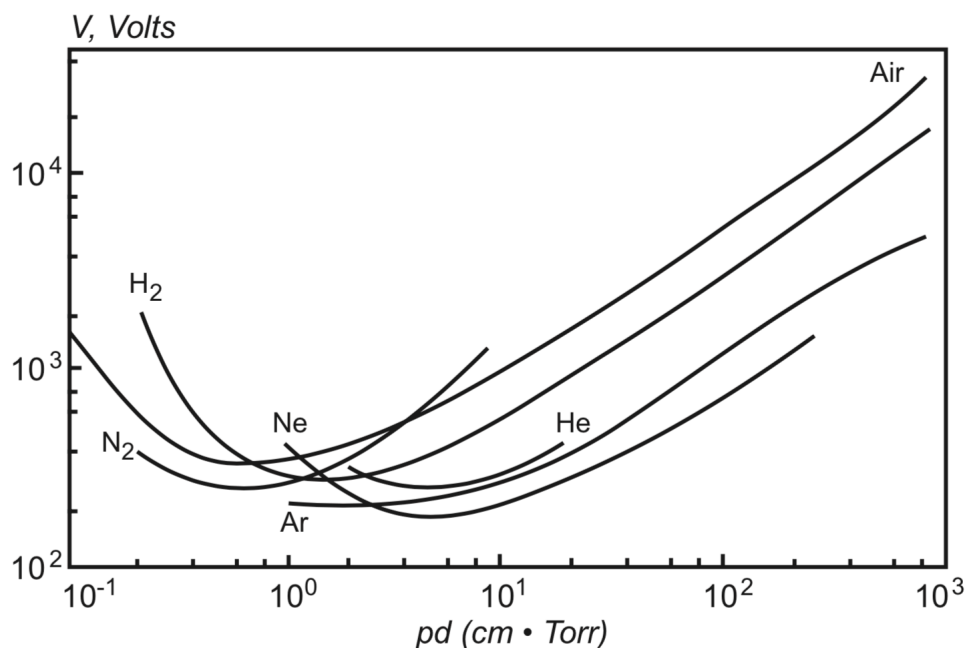


Abbildung 3: Paschen-Kurven für H_2 , N_2 , Ne, Ar, He und Luft, aus [27]

Es ergeben sich links- und rechtsseitig des Minimums zwei Äste für die Zündspannung. Für große pd steigt die Kurve nahezu linear an, wobei sich bei kleinen pd ein Wert ergibt, an dem keine Zündung mehr möglich ist. Dieser Schwellwert ist abhängig von γ und somit vom Material der Elektrode.

Es ist jedoch zu bemerken, dass die durch die Paschen-Kurven bestimmten Zündspannungen lediglich in Bereichen niedriger Drücke und kurzen Spaltbreiten gültig sind. Darüber hinaus werden Memory-Effekte bei gepulsten Plasmen, wie sie beispielsweise in dielektrisch behinderten Entladungen auftreten, nicht berücksichtigt. In Atmosphärendruckplasmen kann eine Zündung auch über einen weiteren Prozess erfolgen - der Streamer-getriebenen Zündung.

2.1.3.2. Streamer Bei höheren Drücken oder größeren Elektrodenabständen kann eine Entladung auch in Form eines Streamers gezündet werden. Dabei sind die initialen Startbedingung ähnlich zur Townsend Entladung. Freie Elektronen, die im gasgefüllten Zwischenraum von zwei Elektroden eingeschlossen sind, werden in einem angelegten Feld in Richtung der Anode beschleunigt. Übersteigt die aufgenommene kinetische Energie das Ionisationspotential der Gasatome, werden diese ionisiert und ein Elektron-Ionen Paar entsteht. Dieser Prozess setzt sich lawinenartig fort. Aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit können die Elektronen dem elektrischen Feld schneller folgen als die Ionen. Dadurch entsteht eine negative Raumladungszone am Kopf der Lawine. Die zurückbleibenden Ionen formen den positiv geladenen kanalähnlichen Rumpf der Lawine. Dies ist in Abbildung 4 dargestellt.

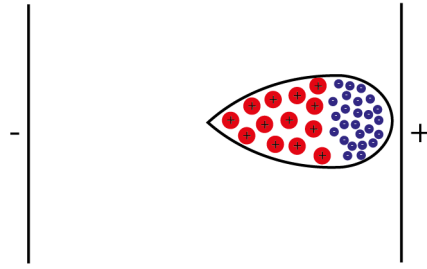


Abbildung 4: Entstehung einer Elektronenlawine mit negativer Raumladungszone am Kopf.

Erreicht die Feldstärke des elektrischen Feldes im Lawinenkopf E_L die Größenordnung der Feldstärke des äußeren elektrischen Feldes E_0 kommt es zur Ausbildung eines Streamers.

$$E_L = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_L^2} \exp\left(\alpha \left(\frac{E_0}{p}\right) d\right) \approx E_0 \quad (15)$$

Angenommen, der Radius des Kopfes der Elektronenlawine r_L entspricht $r_L \approx 1/\alpha$, so entsteht ein Streamer beim Überschreiten eines kritischen Wertes, der durch das Meek-Kriterium definiert ist:

$$\alpha \left(\frac{E_0}{p}\right) d = \ln \frac{4\pi\epsilon_0 E_0}{e\alpha^2} \approx 20 \quad (16)$$

Streamer können in negative und positive Streamer unterteilt werden.

Positive Streamer bewegen sich von der Anode in Richtung der Kathode. Da das elektrische Feld in unmittelbarer Umgebung der Anode am größten ist entsteht dort eine Elektronenlawine. Erreicht das Feld die Bedingung des Meek-Kriteriums bildet sich ein Streamer. Aufgrund des lokal hohen Feldes im Streamerkopf werden durch Photoionisation sekundäre Elektronenlawinen in Richtung des Streamerkopfes erzeugt. Diese vereinigen sich mit dem positiv geladenen Kopf und der Streamer pflanzt sich bis zur Kathode fort. Dies ist in Abbildung 5 dargestellt.

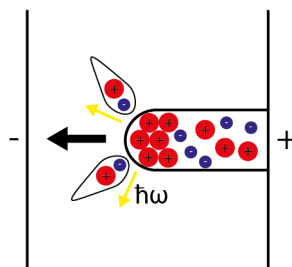


Abbildung 5: Bildung eines positiven Streamers. Der Streamer pflanzt sich durch Photoionisation von der Anode zur Kathode fort.

Ein negativer Streamer entsteht, wenn in der Elektrodenlawine eine große Zahl Ladungen erzeugt wird bevor die Anode erreicht wird. Die Bewegungsprozesse laufen analog zum positiven Streamer ab, mit dem Unterschied, dass der Streamerkopf negativ geladen ist und in die positiven Rumpfe der Sekundär-Elektronenlawinen propagiert.

Typische Vertreter der Streamer-getriebenen Zündprozesse sind bei Atmosphärendruck gezündete dielektrisch behinderte Entladungen.

2.1.4. Dielektrisch behinderte Entladungen

Es existieren viele verschiedene Möglichkeiten die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Zündkriterien zu erfüllen und ein Plasma zu zünden. Der direkt aus dem Kriterium der selbstständigen Entladung folgende Entladungstyp ist die Glimmentladung. Glimmentladungen werden typischerweise in einem Gas bei Niederdruck zwischen zwei metallischen Elektroden gezündet. Es ergibt sich eine charakteristische Abfolge von unterschiedlichen Emissionsbereichen, die mit bloßem Auge erkennbar sind. Für eine direkte Anwendung von Plasmen, wie beispielsweise in der Medizin, sind jedoch häufig kleinere Plasmaquellen nötig, die im Idealfall unter Verzicht auf Vakuumequipment bei Atmosphärendruck betrieben werden können.

Dies deckt sich augenscheinlich optimal mit dem pd Kriterium aus Abschnitt 2.1.3. So kann bei Erhöhung des Drucks eine hinreichend niedrige Zündspannung durch die Verkleinerung des Elektrodenabstands erreicht werden. Der geringe Elektrodenabstand führt allerdings dazu, dass die Entladung in das Regime einer thermischen Bogenentladung wechselt. Die daraus resultierende hohe lokale Leistungsdichte auf der Elektrodenfläche kann dabei die Plasmaquelle beschädigen. Um die Plasmaquelle langfristig ohne Beschädigung nutzen zu können, muss der zwischen den Elektroden fließende Strom begrenzt werden.

Eine Möglichkeit zur Reduktion des Stromflusses ist das Einbringen mindestens eines Dielektrikums in den Zwischenraum der Elektroden. Dadurch kann kein Strom mehr

direkt zwischen den Elektroden fließen. Dieser Entladungstyp wird dielektrisch behinderte Entladung (*dielectric barrier discharge*, DBD) genannt. Die Dielektrika bestehen oft aus Keramiken mit hoher Durchbruchstärke, wie beispielsweise Quarzglas oder Aluminiumoxid. In einigen Anwendungen werden auch Polymerschichten verwendet.

1857 wurde die erste DBD von W. Siemens zur Erzeugung von Ozon vorgestellt. Buss beobachtete 1932, dass sich die Entladung in einem gasgefüllten Spalt zwischen zwei parallelen isolierten Elektroden aus vielen kleinen Mikroentladungskanälen zusammensetzt. Dies legte Grund zur These, dass dielektrisch behinderte Entladungen generell nur in diesem filamentartigen Modus betrieben werden können. Die Arbeiten von Okazaki et al. zeigten jedoch seit 1987, dass in Helium auch ein homogenes Entladungsregime gezündet werden kann [28].

Das Dielektrikum führt allerdings auch dazu, dass eine DBD nur mit Hilfe einer Wechselspannung gezündet werden kann, da bei Gleichspannung keine Energie dauerhaft in das Plasma eingekoppelt wird. Aufgrund des kapazitiven Charakters der Elektrodenanordnung gilt analog zu einem Parallelplattenkondensator bei Wechselspannung für den Strom I :

$$I = \int \left(\sigma \vec{E} + \epsilon \frac{\partial E}{\partial t} \right) \cdot d\vec{A} \quad (17)$$

Dabei beschreibt σ die elektrische Leitfähigkeit, E das elektrische Feld und ϵ die Permittivität des Dielektrikums. Der Strom im Entladungskanal entspricht demnach vereinfacht einem Leitungsanteil im ersten Term und einem Verschiebungsstromanteil im zweiten Term. σ ist aufgrund des Dielektrikums sehr klein, wodurch der Verschiebungsstromanteil dominiert. Dieser hängt von der zeitlichen Änderung des elektrischen Feldes und somit von der Frequenz der angelegten Spannung ab. Die Eigenschaften des verwendeten Dielektrikums gehen mit ϵ linear in den Verschiebungsstrom ein.

Typische Anregungsfrequenzen für DBDs liegen dabei im kHz-Bereich. Es ist auch möglich eine DBD bei weitaus höheren Frequenzen im Bereich von MHz zu zünden. In diesem Fall ist ein Dielektrikum nicht mehr erforderlich, da die Elektronen im Bereich zwischen den Elektroden oszillieren und bei geeigneter Wahl der Spannung nur wenig zusätzliche Sekundärelektronen aus dem Elektrodenmaterial auslösen. Dadurch wird der Übergang zu einer Bogenentladung verhindert.

DBDs mit Anregungsfrequenzen im kHz-Bereich bei Atmosphärendruck zünden typischerweise Streamer-getrieben. Der Zündungsverlauf ist in Abbildung 6 abgebildet. Die primäre Elektronenlawine wird im Bereich nahe der Anode erzeugt, da dort das lokale elektrische Feld am höchsten ist. Die dort zurückbleibenden Ionenrümpfe bilden

positive Streamer aus, die in Richtung der Kathode laufen. Der quasineutral geladene Streamerrumpf bildet beim Erreichen der Kathode einen Leitungschanal, durch den Elektronen in Richtung der Anode beschleunigt werden. Im Falle einer nicht dielektrisch behinderten Entladung würde eine Bogenentladung entstehen. In einer DBD verhindert das Dielektrikum jedoch das Abfließen von Elektronen über die Elektrode. Es kommt stattdessen zur Deponierung von Elektronen auf der Oberfläche des Dielektrikums. Ist die so entstehende negative Raumladungszone hinreichend groß, schirmt diese das äußere elektrische Feld ab. Dadurch fällt die höchst mögliche kinetische Energie der Elektronen unter das Ionisationspotential der Neutralgasatome. Es können keine Ionen im Plasma erzeugt werden und das Plasma erlischt.

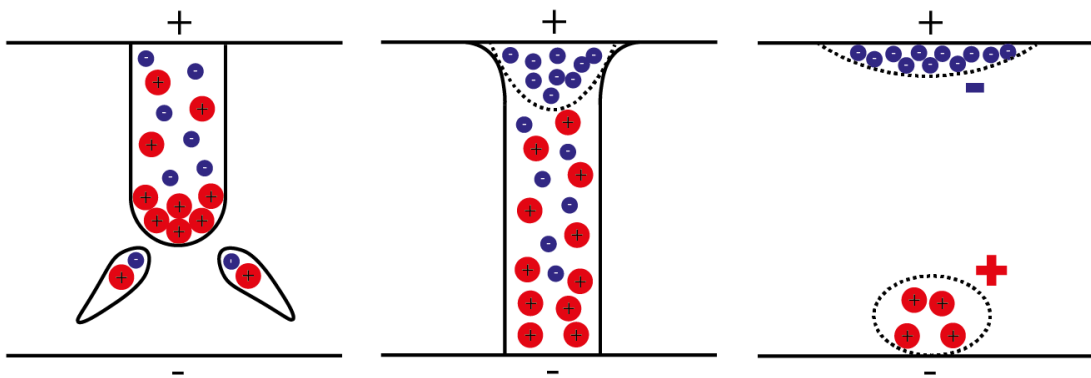


Abbildung 6: Streamer-getriebene Zündung einer dielektrisch behinderten Entladung. Nachdem der Streamer die Kathode erreicht hat, bilden sich Raumladungszonen aus, die das elektrische Feld abschwächen bis die Entladung erlischt.

Das Verhalten einer DBD ist maßgeblich von den Eigenschaften des Dielektrikums und des mit dem Entladungsgas gefüllten Spalts abhängig. Beides lässt sich in einem Ersatzschaltbild durch Kapazitäten in einem Stromkreis darstellen. Das vereinfachte Schaltbild ist in Abbildung 7 skizziert. Dabei beschreiben C_D und C_S jeweils die Kapazitäten des Dielektrikums und des Spalts. Im Bereich vor der Zündung des Plasmas ist die Gesamtkapazität durch den Gasspalt dominiert und kann durch eine Reihenschaltung von C_D und C_S dargestellt werden. Im Falle der Zündung werden Ladungen durch das Plasma transportiert und der Gasspalt wird kurzgeschlossen. Somit entspricht die Gesamtkapazität des Systems zu diesem Zeitpunkt ausschließlich C_D . Zur Berechnung des Stroms oder der Leistung kann das Ersatzschaltbild beliebig erweitert werden. Beispielsweise ist zu berücksichtigen, dass das Plasma aufgrund der Trägheit der Ionen auch eine Induktivität besitzt.

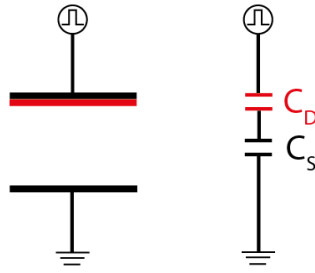


Abbildung 7: Vereinfachtes Ersatzschaltbild der Kapazitäten einer dielektrisch behinderten Entladung.

2.1.4.1. Anregungsarten Die Form des angelegten Wechselfeldes kann sehr unterschiedlich sein und die Entladung beeinflussen. Die üblichste Anregungsart ist eine Sinusspannung. Wie an Gleichung 17 zu erkennen ist, ergibt sich in diesem Fall für den Verschiebungsstrom ein Cosinus. Überschreitet die Spannung einen kritischen Wert auf der ansteigenden Flanke der Sinusspannung zündet das Plasma. Der Plasmastromanteil äußert sich in Form von schmalen Peaks, die sich auf dem Cosinus-förmigen Untergrund befinden. Ist das Maximum der Spannung noch nicht erreicht, können sich bei wachsender Spannung Bedingungen für einen weiteren Durchbruch einstellen. Ein zusätzlicher Strompeak folgt der primären Zündung. Dieses Verhalten kann auch bei DBDs auftreten, die mit Hilfe einer Rampenspannung gezündet werden [29]. Im direkten Vergleich mit der sinusförmigen Anregung sind die Positionen der Strompeaks dabei stabiler, da der Anstieg der Spannung konstant ist. Dadurch ist das Plasma weniger anfällig für Instabilitäten, die mögliche Sekundärentladungen empfindlich beeinflussen.

Es ist jedoch möglich mit Hilfe der Form der Anregungsspannung den Zeitpunkt der Zündung noch genauer festzulegen. Dies kann durch das Anlegen einer Rechteckspannung realisiert werden. Wählt man einen hinreichend hohen Anstieg der Rechteckspannung, so kann es lediglich zu einer einzelnen Plasmazündung kommen, da die Spannung nach Ablauf der Primärentladung nicht mehr verändert wird. Gemäß Gleichung 17 fließt kein Strom bei einem sich nicht verändernden elektrischen Feld, wodurch kein weiteres Plasma zünden kann. Dies erlaubt das Einkoppeln einer hohen Leistungsdichte. Gleichzeitig eröffnet der wohldefinierte Zündzeitpunkt der Entladung exzellente Möglichkeiten für zeitaufgelöste Messungen, da ein über zahlreiche Perioden zeitlich stabiles Plasma gezündet wird. Im gemessenen Strom äußert sich dies durch einen schmalen Peak für den Verschiebungsstrom und einen folgenden breiteren Plasmastrompeak [30].

2.1.4.2. Memory Effekt In den vorangegangenen Betrachtungen wurde lediglich das Zündverhalten einer DBD in einer Periode diskutiert. Bei der Wahl einer geeignet hohen

Frequenz ist es jedoch auch möglich, dass Prozesse aus der vorhergehenden Zündperiode die nachfolgende Periode beeinflussen können.

Ein Beispiel dafür sind verbleibende Metastabile. Metastabile sind angeregte Atome oder Moleküle, deren optischer Übergang zur Entvölkerung des angeregten Niveaus quantenmechanisch nicht erlaubt ist. Eine Entvölkerung ist somit nur durch Stöße möglich. Bei niedrigem Druck und daraus niedriger Stoßfrequenz können diese metastabilen Zustände nur langsam entvölkert werden, wodurch sie eine hohe Lebensdauer besitzen. Ist die Periodendauer der DBD bei der gewählten Frequenz kleiner als die Lebensdauer der Metastabilen, können diese bis in die nächste Periode überdauern und es erfolgt ein Energieübertrag in die nachfolgende Periode.

Eine weitere Möglichkeit die nachfolgende Entladungshalbperiode zu beeinflussen ist die Ansammlung von Ladungen auf den Oberflächen des Dielektrikums. Da im Fall einer dielektrisch behinderten Entladung Elektronen nicht über die Elektrode abfließen können, entsteht wie bereits im vorausgehenden Abschnitt beschrieben, eine negative Raumladungszone auf der Oberfläche des Dielektrikums. Diese Raumladungszone kann bis in die nächste Halbperiode aufrechterhalten werden. In der nachfolgenden Halbperiode wechselt die Polarität der Spannung und demnach die Richtung des elektrischen Feldes. Dieses kann somit durch die lokal deponierte Ladungswolke verstärkt werden und die Zündung des folgenden Filaments an dem Ort der Ladungsansammlung wird bevorzugt.

2.1.5. Konstruktionsformen der DBD

Bisher wurde nur die Parallelplattenanordnung der DBD diskutiert. Diese bildet ein stabiles und vereinfachtes Modell für die meisten im Plasma ablaufenden Prozesse. Jedoch existieren auch eine Vielzahl weiterer Möglichkeiten eine dielektrisch behinderte Entladung zu konstruieren. Die Voraussetzung dabei ist lediglich, dass sich mindestens ein Dielektrikum zwischen den Elektroden befindet. Neben den DBDs mit parallelen Elektroden sind die in Abbildung 8 dargestellten kapillarförmigen DBDs (a) , Pin-zu-Platte-DBDs (pin-to-plate DBD, PTP-DBD) (b)) und zylindrischen DBDs (c)) häufig vorzufinden.

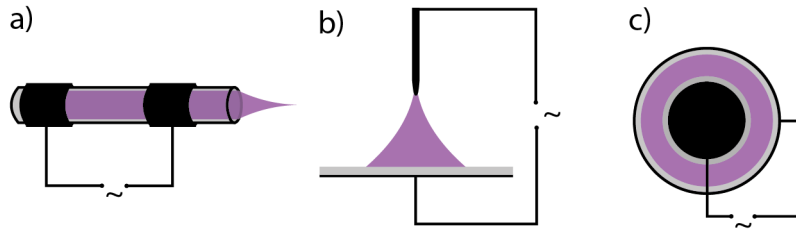


Abbildung 8: Beispiele für unterschiedliche Konstruktionsweisen von DBDs. Neben der Parallelplattenkonstruktion existierten beispielsweise noch a) kapillarförmige DBDs, b) Pin-zu-Platte-DBDs und c) Zylindrische DBDs. Das Dielektrikum ist grau eingefärbt.

Bei den kapillarförmigen DBDs fungiert eine Glaskapillare als Dielektrikum. Diese ist von zwei ringförmigen Elektroden an zwei Positionen umschlossen. Beim Anlegen einer Wechselspannung wird zwischen den Elektroden im eingeleiteten Gas ein Plasma gezündet. Gleichzeitig kommt es zur Ausbildung eines Plasmajets an der Öffnung der Kapillare. Der Vorteil in der Anwendung gegenüber der Parallelplattenanordnung ist, dass durch den Plasmajet Plasma aus dem Entladungskanal herausgetragen werden kann. Dies erlaubt beispielsweise eine lokale Behandlung von Oberflächen oder Gewebe [31, 32, 33].

Die PTP-DBD besteht aus einer schmalen nadelartigen Elektrode und einer planaren Gegenelektrode, auf der das Dielektrikum aufgebracht ist. Oft ist die Elektrodenkonfiguration in einem abgeschlossenen Gefäß unter Edelgasatmosphäre eingeschlossen. Die PTP-DBDs werden in der Halbleiterindustrie bei verschiedenen Ätzprozessen eingesetzt. Dabei werden mehrere Entladungen nebeneinander zu einer Multipin-Anordnung zusammengefasst und es ergibt sich eine flächige Plasmabedeckung der Substratoberfläche [34].

Zylindrische DBDs sind aus zwei konzentrischen Elektroden mit dazwischenliegendem Dielektrikum aufgebaut. Das Entladungsgas wird dabei in den Bereich zwischen Dielektrikum und zentralen Elektrode eingeleitet. Eine typische Anwendung für zylindrische DBDs sind Ozongeneratoren [35] oder Leuchtmittel [36]. So können die im Plasma entstehenden UV-Photonen entweder direkt genutzt werden, wie beispielsweise in Excimer-Lampen oder mittels einer Phosphor-Schicht auf der Innenseite des Plasmagefäßes in sichtbares Licht umgewandelt werden. Da die Elektrode auf der Außenseite des Gefäßes für diese Anwendungen lichtdurchlässig sein muss, werden entweder transparente Elektroden aus Indium-Zinn-Oxid aufgebracht oder Gitterstrukturen verwendet.

Die Emission des Plasmas kann jedoch nicht nur zur Beleuchtung eingesetzt werden, sondern bietet auch eine Möglichkeit Vorgänge im Plasma zu untersuchen.

2.2. Optische Spektroskopie

2.2.1. Atome

Obwohl viele dielektrisch behinderte Plasmen auf den ersten Blick sehr homogen erscheinen, sind die ablaufenden Plasmaprozesse oft stark zeit- und ortsabhängig. Aufgrund der kompakten Bauweise von DBDs sind jedoch die Diagnostikmethoden sehr begrenzt. So ist es beispielsweise in Kapillarplasmen nicht möglich elektrische Sonden wie die Langmuir-Sonde zur Messung von Elektronen- oder Iontemperaturen zu verwenden. Da die Ausdehnung der Sonde nahezu der Dimension des Plasmas entspricht, wird dieses stark von der Sonde selbst beeinflusst und die gemessenen Parameter sind nicht repräsentativ. Aufgrund ihrer dielektrischen Eigenschaften sind in DBDs oft transparente Glasbestandteile verbaut. Dies erlaubt, wie beispielsweise in den kapillarförmigen DBDs, einen leichten Zugang zum Plasma, wodurch optische Spektroskopiemethoden angewendet werden können.

Strahlung spielt für die Charakterisierung eines Plasmas eine große Rolle. Die Voraussetzung für Strahlung ist jedoch, dass zuvor eine Anregung von Gasatomen stattgefunden hat. Diese Anregung kann beispielsweise durch Stöße mit anderen höherenergetischen Spezies erfolgen. Der häufigste Stoßprozess in Plasmen ist dabei der Elektronenstoß bei dem ein Elektron seine kinetische Energie auf ein Entladungsgasatom überträgt und dieses anregt. In Plasmen können verhältnismäßig hohe Anregungsenergien erreicht werden, da Elektronen aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit sehr effizient durch elektrische Felder beschleunigt werden können. Aus der Quantenmechanik ergibt sich für die Strahlung aufgrund des Übergangs zwischen zwei Energieniveaus E_i und E_j und der Frequenz ω

$$E_j - E_i = \hbar\omega \quad (18)$$

Für $E_j > E_i$ wird beim Übergang eines Elektrons von E_j zu E_i ein Photon der Differenzenergie emittiert. Man spricht von Emission. Im umgekehrten Fall kann ein einfallendes Photon absorbiert werden, welches eine Energie, die genau der Energiedifferenz zwischen E_j und E_i entspricht, besitzt. Dies ist schematisch in Abbildung 9 dargestellt.

Für die Wellenlänge des Photons λ_{photon} ergibt sich demnach

$$\lambda_{\text{photon}} = \frac{2\pi c}{\omega} \quad (19)$$

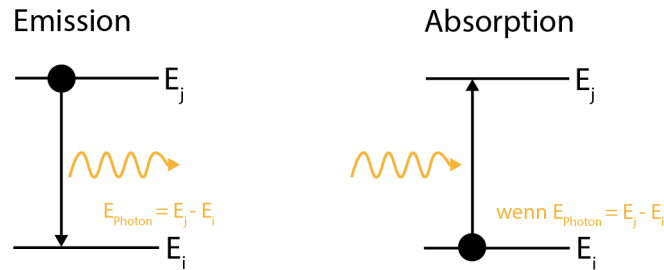


Abbildung 9: Emission unter Abgabe eines Photons und Absorption unter Aufnahme eines Photons der Energiedifferenz $E_j - E_i$.

Im Fall der Emission ist es dabei nicht zwingend nötig, dass das angeregte Elektron in den Grundzustand E_0 zurückfällt. Es ist auch möglich, dass wie in Abbildung 10 dargestellt, ein Zwischenniveau $E_{j'}$ besetzt werden kann.

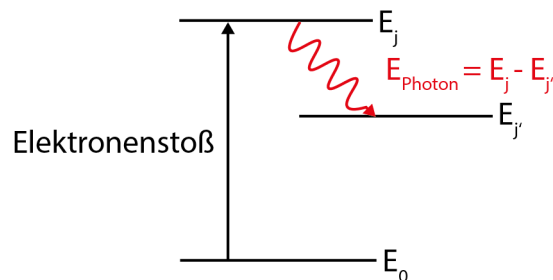


Abbildung 10: Bevölkerung des Zustands E_j und Übergang in den Zustand $E_{j'}$ unter Abgabe eines Photons der Energie $E_j - E_{j'}$.

Die Energie des abgegebenen Photons entspricht somit $E_{\text{Photon}} = E_j - E_{j'}$.

2.2.2. Linienverbreiterung

Gemäß Gleichung 19 wird von einem elektronischen Übergang nur eine exakte Wellenlänge emittiert. Nimmt man jedoch das Spektrum eines Plasmas auf, erstreckt sich eine Spektrallinie über einen Wellenlängenbereich mit einer endlich kleinen Linienbreite. Gleichzeitig ist auch eine Verschiebung des Maximums einer Spektrallinie möglich. Grund dafür sind Linienverbreiterungen durch verschiedene Prozesse, die nachfolgend gemäß Thorne diskutiert werden [37].

Natürliche Linienbreite Die natürliche Linienverbreiterung basiert auf der Heisenbergschen Unschärferelation. Dabei ist die Lebensdauer eines Zustands mit der Unge-

nauigkeit seiner Energie verbunden.

$$\Delta E \Delta t = \frac{h}{4\pi} \quad (20)$$

Demnach hat ein Zustand mit einer kurzen Lebensdauer eine hohe Energiegenauigkeit und demnach eine breite Emission. Diese Ausdehnung lässt sich durch eine Lorentz-Verteilung beschreiben.

Doppler Verbreiterung Die Dopplerverbreiterung basiert auf der thermischen Eigenbewegung der Teilchen. Da diese durch eine Geschwindigkeitsverteilung beschrieben wird, ergeben sich unterschiedliche Geschwindigkeiten der Atome und Moleküle relativ zum Betrachter. Die emittierten Photonen sind demnach entweder rot- oder blauverschoben. Die Überlagerung der Emission ergibt somit ein Gauß-Profil, das mit wachsender Gastemperatur breiter wird.

Druckverbreiterung Druckverbreiterung entsteht durch die Anwesenheit anderer Teilchen in unmittelbarer Umgebung des emittierenden Atoms. So entsteht Resonanzverbreiterung, wenn das störende und das emittierende Teilchen gleich sind. Dadurch überlagern sich bei hohem Druck die Energieniveaus und die Wahrscheinlichkeiten für Energieaustauschprozesse erhöhen sich.

Stark-Verbreiterung Die Stark-Verbreiterung wird durch die Anwesenheit von lokalen elektrischen Feldern erzeugt. Aufgrund des Stark-Effekts werden die Energieniveaus eines Atoms verschoben, was zu einer Unschärfe in der Energie führt.

Da Atome und Moleküle eine Vielzahl energetischer Niveaus besitzen, die in einem Plasma angeregt werden können, ergibt sich jeweils ein charakteristisches Spektrum für ein bestimmtes Entladungsgas. Neben dem reinen Entladungsgas sind in Atmosphärendruck-Plasmen zusätzlich Bestandteile aus der Atmosphäre wie beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Wasser vorhanden. Diese werden ebenfalls angeregt und ergänzen das Spektrum. Die Analyse des emittierten Lichts erlaubt jedoch zusätzlich zur Bestimmung der Zusammensetzung des Entladungsgases die Abschätzung grundsätzlicher Plasmaparameter:

1. Aus den absoluten Intensitäten des Lichts einer bestimmten Wellenlänge kann auf die Dichte des angeregten Zustands geschlossen werden. Durch Anwendung von Modellen kann daraus auch die Grundzustandsdichte bestimmt werden.
2. Die relativen Intensitäten oder Linienverhältnisse zweier Spektrallinien erlauben es unter Modellierung der Besetzungsdichten, Temperaturen zu bestimmen.
3. Mit Hilfe der Linienform wie beispielsweise der Dopplerverbreiterung lassen sich die Plasmadichte oder Neutralteilchentemperatur bestimmen.

2.2.3. Moleküle

Die in Abbildung 10 dargestellten diskreten Energieniveaus gelten für atomare Spezies. Für Moleküle ergibt sich eine abweichende Verteilung, da zusätzliche Wechselwirkungen unter den Bestandteilen des Moleküls in Betracht gezogen werden müssen. Nähern sich zwei Atome werden die Valenzelektronen vom jeweils anderen Kern angezogen und es erfolgt eine Umverteilung der Elektronenverteilung zur Minimierung der Gesamtenergie.

So erhöht sich die anziehende Kraft mit kleiner werdendem Abstand r beider Atomkerne Z_1 und Z_2 gemäß der Coulomb-Wechselwirkung $F_C = Z_1 Z_2 e^2 / (4\pi\epsilon_0 r)$. Bei weiterer Verkleinerung des Abstandes wirkt das Pauli-Verbot und eine abstoßende Kraft stellt sich ein. Es ergibt sich ein Potentialverlauf gemäß Abbildung 11 mit der Dissoziationsenergie des Moleküls V_d und dem Gleichgewichtsabstand r_0 .

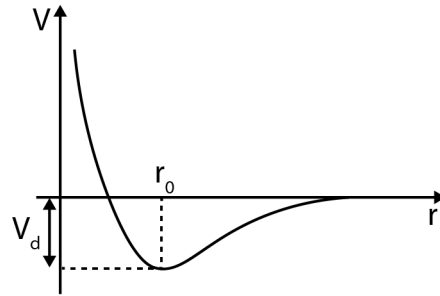


Abbildung 11: Potentialverlauf eines Molekül bei der Annäherung zweier Atome. V_d entspricht der Dissoziationsenergie des Moleküls und r_0 dem Gleichgewichtsabstand.

Der in Abbildung 11 dargestellte Potentialverlauf gilt für ein zweiatomiges Molekül im Grundzustand. Die am häufigsten verwendete Näherung für die mathematische Beschreibung eines zweiatomigen Moleküls ist das Lennard-Jones Potential:

$$V = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (21)$$

ϵ beschreibt dabei die Tiefe des Potentialtopfes und σ den Teilchenabstand, für den $V(r = \sigma) = 0$ gilt.

Neben dem Freiheitsgrad der Translation existieren noch weitere Freiheitsgrade innerhalb des Moleküls. Durch Vibration spaltet sich der in Abbildung 11 dargestellte Potentialtopf in diskrete Vibrationsniveaus gemäß den Lösungen der Schrödingergleichung für einen harmonischen Oszillator auf. Darüber hinaus ergeben sich weitere Zustände

durch die Rotationsfreiheitsgrade des Moleküls, welche sich in Rotationszustände aufspalten. Jedoch ist die Energiedifferenz zwischen zwei Rotationsniveaus im Mikrowellenbereich von 0,1 mm bis 30 cm deutlich kleiner im Vergleich zu den Vibrationsniveaus, deren Strahlung im Infrarotbereich bei 1-100 μm liegt [37].

Im bereits diskutierten Fall von Abbildung 11 stellt sich ein Gleichgewicht in der Ladungsverteilung ein und der eingenommene Zustand heißt gebundener Zustand. Für jedes elektronische Niveau gemäß der Hauptquantenzahl ergibt sich ein Potentialverlauf mit einem Versatz in Form der Anregungsenergie.



Diese müssen jedoch nicht zwingend gebundene Zustände sein, sondern können auch instabile ungebundene Zustände bilden, die eine Dissoziation des Moleküls bewirken.



Die Minima des Grundzustands und der gebundenen angeregten Zustände liegen in der Regel nicht bei gleichem r . Dadurch ändert sich der Überlapp der Wellenfunktionen beim Übergang der jeweiligen vibronischen Niveaus. Die Emission folgt dem Franck-Condon Prinzip, wobei Übergänge mit dem größten Überlapp der Wellenfunktion am wahrscheinlichsten sind. Dadurch ergibt sich für jedes Molekül eine charakteristische Spektralverteilung.

Bei einem Übergang von einem höherenergetischen gebundenen Zustand in einen niederenergetischeren ungebundenen Zustand kann es zur Emission eines Kontinuums kommen. Dies ist in Abbildung 12 illustriert.

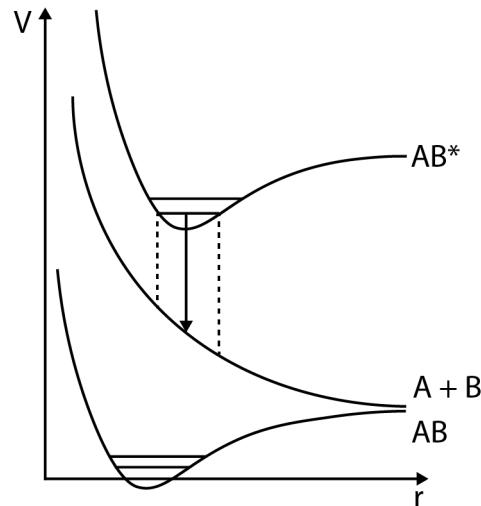


Abbildung 12: Energetische Zustände des Wasserstoffmoleküls. Zunächst wird der höherenergetische gebundene Zustand AB^* angeregt. Dieser wird in den ungebundenen Zustand $A + B$ entvölkert. Die emittierte Strahlung ergibt ein Kontinuum.

Zunächst wird das Molekül AB in den Zustand AB^* angeregt. Dies kann direkt durch Elektronenstoß aber auch durch den Stoß mit Schwerteilchen wie beispielsweise Metastabilen erfolgen. Im konkreten Fall des Wasserstoffs wird der Zustand in den repulsiven ungebundenen Zustand $A + B$ entvölkert. Der Anstieg des Potentialverlaufs des ungebundenen Zustands bestimmt die Breite des Kontinuums. So resultiert ein hoher Anstieg in einem breiten Kontinuum.

Die Zusammensetzung eines Plasmas lässt sich bereits mit dem bloßen Auge an der Farbe der Entladung abschätzen. Für eine exaktere Messung des Spektrums werden Spektrometer eingesetzt.

2.2.4. Gitterspektrometer

Spektrometer werden zur spektral aufgelösten Messung von Licht eingesetzt. Die Aufspaltung des einfallenden Lichts in seine spektralen Komponenten kann mit Hilfe von Brechung durch Prismen, Beugung durch Gitter oder Interferenz durch Interferometer erzeugt werden. Die fundamentale Funktionsweise ist jedoch bei den genannten Methoden gleich: Es werden stets Lichtstrahlen unterschiedlicher Phase überlagert, sodass Interferenzeffekte genutzt werden können.

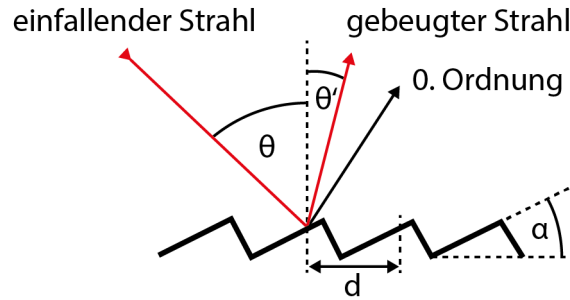


Abbildung 13: Beugungsbedingung an einem Gitter.

Gitterspektrometer können im Vergleich zu Prismenspektrometern einen sehr breiten Wellenlängenbereich abdecken, da sie nicht wie Prismen von der Transparenz optischer Komponenten abhängig sind. Fällt Licht auf ein Gitter, wird es, wie in Abbildung 13 dargestellt, gebeugt. Durch Überlagerung des gebeugten Lichts entstehen Orte konstruktiver und destruktiver Interferenz. Die Gittergleichung definiert die Bedingung für konstruktive Interferenz:

$$n\lambda = d (\sin \theta + \sin \theta') \quad (24)$$

Dabei ist n die Beugungsordnung, λ die Wellenlänge des gebeugten Lichts, θ und θ' die Winkel des einfallenden und des gebeugten Lichts zur Normalen des Gitters. Der Blaze-Winkel α zwischen der langen Seite des Gitters und der Gitterebene definiert die Effizienz eines Gitters in einem bestimmten Spektralbereich. Mit Gittern unterschiedlicher Blaze-Winkel können verschiedene Wellenlängenbereiche beobachtet werden.

Gitterspektrometer existieren in unterschiedlichsten Bauformen. Eine häufig verwendete Konstruktionsweise ist der Czerny-Turner Spektrograph, wie in Abbildung 14 abgebildet. Dabei wird das durch den Eintrittsspalt einfallende Licht zunächst mit einem Kollimatorspiegel kollimiert und auf ein Gitter reflektiert. Ein zweiter Spiegel fokussiert das gebeugte Licht in die Fokalebene, in der sich der Austrittsspalt und der Detektor befindet. Als Detektor können beispielsweise ein Photomultiplier oder eine Kamera dienen. Durch Drehen des Gitters können die Beugungsmaxima verschiedener Wellenlängen am Ort des Detektors abgebildet werden. Das Profil der Spektrallinie entspricht einer Faltung aus dem Profil des Eintritts- und Austrittsspalts. Ein kontinuierliches Drehen bei gleichzeitiger Aufnahme des Signals resultiert in einem Spektrum.

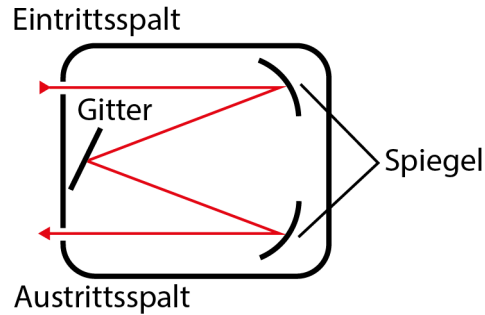


Abbildung 14: Abgebildet ist der Aufbau eines Czerny-Turner Spektrographen.

2.2.5. ICCD-Kamera

Wie bereits im Abschnitt 2.2.4 erläutert, ist zur Messung des Lichts am Austrittsspalt des Spektrographen ein Detektor erforderlich. In älteren Geräten werden dazu oft Photomultiplier eingesetzt. Dabei lösen die einfallenden Photonen auf einer Photokathode Photoelektronen aus. Diese werden in einer Dynodenschaltung vervielfältigt und fließen letztlich über die Anode ab. Die Anzahl der so erzeugten Sekundärelektronen ist demnach proportional zur Anzahl der einfallenden Photonen. Je nach Dynodenschaltung und Verstärkerspannung ist es auch möglich einzelne Photonen zu messen. Photomultiplier bieten eine exzellente zeitliche Auflösung, liefern jedoch keine örtlichen Informationen.

Örtliche Informationen lassen sich durch den Einsatz von CCD-Chips (engl. *charge-coupled device*) erreichen. Diese bestehen aus einer Matrix von Photodioden, deren erzeugte Ladung in Potentialtöpfen gespeichert wird. Durch das schrittweise Verschieben der Ladungen in den Potentialtöpfen wird der CCD-Chip ausgelesen. Das serielle Auslesen des CCD-Chips ist jedoch mit zeitlichem Aufwand verbunden, wodurch die Zeitauflösung von CCD-Arrays im Vergleich zum Photomultiplier schlechter ist.

Eine Kombination aus dem Konzept des Photomultipliers mit einem CCD-Chip stellt die iCCD (engl. *intensified charge-coupled device*)-Kamera dar. Der Aufbau der optisch-elektrischen Elemente einer iCCD-Kamera ist in Abbildung 15 dargestellt. Nicht abgebildet sind beispielsweise Kühlelemente, sowie Bauteile zur Spannungsversorgung oder Datenverarbeitung. Das einfallende Licht wird zunächst mit Hilfe eines Bildverstärkers verstärkt. Die einfallenden Photonen lösen dabei aus einer Photokathode Elektronen aus, die durch ein elektrisches Feld zu einer Mikrokanalplatte beschleunigt werden. Die Mikrokanalplatte (engl. *microchannel plate*, MCP) besteht aus einer etwa 1 mm dicken honigwabenartigen Anordnung von Glaskapillaren.[38]. Über die Mikrokanalplatte wird eine hohe Spannung angelegt, wodurch die Photoelektronen Sekundärelek-

tronen aus den Wänden der Kanäle auslösen können. Diese Verstärkungsspannung lässt sich an der Kamera durch den Gainfaktor einstellen. Dadurch kann problemlos eine 10000-fache Vervielfältigung erreicht werden. Die so erzeugte Elektronenlawine trifft auf einen Phosphor-Schirm, dessen Emission mit einer Faseroptik auf einen CCD-Chip abgebildet wird. Die Spannung zwischen dem Phosphorschirm und der Photokathode beträgt typischerweise einige Kilovolt und die Spannung über der Mikrokanalplatte 600 bis 900 V [38].

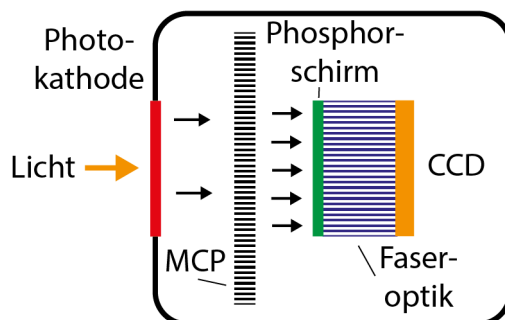


Abbildung 15: Schematischer Aufbau einer iCCD-Kamera. Photonen lösen aus einer Photokathode Photoelektronen aus, die in einer Mikrokanalplatte vervielfältigt werden und auf einen Phosphorschirm treffen. Das so emittierte Licht wird mit einem CCD-Chip gemessen.

Neben der Verstärkung des Signals ermöglicht der Bildverstärker sehr kurze Verschlusszeiten der Kamera. Anstelle eines mechanischen Verschlusses, wie bei herkömmlichen Kameras, kann hier die Spannung zwischen der Photokathode und der Mikrokanalplatte geschaltet werden. Durch einen Vorzeichenwechsel der Spannung können die aus der Photokathode ausgelösten Elektronen die Mikrokanalplatte nicht mehr erreichen und die Kamera 'schließt'.

Dadurch ergibt sich als Gütekriterium für die zeitliche Auflösung einer iCCD-Kamera die minimale Gatebreite, welche die kleinstmögliche Zeitspanne zwischen deaktiviertem Bildverstärker, aktiviertem und wieder deaktiviertem Bildverstärker definiert. Die in dieser Arbeit verwendete iCCD-Kamera besitzt eine minimale Gatebreite von 3 ns. Die mögliche Gatefrequenz liegt dabei je nach Kamera zwischen 50 und 500 kHz. Es ist jedoch nicht möglich den CCD-Chip mit dieser Frequenz auszulesen. Stattdessen kann das Signal direkt auf dem CCD-Chip akkumuliert und anschließend ausgelesen werden. Dies ermöglicht das Beobachten von sehr lichtschwachen, aber periodischen Phänomenen.

Da dielektrisch behinderte Entladungen aufgrund ihres Aufbaus von Natur aus gepulst zünden und einen stabilen periodischen Charakter aufweisen ist die iCCD-Kamera ein

ideales Werkzeug zur Untersuchung der Emission. Die dabei verwendete Methode heißt phasenaufgelöste Emissionsspektroskopie.

2.2.6. Konzept der phasenaufgelösten Emissionsspektroskopie

Mit Hilfe der phasenaufgelösten Emissionsspektroskopie lassen sich zeitlich periodisch auftretende Emissionssignale, wie beispielsweise das Licht von dielektrisch behinderten Entladungen, messen. Die Voraussetzung dafür ist eine stabile Frequenz der abzubildenden Phänomene.

Eine schematische Darstellung der Funktionsweise ist in Abbildung 16 abgebildet. Ein externes Triggersignal definiert den Start der Messung. Mit einem Delaygenerator kann der zeitliche Abstand zwischen Triggersignal und dem Zeitpunkt zum Öffnen des Gates variiert werden. Der Delaygenerator ist bereits in der Kamera integriert. Die Gatebreite bestimmt die Belichtungszeit des CCD-Chips. Dieser Vorgang wird für nachfolgende Triggersignale wiederholt, bis die eingestellte Erfassungszeit erreicht ist. Dabei wird das Signal zahlreicher Events auf dem CCD-Chip akkumuliert und anschließend ausgelesen.

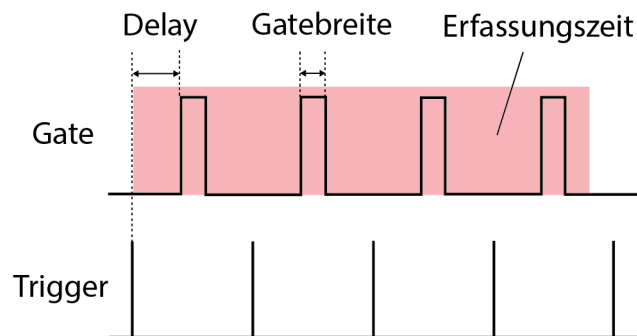


Abbildung 16: Funktionsweise der phasenaufgelösten Emissionsspektroskopie mit einer iCCD-Kamera. Der um das Delay verschobene Triggerzeitpunkt definiert den Start der Messung mit einer definierten Gatebreite. Es werden periodisch Signale auf dem CCD-Chip akkumuliert bis das Ende der Erfassungszeit erreicht ist.

Durch die Änderung des Delays zwischen dem Triggersignal und dem Zeitpunkt der Öffnung des Gates lässt sich ein anderer Zeitpunkt abbilden. Bei schrittweiser Erhöhung des Delays, kann eine filmartige Darstellung der Entwicklung des aufgenommenen Emissionssignals erzeugt werden. Die Kombination aus Gatebreite und der Schrittweite, mit der das Delay verändert wird, ergibt die zeitliche Auflösung der Messung.

Die phasenaufgelöste Emissionsspektroskopie wird bei der Untersuchung verschiedenster Plasmen verwendet. Da DBDs durch eine Wechselspannung angeregt werden, kann

das periodische Triggersignal für die Kamera dabei direkt durch die Anregungsspannung des Plasmas vorgegeben werden. Die hohe Zeitaufösung erlaubt so beispielsweise die Untersuchung der Expansion und Kontraktion der Randschicht in Radiofrequenz-Plasmen. Dies lässt Rückschlüsse auf die Heizmechanismen des Plasmas ziehen [39, 40]. Die Kombination der iCCD-Kamera mit einem Spektrographen erlaubt dabei zusätzlich die Unterscheidung der zeitlichen und räumlichen Entwicklung der Emission einzelner Spezies im Plasma.

2.3. Plasmen in der analytischen Chemie

Neben dem Wissensgewinn im plasmaphysikalischen Sinne, kann die zeitlich und räumlich aufgelöste Emissionsspektroskopie darüber hinaus eine konkrete Anwendung im Bereich der analytischen Chemie besitzen. Zur Einordnung der in dieser Arbeit entwickelten Methode werden im Verlauf gängige Methoden der analytischen Chemie vorgestellt, deren zentrales Element ein Plasma dargestellt.

Die in Abschnitt 2.1.2 vorgestellten ionisierenden Eigenschaften des Plasmas können im Bereich der Massenspektrometrie ausgenutzt werden. Um einen Stoff mit einem Massenspektrometer (MS) zu messen, muss dieser zunächst ionisiert werden. Die üblichste Methode dafür ist die Elektronenstoß-Ionisierung (EI) [41]. Dabei werden Elektronen aus einem Filament ausgelöst und in einem elektrischen Feld beschleunigt. Bei der Kollision mit dem zu untersuchenden Molekül wird dieses ionisiert. Die hohe angelegte Spannung am Filament führt jedoch auch zur Fragmentierung der Moleküle. Für die bioanalytische Forschung, in der große Proteine oder Lipide ins Massenspektrometer eingeleitet werden ist es jedoch erforderlich, dass die Molekülstruktur weitestgehend erhalten wird. Dies kann von einem Plasma erreicht werden, da Plasmen auch zur sogenannten weichen Ionisierung fähig sind. Die Ionisierung erfolgt dabei durch Reaktionsprodukte aus dem Effluenten des Plasmas [42].

Neben der Ionisierung von Molekülen kann ein Plasma auch zur Dissoziation und anschließender Ionisierung der Produkte vor einem Massenspektrometer verwendet werden. Dazu ist ein Plasma mit hoher Energiedichte erforderlich. Diese kann von einem induktiv-gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma, ICP) geliefert werden [5]. Dabei wird der zu untersuchende Analyt beispielsweise mit einem Zerstäuber in das Plasma eingeleitet, welches induktiv durch eine Spule in einer mit Argon gespülten Brennerdüse erzeugt wird. Durch die hohe Energie im Plasma wird der Analyt dissoziiert und ionisiert. Anschließend werden die erzeugten Ionen in das Massenspektrometer überführt. Das ICP-MS ist eine Standardmethode in der Elementanalyse, da es für fast sämtliche detektierbare Elemente sehr niedrige Nachweisgrenzen erreicht.

Der hohe Verbrauch an Gas in Verbindung mit dem Vorhandensein eines teuren Massenspektrometers macht diese Methode jedoch sehr kostspielig. Eine kosteneffizientere Alternative ist die Absorptionsspektrometrie (engl. Atomic absorption spectrometry, AAS) [43]. Dabei wird der Analytverbindung Energie zugeführt bis sie dissoziiert. Dies lässt sich beispielsweise mit Hilfe einer Acetylen-Flamme erreichen. Bei Einstrahlung von Licht absorbieren die so entstandenen Elementatome Licht einer charakteristischen Wellenlänge. Dabei ist die Abschwächung der Lichtintensität proportional zu der Konzentration des Stoffes im Stoffgemisch. Als Lichtquelle werden typischerweise Hohlkathodenlampen und als Detektor Photomultiplier verwendet. Mit Hilfe eines vor dem Photomultiplier aufgebauten Monochromators, der auf die Wellenlänge des emittierten Lichts der Hohlkathodenlampe eingestellt ist, kann zusätzlich Streulicht reduziert werden.

Da die Acetylen Flamme stets mit Brennstoff versorgt werden muss, entwickelten sich parallel andere Konstruktionsweisen von Atomisierern. Der Analyt kann beispielsweise auch in einem auf 600-1000 °C geheizten Quarzrohr atomisiert werden [44, 45, 46]. Ein schematischer Aufbau für eine Absorptionmessung mit einem Quarzrohratomisierer ist in Abbildung 17 dargestellt.

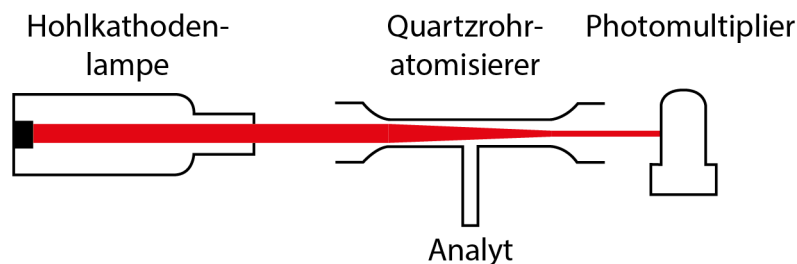


Abbildung 17: Schematischer Aufbau eines analytischen Absorptionsexperiments. Das Licht aus der Hohlkathodenlampe wird durch den Analyten im Quarzrohratomisierer abgeschwächt und mit Hilfe eines Photomultipliers gemessen. Die Abschwächung ist proportional zur Konzentration des zugeführten Analyten.

Das Beheizen des Quarzrohrs bedingt jedoch eine hohe Temperaturstabilität der verwendeten Komponenten. Eine direkte Alternative dazu sind vergleichsweise kalte dielektrisch behinderte Entladungen. Mit einer T-förmigen Quarzkonstruktion aus Gaseinlass- und Entladungsarm, sowie Elektroden auf äußeren Gefäßwänden kann der Analyt beim anlegen einer Spannung im Plasma dissoziiert und mit Absorptionsspektrometrie untersucht werden.

Ein weiterer Vorteil des Plasmas ist, neben der Absorption, die Emission von Licht. Somit strahlt das zu untersuchende Element Licht einer charakteristischen Wellenlänge

aus. Analog zur Absorption ist die emittierte Lichtintensität proportional zur Konzentration des zu untersuchenden Elements. Der Vorteil im Vergleich zur Absorptionsspektrometrie ist, dass keine zusätzliche Lichtquelle benötigt wird. Nachteilig ist jedoch, dass mit Emissionsspektrometrie lediglich die Konzentration des oberen angeregten Zustands bestimmt werden kann. Für die Analytik ist dies jedoch kein Problem. Die direkte absolute Bestimmung der Konzentration eines Analyten basierend auf Emissionsmessungen verbunden mit mathematischen Modellen ist unüblich. Grund dafür ist die Komplexität des zu untersuchenden Systems. Neben der bereits anspruchsvollen Simulation eines Atmosphärendruckplasmas ist eine hinreichend zufriedenstellende Modellierung der komplexen Plasmachemie eine große Herausforderung.

Um trotzdem Konzentrationen bestimmen zu können, werden zunächst die Emissionssignale für Stoffe mit bekannten Konzentrationen gemessen. Trägt man die Signalintensität gegen die Konzentration auf, so ergibt sich eine Kalibrationskurve. Die gemessenen Emissionsintensitäten an Realproben können nun mit dem Signal der Kalibrationskurve verglichen werden, wodurch eine Konzentration ermittelt werden kann.

Das Messen der Emission erfordert im Vergleich zu Absorptionsmessungen keine große Absorptionslänge und somit keinen langen optischen Arm in den DBDs. Dies erlaubt auch das Verwenden weiterer Bauformen, wie beispielsweise kapillarförmige DBDs, wie in Abbildung 8a) dargestellt.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Entladungstypen verwendet: Eine planare DBD mit parallelen Elektroden und eine kapillarförmige DBD. Die kapillarförmige DBD besteht aus einer Quarzkapillare mit einem Durchmesser von 0,6 mm. An die Kapillare sind zwei ringförmige Elektroden mit einem Abstand von 1 cm gelötet. Wird Gas wie beispielsweise Helium oder Argon durch die Kapillare geleitet, so zündet beim Anlegen einer Spannung zwischen den Elektroden ein Plasma. Darüber hinaus zündet am Auslass der Kapillare ein Plasmajet. Unter Zuhilfenahme von zeitlich und räumlich aufgelöster Emissionsspektroskopie lässt sich der Emissionsverlauf in der Entladung charakterisieren.

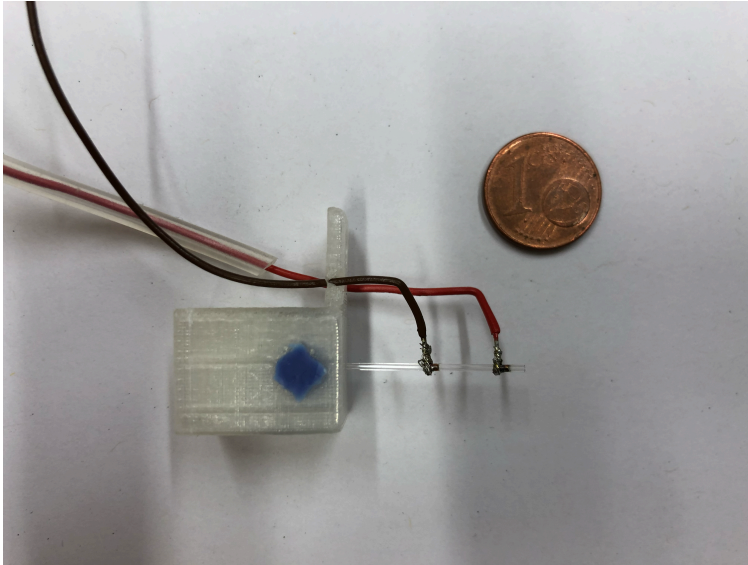


Abbildung 18: Foto einer kapillarförmigen dielektrisch behinderten Entladung

Beim Anlegen einer rechteckförmigen Wechselspannung an die vordere zur Umgebung gerichtete Elektrode bei gleichzeitigem Erden der hinteren Elektrode zeigt sich ein Emissionsverlauf wie in Abbildung 19 dargestellt [30]. Dabei ist auf der Abszisse die Zeit und auf der Ordinate die Position zwischen den Elektroden aufgetragen. Die Zeitachse ergibt sich aus der Aneinanderreihung der Emissionsverteilung zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Entladungszyklus in der Kapillare. Es lassen sich anhand der Emission der Heliumatome auf der 706,5 nm Linie drei charakteristische Plasmabereiche beobachten:

1. Der Plasmajet zündet an der vorderen Elektrode, an welcher die Wechselspannung anliegt und propagiert aus der Kapillare hinaus.
2. Eine kontrahierte Emissionsfront, das *early plasma*, propagiert von der getriebenen Elektrode zur geerdeten Elektrode.
3. Nach dem *early plasma* zündet ein helles intensives Plasma, welches mit dem Plasmastrom überlagert ist. Dieses Plasma wird deshalb *coincident plasma* genannt.

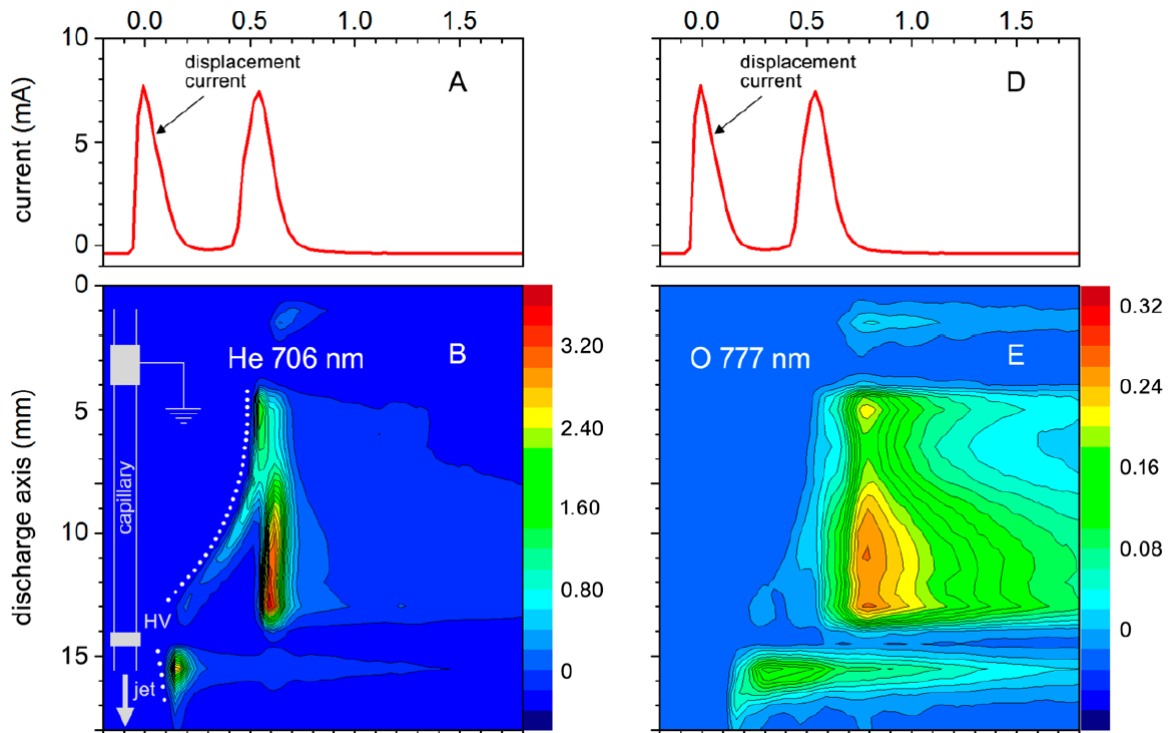


Abbildung 19: Zeitlich aufgelöster Emissionsverlauf einer kapillarförmigen DBD in Helium mit einer Spannung von 4 kV. A und D zeigen zusätzlich die zeitlichen Positionen des Verschiebungs- und Plasmastroms. Bildausschnitt entnommen aus [30].

Bei der Betrachtung unterschiedlicher Wellenlängen kann beobachtet werden, dass die Emission verschiedener Spezies an unterschiedlichen Positionen in der DBD ihr Maximum besitzt. So konnte gezeigt werden, dass die Emission der Sauerstoff 777,2 nm Linie hauptsächlich im Bereich des *coincident plasma* stattfindet. Da Sauerstoff in der Luft molekular vorliegt, muss zunächst die Bindung des O_2 gebrochen werden, um ein einzelnes Sauerstoffatom anzuregen. Dies lässt vermuten, dass Dissoziationsprozesse hauptsächlich im *coincident plasmas* oder sogar später ablaufen. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht.

Die Kapillarentladung findet darüber hinaus auch Anwendung als Ionisierungsquelle in der Massenspektrometrie. Dabei gibt es unterschiedliche Möglichkeiten den Analyten mittels des Plasmas zu ionisieren. Bei der Injektion eines Analyten direkt in die Kapillare können lediglich Fragmente im Massenspektrometer gemessen werden. Zur Bestimmung der chemische Zusammensetzung großer Moleküle ist es jedoch von großer Bedeutung, dass diese nicht fragmentieren, sondern strukturell erhalten bleiben. Dies kann durch die Injektion des Analyten in den Plasmajet erreicht werden und ein weicher Ionisierungsprozess über Ladungsaustauschprozesse im Effluenten des Plasmas findet statt.

Mit Hilfe eines angepassten elektrischen Aufbaus lassen sich Plasmajet und das Plasma zwischen den Elektroden separat ansteuern [42]. Somit kann die Kapillarentladung an die jeweiligen Anforderung angepasst werden.

Zur Messung von Elementen ist in der Regel ein hartes und intensives Plasma erforderlich. Dieses wird beispielsweise in den Plasmen mit planarer Elektrodenkonfiguration wie in Abbildung 20 dargestellt, erzeugt.

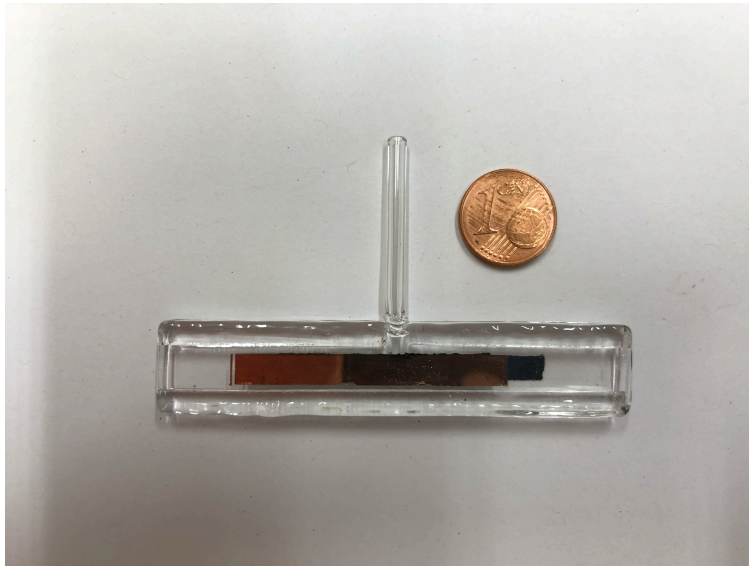


Abbildung 20: Foto der DBD mit planarer Elektrodenkonfiguration. Die Elektroden sind noch nicht kontaktiert.

Die Plasmaquellen mit planarer Elektrodenkonfiguration [47, 48, 49, 50] entwickelten sich direkt aus den Quarzrohr-Atomisierern. Der T-förmige Aufbau aus Gaseinlass und Entladungsbereich erlaubt sowohl das Messen der Absorption als auch der Emission entlang des Entladungskanals. Für analytische Anwendungen und das Messen von Elementen wird eine sehr hohe Spannung bis hin zu 15 kV an die Elektroden angelegt, um eine Dissoziation der Analytverbindung zu garantieren. So konnten mittels Absorptionsspektroskopie niedrige Nachweisgrenzen für toxikologisch relevante Elemente wie Selen 0,24 mit ng/mL oder Bismut mit 1,1 ng/mL erreicht werden. Mit vorgeschalteter Präkonzentrierung konnte Arsen mit einer Nachweisgrenze von 0,15 ng/mL gemessen werden.

Es ergeben sich jedoch deutliche Unterschiede in den Nachweisgrenzen beim Wechseln des Entladungsgases. Damit verbunden ändert sich auch die äußere Erscheinung des Plasmas. In Helium erscheint das Plasma homogen und breit verteilt zwischen den Elektroden, wobei in Argon hingegen das Plasma kontrahierter und filamentärer zündet. Dies lässt auf unterschiedliche Zünd- und Brennverhalten der Plasmen schließen.

Bisher wurden jedoch zur Verifizierung keine zeitlich und räumlich aufgelösten Emissionsmessungen an dieser Entladung durchgeführt.

2.4. Probenzufuhr

Zur Messung eines Stoffes im Plasma ist es erforderlich diesen zunächst in das Plasma einzuleiten. Da die zu messenden Analyten in den meisten Fällen flüssig vorliegen und ein direkter Kontakt des Plasmas mit der Flüssigkeit zum Erlöschen der Entladung führt, muss die Analytlösung in anderer Form in das Plasma geleitet werden.

So kann der Analyt mit Hilfe eines Zerstäubers in feinen Dampf überführt werden, welcher wie beim induktiv gekoppelten Plasma direkt in das Plasma geleitet wird. Da das ICP eine sehr hohe Energiedichte besitzt, ist es in der Lage, die kleinen Flüssigkeitstropfen zu verdampfen und den frei werdenden Analyten zu ionisieren. Dies ist jedoch in einer dielektrisch behinderten Entladung schwierig, da diese eine niedrigere Energiedichte aufweist. Dabei wird ein Großteil der in das Plasma eingekoppelten Leistung zum Verdampfen der Flüssigkeitstropfen verwendet. Dadurch erlischt das Plasma oder wird so weit abgeschwächt, dass das Analytsignal nicht mehr detektierbar ist.

Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit die Hydriderzeugung als eine weitere Möglichkeit der Probenzufuhr für eine dielektrisch behinderte Entladung verwendet. Dazu wird mit Hilfe eines in Abbildung 21 dargestellten Hydridgenerators aus einer Flüssigprobe eine gasförmige Hydridverbindung erzeugt, welche anschließend in das Plasma geleitet wird. Das gasförmige Hydrid kann leichter atomisiert werden als die Flüssigkeitstropfen, wodurch ein größerer Teil der Energie im Plasma für die Anregung der verbleibenden Analytatomene verwendet werden kann. Dies funktioniert für die hydridbildenden Stoffe im Periodensystem, wie beispielsweise Arsen, Selen, Zinn, Blei oder Bismuth, wobei viele toxikologisch relevant sind. Im Hydridgenerator wird dem in HCl gelösten Analyt eine reduzierende Natriumborhydridlösung zugesetzt. Mit Hilfe eines 3-Wege-Ventils kann zwischen Blind- und Analytlösung gewechselt werden. Die Reaktion erfolgt anschließend in einer 1,5 m langen Reaktionsschlange. Die Lösungen werden mit Hilfe einer Schlauchpumpe gepumpt. Das Endprodukt wird mit einem Argon oder Helium Gasstrom versetzt und in einen Tropfenabscheider gespült. Dabei trennt sich die flüssige Phase von dem gasförmigen Hydridgemisch, welches über einen Trockner in die Entladung eingeleitet wird. Der Trockner besteht aus einer mit Natriumhydroxid-Kügelchen gefüllten Kunststoffkartusche und dient dabei zur Entfernung von verbleibenden Flüssigkeitstropfen.

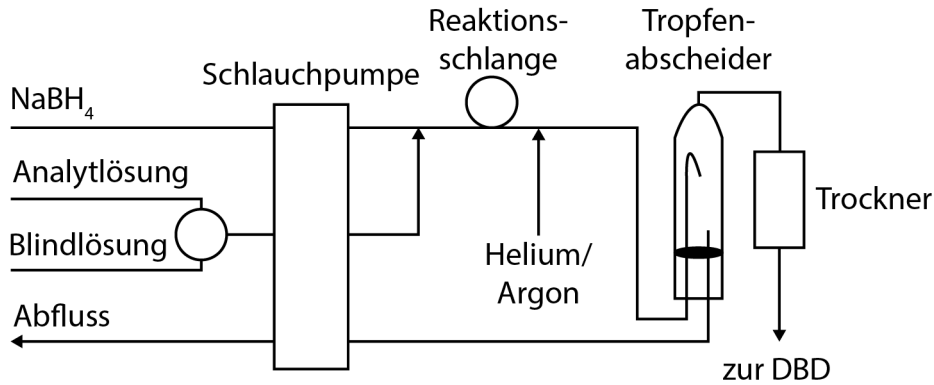


Abbildung 21: Schematische Darstellung eines Hydridgeneratorsystems. Die Analytlösung oder Blindlösung reagiert mit der reduzierenden Lösung in einer Reaktionsschlange. Durch das Zusetzen von Gas wird das Reaktionsprodukt in einen Tropfenabscheider gespült. Das entstehende Hydrid-Wasserstoff-Gemisch wird über einen Trockner in die Entladung eingeleitet.

Gleichzeitig entsteht im Tropfenabscheider neben der Analyt-Hydridverbindung Wasserstoff, welcher ebenfalls in die Entladung geleitet wird und dessen Radikale die Atomisierung des Analyten im Plasma begünstigen. Gemäß Welz [51] gilt beispielhaft für Arsenhydrid im Plasma:



Die Dissoziation von Arsenhydrid ist somit ein dreistufiger Prozess, bis in Gleichung 27 atomares Arsen vorliegt. Das atomare Arsen kann anschließend mit Absorptions- oder Emissionsspektroskopie gemessen werden. Das Plasma selbst steuert zu dieser Gleichung die Wasserstoffradikale und die Aktivierungsenergie der Reaktion bei.

3. Absorptions- und Emissionsspektroskopie an der planaren DBD

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Entladungstypen, insbesondere die DBD mit planarer Elektrodenkonfiguration, werden in der analytischen Chemie in Absorptions-, Emissions- und Fluoreszenzspektrometrie verwendet. Jedoch sind die physikalischen Mechanismen der Entladungsdynamik bisher noch nicht verstanden, um eine Verbesserung der Nachweisgrenzen zu erreichen. Durch nachfolgende Untersuchung des Emissionsverhaltens, lassen sich Rückschlüsse auf im Plasma ablaufende Prozesse ziehen. Da die planare Elektrodenkonfiguration, im Verlauf der Arbeit planare DBD genannt, die Standardbauform in der Absorptionsspektrometrie darstellt, wird diese zunächst behandelt und eine neue Konstruktionsweise vorgestellt.

3.1. Eine neue planare DBD für optische Spektrometrie

Die Elektrodenkonfiguration der planaren Entladung gemäß Abbildung 20 lässt keine seitliche Untersuchung des Plasmas zu, da ein Großteil des Entladungskanals durch die Elektrodenfläche verdeckt ist. Es ist lediglich eine Messung der Emission an den Enden des Entladungskanals möglich. Aus diesem Grund wird die Bauweise der DBD modifiziert. Die kompakten Elektroden werden durch eine Kammstruktur ersetzt, welche somit teilweise lichtdurchlässig ist (siehe Abbildung 22). Dazu werden direkt mit einem 3D-Drucker (Ultimaker 2) kammförmige Masken auf die Quarzkörper gedruckt. Zunächst wird eine Chromschicht auf die Glasoberfläche aufgesputtert. Diese stellt die Haftung der anschließend aufgesputterten Kupferschicht sicher. Nach dem Entfernen der Masken, bleibt eine Kammstruktur aus Kupfer mit einer Fläche von 5 mm x 50 mm zurück. Der Abstand zwischen zwei 0,5 mm breiten Gitterstrichen beträgt dabei 1 mm.

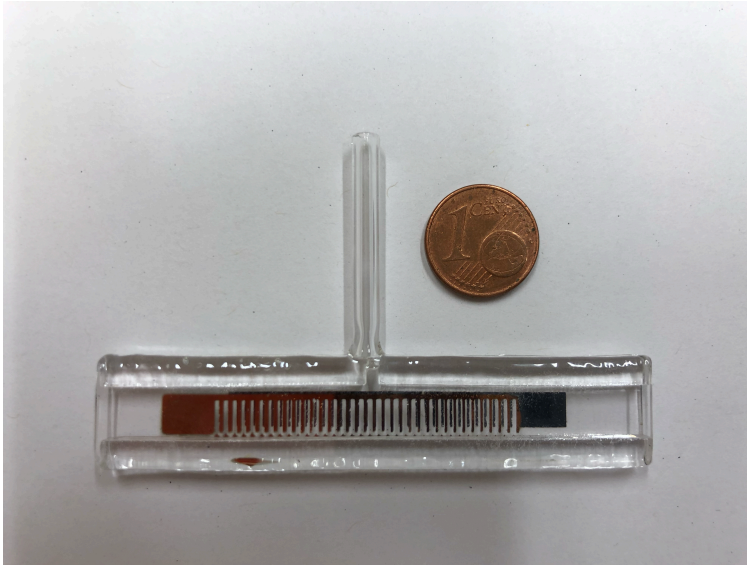


Abbildung 22: Foto einer planaren DBD mit kammförmigen Elektroden. Die Kontakte sind noch nicht angelötet.

Zunächst muss sichergestellt werden, dass die Änderung der Elektrodenbeschaffenheit keine signifikante Veränderung an der analytischen Funktionsweise bewirkt. Dazu eignet sich die Absorptionsspektrometrie, da sie die bisher übliche Methode zur Bestimmung von Arsen in der planaren Entladung war. Die Absorption wird mit einem kommerziellen Absorptionsspektrometer (SpectrAA 300, Varian) gemessen. Der schematische Aufbau des Experiments ist in Abbildung 23 dargestellt.

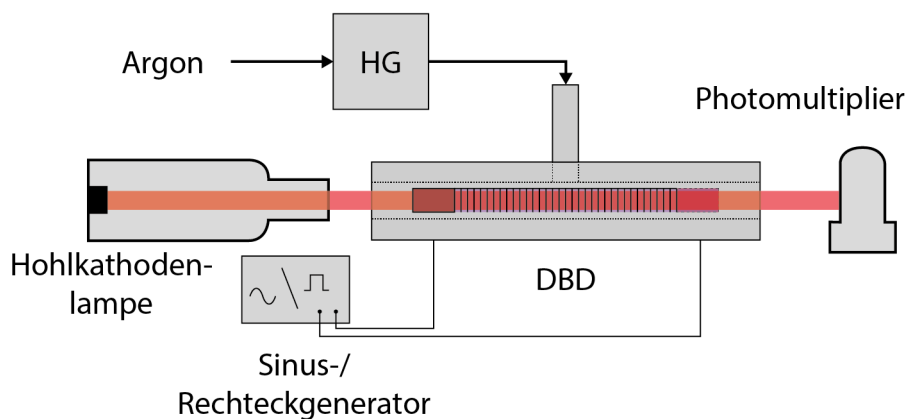


Abbildung 23: Experimenteller Aufbau zur Messung der Absorption des Plasmas in der kammförmigen planaren DBD. Der Lichtstrahl einer Hohlkathodenlampe wird durch den Entladungskanal geleitet und anschließend mit einem Photomultiplier gemessen.

Der Lichtstrahl einer Hohlkathodenlampe der Wellenlänge 193,7 nm wird durch den

Entladungskanal der planaren DBD geführt. Diese Wellenlänge entspricht dem Übergang von $5s^4P_{3/2}$ auf $4p^3^4S_{3/2}^O$ von atomarem Arsen. Die Abschwächung der Intensität des Strahles nach dem Passieren des Plasmas durch die Absorption an den Arsenatomen wird mit einem Photomultiplier gemessen. Das Plasma wird dabei mit einem Sinusgenerator gezündet, der aus einem Sinusfrequenzgenerator mit nachgeschaltetem Hochspannungstransformator (Lifetech) besteht. Der Generator ist in der Lage eine Spannung von bis zu 18 kV bei einer festen Frequenz von 28,5 kHz bereitzustellen.

Der Analyt wird mit Hilfe des in Abschnitt 2.4 beschriebenen Hydridgenerators in Form von Arsenhydrid in das Plasma eingeleitet. Die verwendete Arsen-Ausgangslösung besitzt eine Konzentration von 1000 mg/l Arsen. Zur Herstellung wurden 33 mg As_2O_3 (Lach-Ner, Tschechien) in 2,5 ml NaOH (Lach-Ner, Tschechien) gelöst und mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von 25 ml verdünnt. Die verwendete Standard-Lösung mit 500 $\mu\text{g/l}$ wurde aus der Ausgangslösung gewonnen, indem diese in 1 mol/l HCl (Merck, Deutschland) verdünnt wurde. Die für die Experimente verwendeten Lösungen unterschiedlicher Arsenkonzentrationen wurden durch Verdünnen der Standard-Lösung mit HCl erstellt.

Die reduzierende Lösung enthält 0,5 % $NaBH_4$ (Sigma Aldrich, Deutschland) gelöst in 0,4 % KOH (Lach-Ner, Tschechien) und wurde täglich neu hergestellt. Die Blindlösung besteht aus einer 1 mol/l HCl Lösung.

Für die Überführung des flüssigen Analyten in die Gasphase wird ein eigens gebauter Hydridgenerator verwendet. Der Aufbau entspricht dabei Abbildung 21. Die Lösungen werden mit einer Schlauchpumpe (Ismatec, Schweiz) in einen 3 ml Tropfenabscheider gepumpt. Zuvor wird der Flüssigkeitsstrom mit einem Argonfluss versetzt, welcher im Verlauf variiert werden kann. Argon dient dabei auch direkt als Entladungsgas. Um das Eindringen von Wassertropfen in die Entladung zu verhindern, wird ein Trockner vor die Entladung eingesetzt. Dieser besteht aus einem 100 mm langen Polypropylen-Rohr mit einem inneren Durchmesser von 15 mm, welches mit NaOH Kügelchen gefüllt ist. Die Flussrate der Analytlösung oder der Blindprobe wurden konstant auf 3,5 ml/min festgesetzt. Die Flussrate der reduzierenden Lösung beträgt 1,2 ml/min. Mit Hilfe eines 3-Wege-Ventils kann zwischen der Analytlösung und der Blindprobe gewechselt werden.

Das so erzeugte Arsenhydrid wird dabei kontinuierlich generiert und unmittelbar in die DBD eingeleitet. Durch das Spülen mit der Blindprobe wird das System nach jeder Messung gereinigt. Die Zeitspanne, in der Arsen in die Entladung eingeleitet wird, beträgt 30 s. Anschließend wird zur Blindprobe gewechselt. Die Spülzeit zwischen der Probenzufuhr beträgt mindestens 40 s, um ein Abklingen des Signals zu garantieren.

Bei Variation der Anregungsspannung ergibt sich für eine Analytkonzentration von $10 \mu\text{g/L}$ bei einem Fluss von 50 ccm Argon ein Signalverlauf, welcher in Abbildung 24 aufgetragen ist. Dabei wurde jeweils die Fläche der durch die Absorption des Lichts der Hohlkathodenlampe an den Arsenatomen entstehenden Signalreduktion auf der Ordinate angegeben. Die nachfolgenden Ergebnisse sind in [52] publiziert.

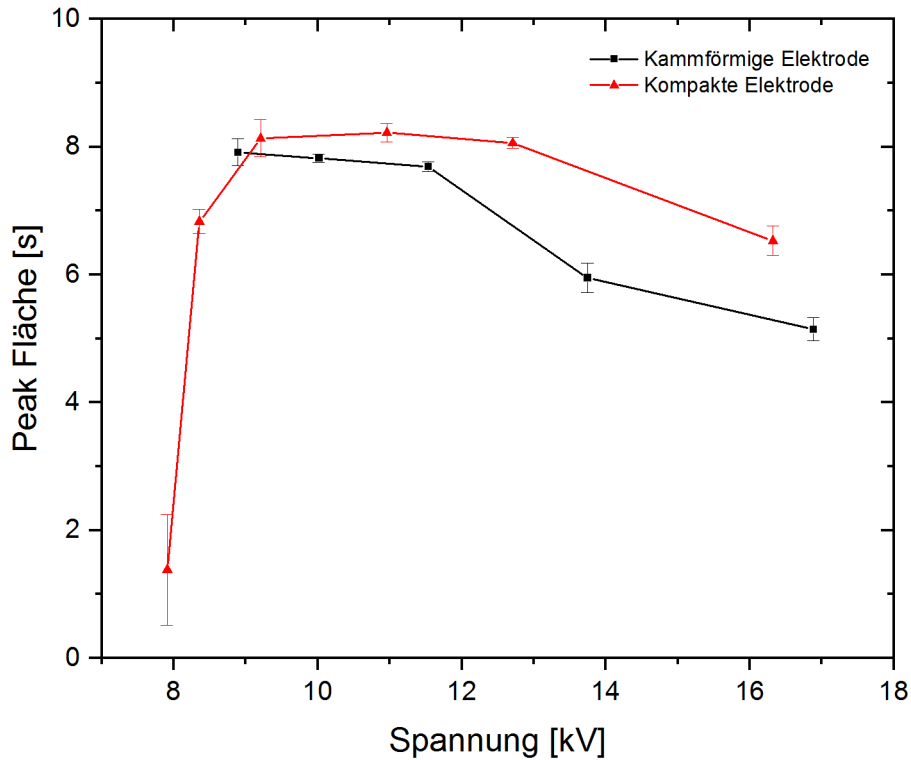


Abbildung 24: Vergleich des Absorptionssignals für Arsen bei der planaren DBD mit Kammstruktur (schwarz) und kompakter Elektrode (rot).

Beide Graphen ähneln sich im Verlauf. Unterhalb von 9 kV brennen beide Elektrodenkonfigurationen sehr schwach und unregelmäßig. Die DBD mit kammförmigen Elektroden zündet erst ab einer Spannung von 9 kV . Dies ist auf die Unregelmäßigkeiten in der Fertigung der Quarzkörper, welche von einem Glasbläser hergestellt werden, zurückzuführen.

Zwischen 9 und 12 kV zeigen beide Bauformen ein plateauförmiges Optimum des Arsen-signals. Dies lässt darauf schließen, dass bereits nahezu das gesamte in der Entladung vorhandene Arsenhydrid im Plasma dissoziiert wird.

Mit weiter ansteigender Spannung fällt das Signal für beide Bauformen ab. Die höhere Spannung erzeugt parasitäre Entladungen an der Außenseite der Elektroden. Insbesondere an Orten mit erhöhtem elektrischen Feld, wie beispielsweise an Elektrodenkanten, nehmen Anzahl und Intensität der parasitären Entladungen zu. Diese parasitären

Entladung bilden eine Senke für die eingekoppelte Leistung, wodurch der Gesamtenergieeintrag im Plasma zwischen den Elektroden sinkt. Der Signalabfall ist bei der Entladung mit kammförmigen Elektroden größer, da auch die Wahrscheinlichkeit für parasitäre Entladungen mit der steigenden Anzahl an Feldüberhöhungen durch Kantenefekte am Elektrodenkamm zunimmt.

Die Fehlerbalken in der Abbildung zeigen die Standardabweichung des Messwerts aus drei sukzessiv ausgeführten Messungen. Abweichungen des Signals von Tag zu Tag können jedoch weitaus größer ausfallen und sich teilweise bis zu mehr als 10% unterscheiden. Aus diesem Grund ist es erforderlich, dass bei der Bestimmung der Konzentration eines Stoffes in einer unbekannt Probe unmittelbar zuvor eine Kalibrationskurve mit einem Analyten bekannter Konzentration gemessen werden muss. Anhand der Kurve kann anschließend die Konzentration eines unbekanntes Stoffes extrapoliert werden.

Der Aufbau zur Messung der Absorption eignet sich hervorragend für analytische Zwecke. Für plasmaphysikalische Untersuchungen ist dieser Aufbau jedoch ungeeignet, da die eingesetzte Hohlkathodenlampe nur auf einer Wellenlänge emittiert und somit nur ein Stoff untersucht werden kann. Mit Hilfe von Emissionsmessungen lässt sich das Plasma leichter spektral charakterisieren.

3.2. Spektral aufgelöste Emission der planaren DBD

Neben der Absorptionsspektrometrie eignet sich die planare DBD mit kammförmigen Elektroden zur Messung der Emission. Es wird zunächst ein Übersichtsspektrum der Plasmaemission in reinem Entladungsgas mit einem einfachen kommerziellen Gitterspektrometer (Ocean Optics USB 4000) in reinem Entladungsgas aufgenommen. Der Hybridgenerator wird noch nicht angeschaltet. Die optische Faser wird dabei wie in Abbildung 25 dargestellt an einem Auslass des Entladungskanals platziert. Der Aufbau des Hybridgenerators wurde im Vergleich zum vorherigen Abschnitt nicht verändert.

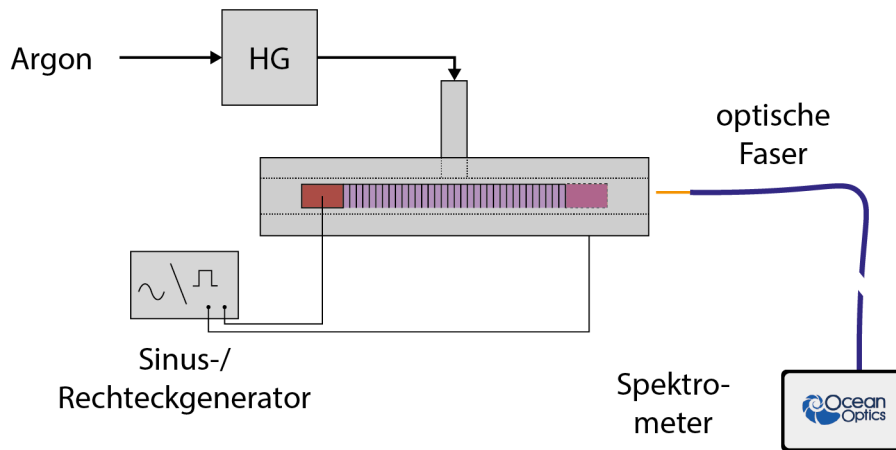


Abbildung 25: Experimentelle Anordnung für die Messung der Plasmaemission. Der Analyt wird mit dem Entladungsgas in das Plasma gespült. Dieses wird durch das Anlegen einer Spannung an die kammförmigen Elektroden erzeugt. Das vom Plasma ausgesendete Licht wird mit Hilfe einer optischen Faser mit einem kommerziellen Gitterspektrometer gemessen.

In Abbildung 26 ist ein charakteristisches Spektrum eines reinen Argonplasmas, erzeugt mit sinusförmiger Anregung bei 14,5 kV bei einer Frequenz von 25 kHz, dargestellt. Der Gasfluss beträgt dabei 100 cm. Die Faser des Spektrometers wurde analog zu Abbildung 25 parallel zum Entladungsarm an dessen Ende platziert.

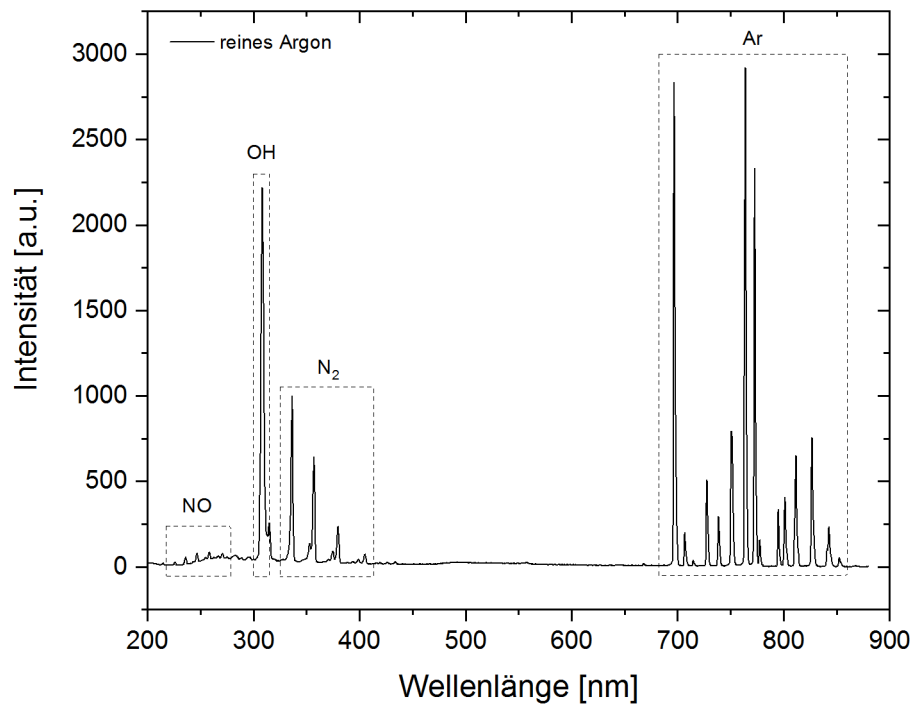


Abbildung 26: Übersichtspektrum einer planaren DBD mit kammförmigen Elektroden in Argon mit einem Fluss von 100 cm bei 14,5 kV und 25 kHz.

Es ergeben sich die charakteristischen Argonlinien im Bereich zwischen 690 und 850 nm. Darüber hinaus befinden sich im Bereich zwischen 300 und 410 nm Linien von N_2 . Diese stammen aus dem zweiten positiven System von Stickstoff. Bei 308 nm befindet sich ein hohes Signal von OH. Unterhalb von 300 nm ist eine schwache Emission von NO zu erkennen. N_2 , OH und NO stammen zum einen Teil aus der Umgebungsluft, welche von außen in den Quarzkörper hinein diffundiert sind und zum anderen Teil aus Verunreinigungen aus der Gasversorgung. So wird beispielsweise bei dem verwendeten Gas stets davon ausgegangen, dass mindestens 4 ppm Stickstoff als Verunreinigung enthalten ist. Spektren gemäß Abbildung 26 mit hoher Emission von Verunreinigungen sind charakteristisch für Atmosphärendruckplasmen an Umgebungsluft.

Zur Definition des Parameterraums und der Charakterisierung des Brennverhaltens der Entladung wird anschließend die angelegte Spannung variiert. Der Signalverlauf für verschiedene Spezies im Plasma ist dabei in Abbildung 27 abgebildet. Der Gasfluss wird dabei konstant auf 100 ccm Ar festgesetzt und die Spannung zwischen 4,1 und 19,5 kV variiert.

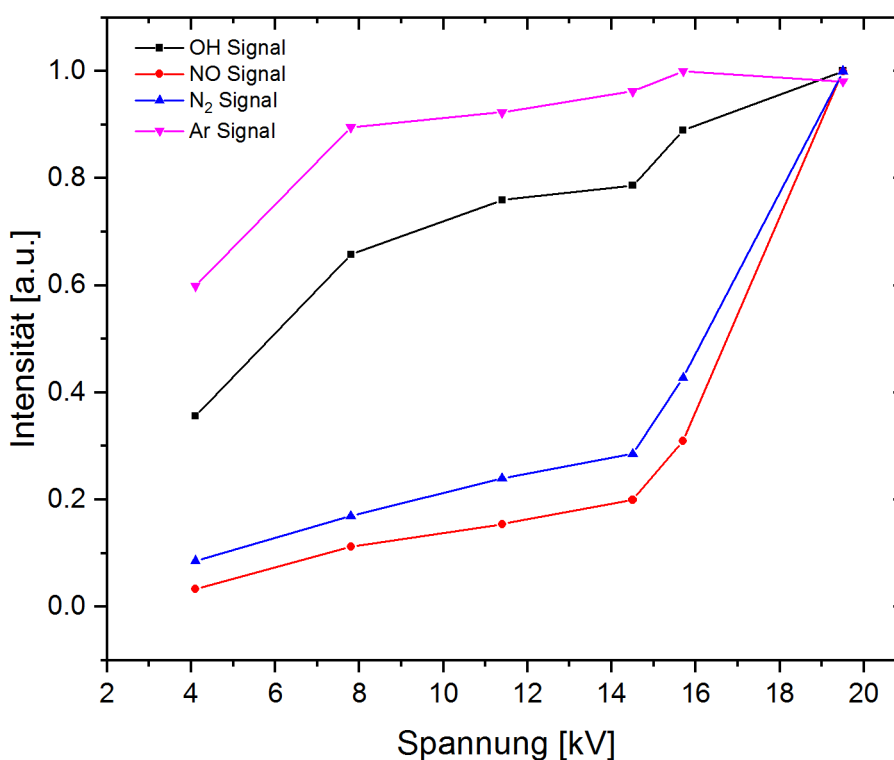


Abbildung 27: Variation der angelegten Spannung zwischen 4,1 und 19,5 kV. Dargestellt ist die auf das jeweilige Maximum normierte Signalintensität von OH, NO, N_2 und Ar.

Für die Erstellung des Graphen wurden für die jeweiligen Spannungen die Signale der einzelnen Linien extrahiert und auf ihr Maximum normiert. Dies erlaubt den Vergleich

der Anstiege der Graphen. Für OH wurde dabei die OH 308 nm, für NO die 247,1 nm, für N₂ die 337 nm und für Ar die 696,5 nm Linie verwendet.

Die Signalintensitäten sämtlicher Spezies steigen zunächst an, da bei höherer Spannung eine höhere Leistung in das Plasma eingekoppelt wird, welche in die Anregung der jeweiligen Spezies umgesetzt wird. Ab einer Spannung von 14 kV wächst jedoch die Steigung der Emission von N₂ und NO sprunghaft an. Gleichzeitig flacht der Verlauf von Argon ab. Dies lässt sich in Verbindung mit den parasitären Entladungen an den Elektrodenkanten an der Außenseite des Quarzkörpers erklären, welche ab einem Schwellwert der Spannung vermehrt zünden. Da eine wachsende Leistung in die Aufrechterhaltung der parasitären Entladungen fließt, steht im Plasma eine niedrigere Energie zur Verfügung, um weiterhin Argon anzuregen. Die Energie des angeregten Zustands der 696,5 nm Linie ist dabei mit 13,3 eV verhältnismäßig hoch. Eine mögliche Erklärung für den sprunghaften Anstieg der Emission von N₂ und NO ist die Emission der parasitären Entladungen. Da diese an der Außenseite des Quarzkörpers und somit an Umgebungsluft zünden, stammt ihre Emission vor allem von N₂ und NO. Das Licht wird an der Glaswand gestreut und gelangt in die optische Faser. Bei der Betrachtung des Plasmas von der Seite durch das Gitter ist diese Emission deutlich stärker zu beobachten.

Somit kann eine zu hohe Wahl der Betriebsspannung der DBD nachteilig für die Emissionsspektrometrie sein, da Signale auch durch parasitäre Entladungen verfälscht werden können. Gleichzeitig kann durch eine niedrige angelegte Spannung die Lebenszeit der DBD erhöht werden.

Der Fall von reinem Entladungsgas ist jedoch für die analytische Anwendung weitestgehend uninteressant. Für die Messung von Arsen wird stets der Hydridgenerator betrieben, was zu einer starken Veränderung des Spektrums aus Abbildung 26 führt. Die Emission des Plasmas bei 14,5 kV und eingeschaltetem Hydridgenerator ist in Abbildung 28 dargestellt.

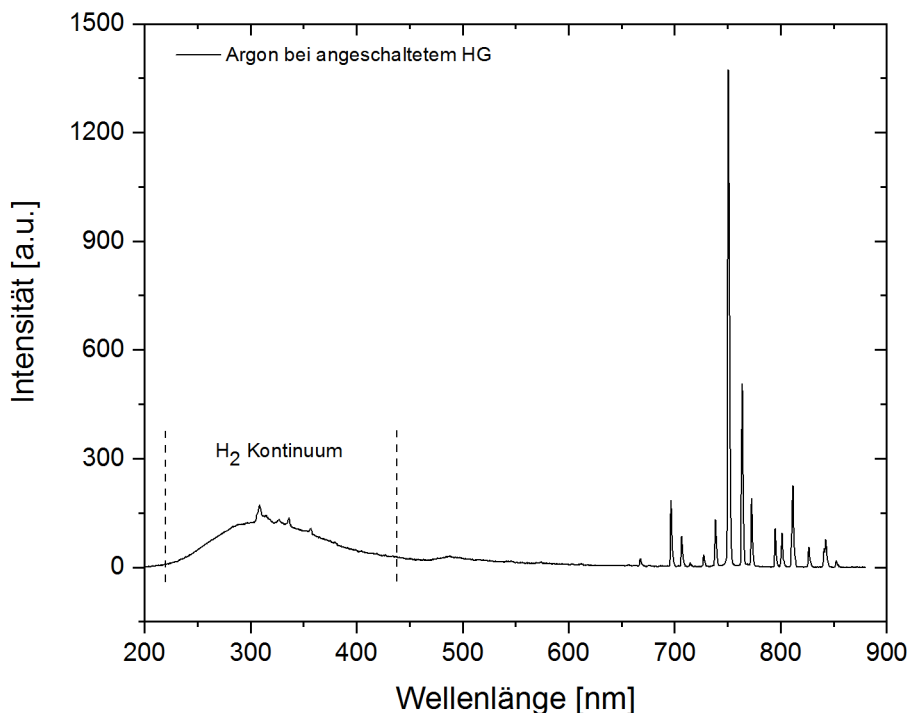


Abbildung 28: Das Übersichtsspektrum der planaren DBD mit kammförmigen Elektroden bei angeschaltetem Hydridgenerator bei gleicher Integrationszeit zeigt eine deutlich niedrigere Intensität, als das Plasma in reinem Argon (siehe Abbildung 26). Im Bereich zwischen 200 und 450 nm befindet sich ein Kontinuum, verursacht durch Emission von Wasserstoff.

Der deutlichste Unterschied zu einer Entladung in reinem Argon ist, dass sich die Emissionsintensität der Argonlinien halbiert hat. Dies ist auch mit bloßem Auge an der Farbänderung des Plasmas erkennbar. Gleichzeitig bildet sich im Bereich zwischen 200 und 450 nm ein breites Kontinuum. Dieses wird, wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, der Emission bei der Dissoziation von H_2 zugeordnet. Das so gemessene Wasserstoffsignal entsteht dabei als Nebenprodukt im Hydridgenerator mit einem Fluss von 15 cm. Dieser Wert wurde aus den stöchiometrischen Verhältnissen der Reaktionsgleichung abgeschätzt. Im Vergleich zu dem Spektrum in Abbildung 26 sind die N_2 - und OH-Linien sehr schwach. Das NO-Signal verschwindet vollkommen. Dies lässt darauf schließen, dass Wasserstoff ein sehr effektiver Quencher für das Plasma ist. Da das Wasserstoffmolekül analog zu Stickstoff Rotations- und Vibrationszustände besitzt, geben im Feld beschleunigte Elektronen sehr effektiv ihre kinetische Energie an die Wasserstoffmoleküle ab.

Zur Untersuchung des Einflusses von Wasserstoff auf die Entladung wird direkt Wasserstoff aus einer Gasflasche dem Entladungsgas zugesetzt. Der Hydridgenerator wird dabei aus dem experimentellen Aufbau entfernt.

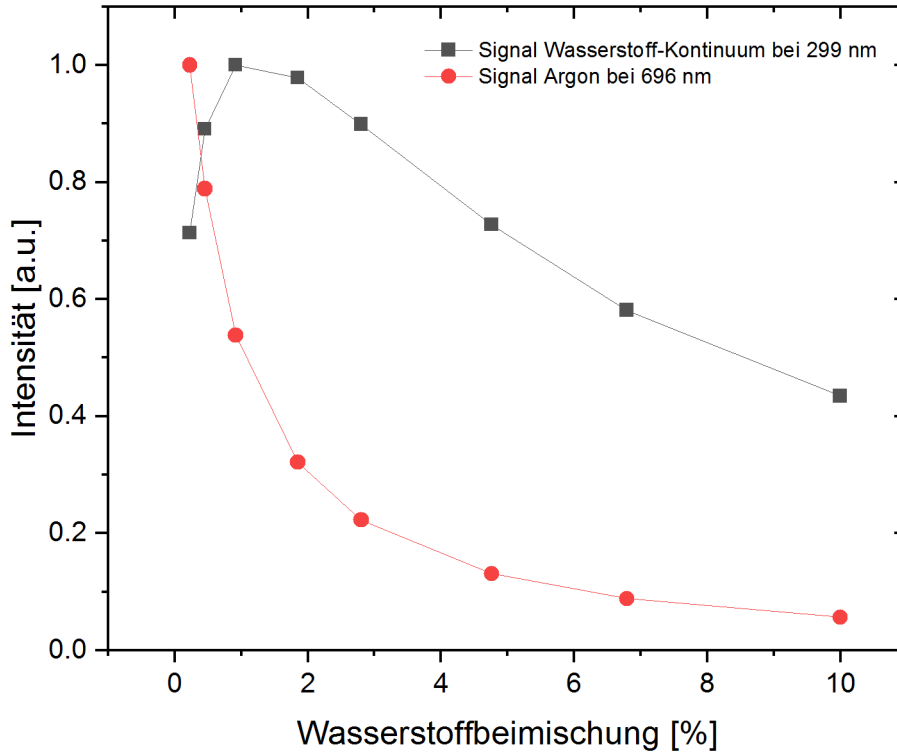
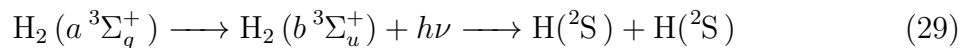
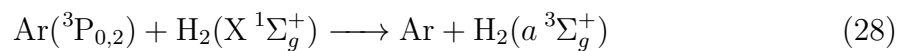


Abbildung 29: Bei Änderung der Wasserstoffbeimischung steigt zunächst das Signal des Wasserstoff-Kontinuums an und fällt anschließend ab. Das Emissionssignal der Argon-Linie fällt kontinuierlich. Der Gesamtfluss wird dabei konstant auf 100 ccm gehalten und die Spannung beträgt 17,5 kV. Die Intensität ist normiert auf das jeweilige Maximum.

Das Signal des Wasserstoff Kontinuums in Abbildung 29 ist durch die Signalthöhe bei 299 nm definiert. Für die Signalthöhe von Argon wurde repräsentativ die Argon 696,5 nm Linie ausgewählt. Wie bereits in der vorhergehenden Diskussion vermutet, fällt das Argonsignal mit steigender Konzentration der Wasserstoffbeimischung. Das Signal des Kontinuums steigt jedoch zunächst bis zu einer Beimischung von 1 % und fällt anschließend, bis bei 10 % nur noch die Hälfte des Maximalsignals herrscht.

Zur Erklärung müssen Verlust und Erzeugungskanäle in Beziehung gesetzt werden. Ein wichtiger Aspekt ist das Quenching der Argon Metastabilen, welche durch Penning Stöße auch zur Erhaltung des Plasmas beitragen. Für den Stoß von Wasserstoffmolekülen mit Argon Metastabilen gilt [53]:



Die Energieschemata des Wasserstoff-Moleküls und der relevanten Argon metastabilen Zustände sind in Abbildung 30 dargestellt.

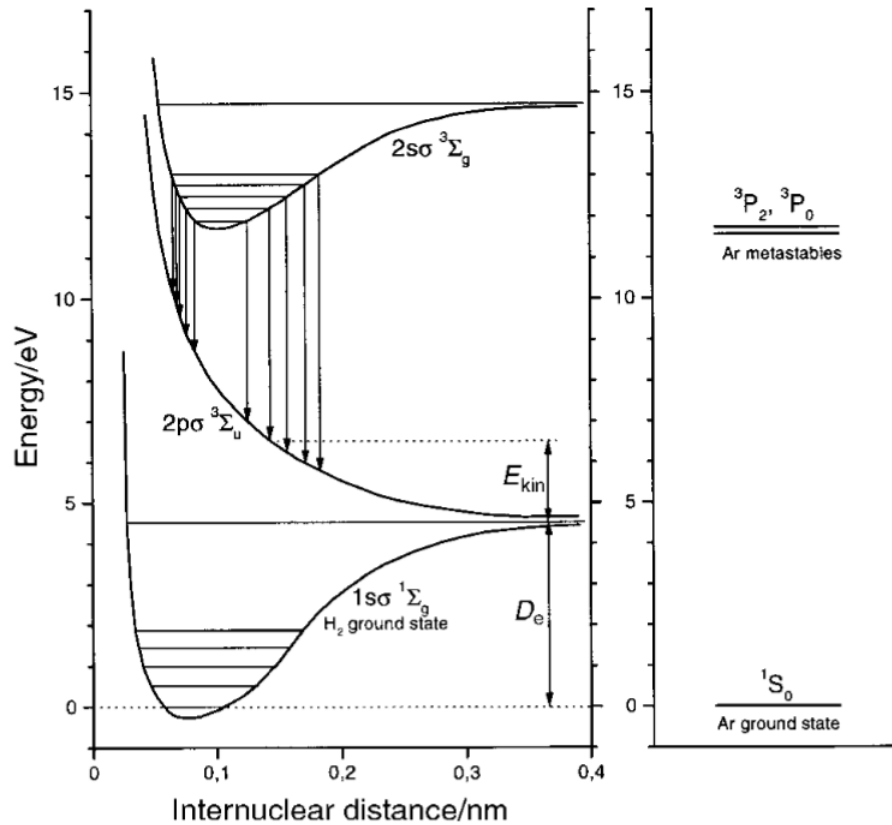


Abbildung 30: Energieschemata des Wasserstoff-Moleküls und der relevanten Argon metastabilen Zustände. Durch den Stoß von Argon Metastabilen mit dem Wasserstoff Molekül entstehen zwei Wasserstoff-Radiale mit einer kinetischen Energie E_{kin} . D_e entspricht der Dissoziationsenergie. Abbildung entnommen aus [54].

Bei Erhöhung der Wasserstoffkonzentration läuft Reaktion 28 verstärkt ab. Dadurch steigt das Emissionssignal des Wasserstoff-Kontinuums im Bereich unterhalb von 1 % Wasserstoffbeimischung. Gleichzeitig wird der metastabile Zustand $\text{Ar}(^3\text{P}_{0,2})$ entvölkert. Ein Argonplasma wird vornehmlich über Direktionisierung von Argonatomen durch Elektronenstoß, aber auch schrittweise Ionisierung über Argon Metastabile aufrechterhalten. Bei höherer Konzentration von Wasserstoff werden die metastabilen Argonzustände effektiv entvölkert, wodurch auch weniger Argonionen entstehen. Das führt zu einem schwächeren Plasma. Dadurch sinkt sowohl die Emission der Argonlinien als auch die Dissoziationseffizienz für Wasserstoff. In direkter Folge fällt auch die Signalintensität des Wasserstoff-Kontinuums.

Gleichzeitig führt die hohe Konzentration von Wasserstoff zum Quenchen der Elektronen. Dadurch können weniger Elektronen hinreichend schnell beschleunigt werden, um Spezies mit höheren Energieniveaus anzuregen. Die Hinzugabe von Wasserstoff hemmt somit mehrere Prozesse, die zur Erhaltung des Argonplasmas erforderlich sind.

Es ist hierbei zu bemerken, dass die erreichte Wasserstoffbeimischung von 10 % in Abbildung 29 deutlich kleiner ist, als die reell erreichte Beimischung in den analytischen Absorptions- und Emissionsmessungen. In vorbereitenden Messungen wurde jedoch das Hydridgenerationssystem auf die maximale Signalausbeute von Arsen in Absorptionsspektrometrie kalibriert, da diese Messungen die Standardmethode für die verwendeten Plasmen darstellen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wird diese Konzentration für die optischen Emissionsmessungen zunächst nicht verändert.

Da nun der Einfluss von Wasserstoff als 'Hauptverunreinigung' auf das Spektrum der verwendeten DBD untersucht wurde, kann nun der Analyt selbst untersucht werden. Zunächst wird ein Übersichtsspektrum gemäß Abbildung 31 aufgenommen. Dazu wurde das 3-Wege-Ventil (vgl. Abbildung 21) der Probenzufuhr von der Blindprobe auf die Arsenlösung umgeschaltet. Das Signal der Blindprobe entspricht dabei dem Signal des eingeschalteten Hydridgenerators in Abbildung 28. Die Konzentration des Arsensignals beträgt 1 ppm und die Spannung 14,5 kV. Es ist anzumerken, dass aus Gründen verbesserter Darstellung in Abbildung 31 die maximale Signalintensität der Argon 750 nm Linie beschnitten wurde. Die ursprüngliche Höhe beträgt 3432 Counts.

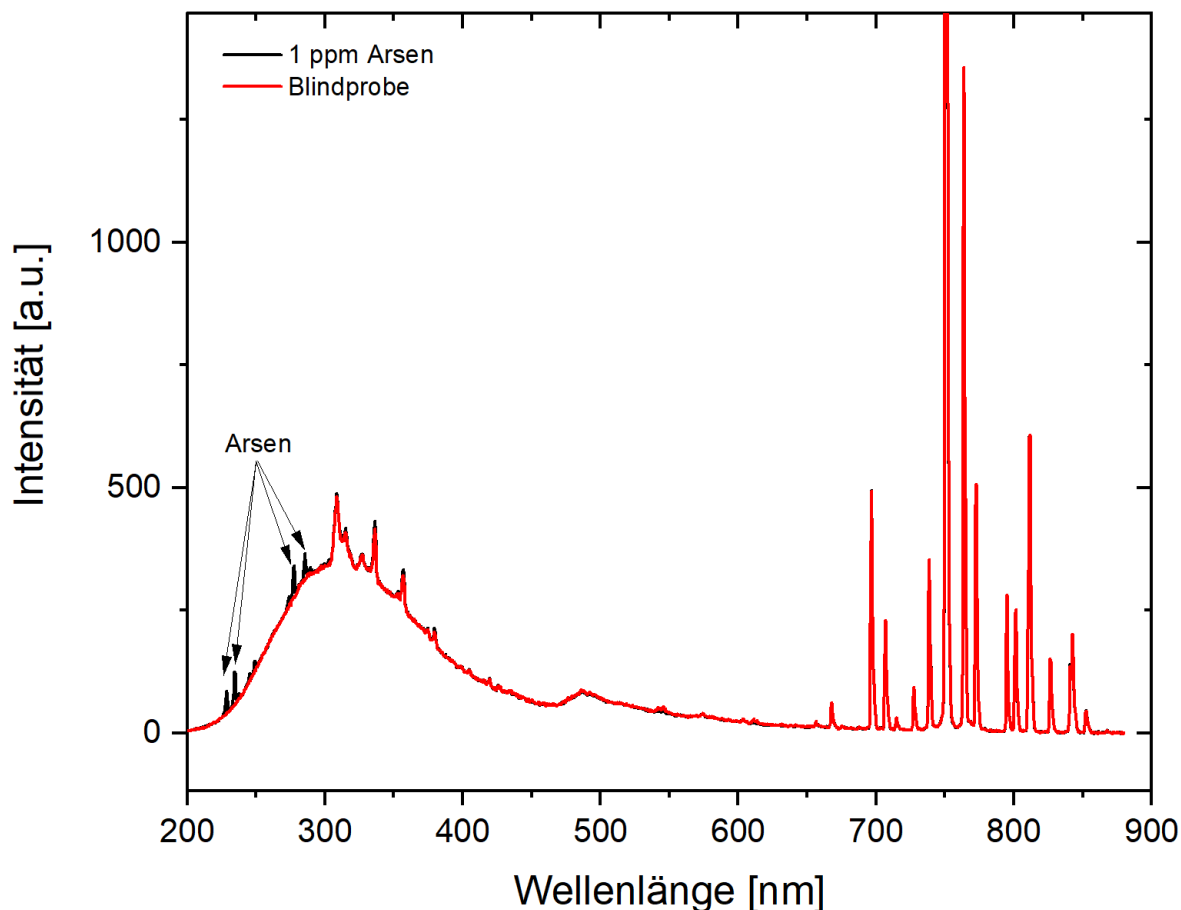


Abbildung 31: Wird dem System Arsen zugesetzt, erscheinen im unteren Wellenlängenbereich zwischen 200 und 300 nm Arsenlinien. Die Zuordnung der Linien ist in Tabelle 1 verzeichnet. Die Arsen-Konzentration beträgt 1 ppm und angelegte Spannung 14,5 kV. Zur Verbesserung der Übersicht wurde die Intensität der Ar 750 nm Linie beschnitten.

Abbildung 31 zeigt in rot das schon bekannte Spektrum der Blindprobe mit dem hohen Wasserstoff-Kontinuum. Wird dem System Arsen zugesetzt, so erscheinen Linien im Bereich zwischen 200 und 300 nm (schwarz). Diese können gemäß Tabelle 1 eindeutig atomarem Arsen zugeordnet werden und befinden sich auf dem Wasserstoff-Kontinuum. Trotz recht hoch gewählter Konzentration von 1 ppm ist das Signal sehr niedrig. Aus diesem Grund lohnt sich die Erstellung einer Kalibrationskurve kaum, da der Wertebereich bei einer Variation der Konzentration nicht für eine repräsentative Messung ausreichen würde.

Wellenlänge [nm]	Oberer Zustand	Unterer Zustand	Oszillatorstärke
189,042	$5s^4P_{5/2}$	$4p^3^4S_{3/2}^O$	2,14E-1
193,759	$5s^4P_{3/2}$	$4p^3^4S_{3/2}^O$	1,23E-1
228,812	$5s^2P_{3/2}$	$4p^3^2D_{5/2}^O$	1,5E-1
234,984	$5s^2P_{1/2}$	$4p^3^2D_{3/2}^O$	5,8E-2
245,653	$5s^4P_{3/2}$	$4p^3^2D_{5/2}^O$	4,3E-3
274,5	$5s^2P_{3/2}$	$4p^3^2P_{1/2}^O$	5,9E-2
278,022	$5s^2P_{3/2}$	$4p^3^2P_{3/2}^O$	9,0E-2
286,044	$5s^2P_{1/2}$	$4p^3^2P_{1/2}^O$	6,8E-2
289,871	$5s^2P_{1/2}$	$4p^3^2P_{1/2}^O$	6,2E-3

Tabelle 1: Aufgeführt sind ausgewählte Linien des Arsenatoms mit der Bezeichnung der Zustände und Oszillatorstärken. Die in Abbildung 31 gekennzeichneten Linien sind dick markiert.

In Abschnitt 3.1 wurde beschrieben, dass in Absorptionsmessungen die Signalintensität von Arsen durch die Erhöhung der angelegten Spannung bis zu einem Plateau verbessert werden kann. Für die Emission ergibt sich bei Variation der Spannung der Graph in Abbildung 32. Dabei wird die Spannung von 8 auf 20 kV erhöht und die Emission der Ar 696,5 nm und der As 234,98 nm Linie gemessen.

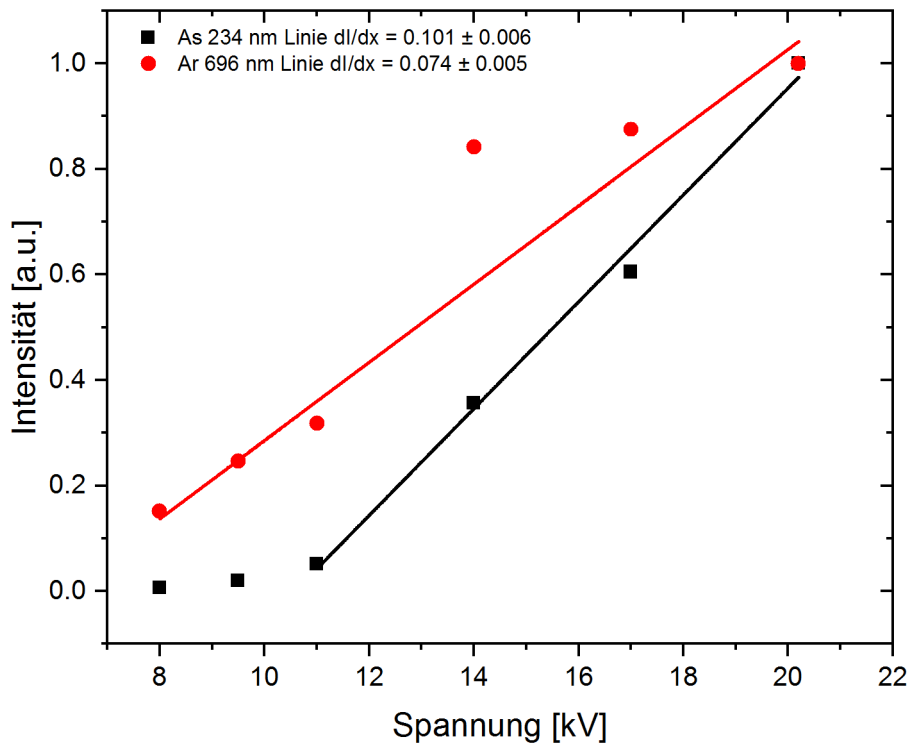


Abbildung 32: Analog zu den Messungen in Absorption steigt das Arsignal (schwarz) bei steigender angelegter Spannung. Das Argonsignal (rot) steigt ebenfalls, jedoch zunächst mit einem größeren Anstieg. Das Arsignal wurde aus der Intensität der 234,98 nm und das Argonsignal aus der Intensität der 696 nm Linie bestimmt.

Die Intensität der Argonlinie wächst bei Vernachlässigung des Messwertes bei 14 kV nahezu linear mit einem Anstieg von $0,074 \text{ kV}^{-1}$. Das Arsignal wächst jedoch bis 11 kV zunächst schwach und mit höheren Spannungen mit größerem Anstieg von $0,101 \text{ kV}^{-1}$. Im niedrigen Spannungsbereich zündet das Plasma sehr unregelmäßig und schwach. Somit ist auch die Atomisierungs- und Anregungseffizienz gering.

Darüber hinaus wird bei einer niedrigen Energiedichte im Plasma der Analyt bevorzugt an der Wand deponiert. Grund dafür ist eine Verschiebung des Gleichgewichtes aus Deposition und Abtragung. So ist der Energieeintrag auf das Wandmaterial bei geringer Plasmaenergie klein und es bildet sich eine Schicht aus deponiertem Analyt. Dieser Zusammenhang wird im weiteren Verlauf der Arbeit genauer untersucht. Ab einer bestimmten Spannung verschiebt sich das Gleichgewicht und der Analyt kann effektiv von der Wand entfernt werden. Dadurch wächst das Signal stärker, da dieser zuvor verlorene Analytanteil nun auch im Plasma angeregt werden kann. Für eine Anwendung und somit für ein hohes Analytsignal ist eine hohe Spannung von Vorteil. Jedoch reduziert eine hohe Betriebsspannung auch die Lebensdauer der Plasmaquelle. Insbesondere die planaren DBDs mit kammförmiger Elektrodenstruktur werden durch die Felderhöhungen an den Elektrodenkanten sehr stark beansprucht.

Zusammenfassend lässt sich aus diesen Parametervariationen der spektral aufgelösten Emissionsspektroskopie feststellen, dass der eingesetzte Hydridentgenerator das Plasma stark beeinflusst. Der durch den Hydridentgenerator freigesetzte Wasserstoff führt zu einem signifikantem Quenching des Plasmas, zu erkennen an der starken Abnahme der Signalintensität von Argon und erzeugt eine Kontinuumsstrahlung im niedrigen Wellenlängenbereich. Das Arsenignal überlappt mit dem Kontinuum und ist sehr klein und dadurch nicht für eine analytische Kalibrationsmessung geeignet. Eine Erhöhung der angelegten Spannung führt einerseits zu einer Verbesserung des Signals, andererseits jedoch zur Zerstörung der Plasmaquelle.

In den bisher durchgeführten Untersuchungen wurde das Plasma jeweils durch eine sinusförmige Spannung angeregt. Zur Erzeugung eines hinreichend hohen Signals war es dabei erforderlich, dass eine hohe Spannung an die Elektroden angelegt wurde. Eine weitere vielversprechende Form der Anregung ist die Leistungseinkopplung mit einem rechteckförmigen Signal.

Dazu wird ein am ISAS entwickelter Rechteckgenerator genutzt. Eine Besonderheit dieses Generators ist der hohe Anstieg der Spannungsflanke auf die maximale Ausgangsspannung von 3,5 kV innerhalb von 50 ns. Diese Spannung reicht zwar aus, um die planaren DBDs zu zünden, jedoch verbleibt ein enger Parameterraum zur Untersuchung spannungsabhängiger Prozesse. Aus diesem Grund werden zwei Rechteckgeneratoren unter Addition der Amplitude zusammengeschaltet und es ergibt sich eine maximalen Ausgangsspannung von 7 kV. Diese Verschaltung wird im Verlauf lediglich Rechteckgenerator betitelt. Die Vorteile des Rechteckgenerators im Hinblick auf die zeitliche Stabilität des Plasmas werden im Verlauf der Arbeit untersucht.

Zum Vergleich der Signalhöhe des Sinusgenerators und des Rechteckgenerators wurden beide jeweils abwechselnd an den schon bestehenden Aufbau angeschlossen. Die verwendete DBD ist dabei baugleich zu der im Voraus benutzten DBD. Der Argon Fluss beträgt 50 ccm und die Konzentration der verwendeten Arsenprobe analog zu den zuvor durchgeführten Experimenten 1 ppm.

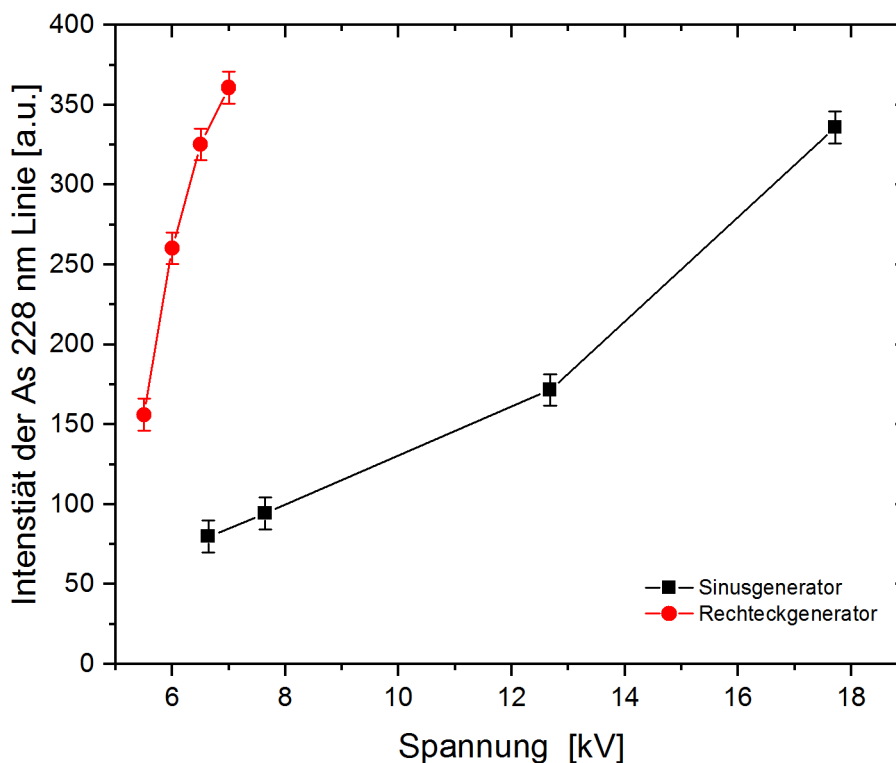


Abbildung 33: Abgebildet ist die Intensität der As 228,8 nm Linie in Abhängigkeit der Spannung für den Sinus- und den Rechteckgenerator. Für beide Generatoren steigt die Emissionsintensität der Arsen 228,8 nm Linie mit wachsender Spannung.

Für den Sinusgenerator ergibt sich ein Intensitätsverlauf abhängig zur angelegten Spannung analog zu Abbildung 32. Die Intensität der Arsen 228,8 nm Linie angeregt durch die Rechteckspannung steigt deutlich stärker an, als bei der Anregung durch die Sinusspannung. Darüber hinaus lässt sich das Plasma bei einer niedrigen Spannung von 5,5 kV betreiben. Die niedrigste Betriebsspannung des Sinusgenerators beträgt zum Vergleich 6,5 kV. Der deutlichste Unterschied zwischen beiden Anregungsformen ist jedoch, dass mit dem Rechteckgenerator eine vergleichbare hohe Signalintensität mit nur einem Drittel der angelegten Spannung erreicht werden kann. Dies lässt auf eine deutlich effizientere Leistungseinkopplung in das Plasma schließen.

Unterschiede zwischen beiden Generatoren sind bereits mit bloßem Auge erkennbar. So bilden sich mit dem Rechteckgenerator keine parasitären Entladungen auf den Außenseiten der Elektroden. Dies könnte einerseits auf die niedrigere Spannung zurückzuführen sein, jedoch ändert sich auch das Erscheinungsbild des Plasmas im Vergleich zur sinusförmigen Anregung. Durch den Rechteckgenerator kontrahiert das Plasma in einen schmalen hellen Kanal, welcher bei der Anregung durch den Sinusgenerator deutlich breiter und dunkler erscheint.

Auch mit Absorptionsspektrometrie sind deutliche Unterschiede zwischen beiden Generatoren erkennbar. Um dies zu untersuchen wurden am Aufbau Absorptionsmessungen mit beiden Generatoren analog zu Abbildung 24 durchgeführt. Bei Variation der Spannung ergibt sich für das Arsenignal ein Verlauf gemäß Abbildung 34. Der Argonfluss beträgt dabei 50 ccm.

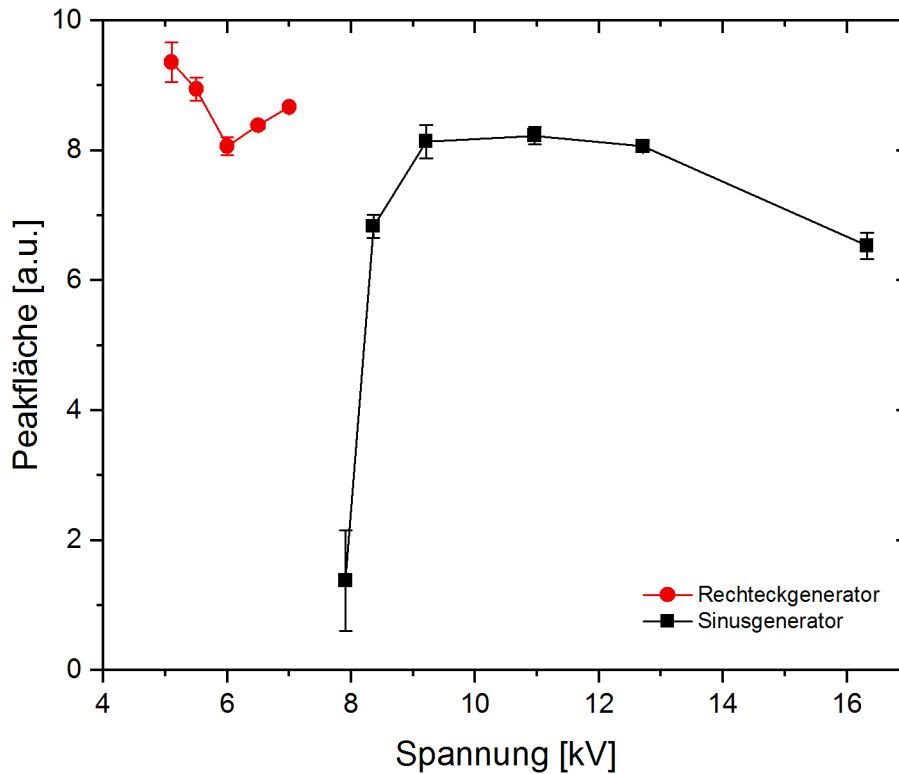


Abbildung 34: Das Absorptionssignal der 228,8 nm Linie mit dem Sinusgenerator (schwarz) wurde erneut analog zu Abbildung 24 aufgenommen. Die Intensität des Arsenignals im Plasma angeregt durch den Rechteckgenerator (rot) ist dabei höher bei deutlich kleinerer Spannung. Der Argonfluss beträgt 50 ccm.

Die Spannungsabhängigkeit des Arsenignals im Plasma, angeregt durch den Sinusgenerator, wurde bereits in Abbildung 24 diskutiert. Für den Rechteckgenerator ergibt sich das höchste Analytsignal in Absorption bei der niedrigsten Spannung. Bei Erhöhung der Spannung fällt das Signal zunächst bis zu einem Minimum bei 6 kV ab und steigt anschließend wieder an. Das Signal bei niedrigen Spannungen besitzt jedoch auch die größte Ungenauigkeit, wie an den Fehlerbalken zu erkennen ist. Zur Erklärung dieses Verhaltens wird zunächst die Form des Plasmas betrachtet. Bei niedrigen Spannungen zündet das Plasma in wenigen einzelnen Filamenten im Bereich des Gasinlasses. Bei Erhöhung der Spannung bildet sich eine größere Zahl von Filamenten bis sprunghaft ein homogen erscheinendes Plasma zündet. Somit wird bei niedrigeren Spannungen nahezu die gesamte Leistung des Plasmas durch wenige einzelne Filamen-

te geleitet. Durch den hohen Energieeintrag ergibt sich eine hohe Atomisierungsrate im Bereich des Gaseinlasses und damit verbunden ein hohes Absorptionssignal. Mit wachsender Spannung verteilen sich die Filamente über die Fläche der Elektrode und der Energieeintrag pro Filament sinkt. Dadurch sinkt auch die Atomisierungsrate pro Filament. Die Orte der Zündung der Filamente sind dabei keineswegs konstant sondern statistisch verteilt. Dies führt dazu, dass Analytatomen, die nach einem Atomisierungsprozess an den Wänden deponiert wurden, erst nach mehreren Entladungszyklen wieder entfernt werden können. Dadurch steigt der Verlust an Analytatomen und das Signal fällt. Ab einer Spannung von 6 kV wechselt das Plasma in einen homogeneren Modus, wodurch die Filamente kontinuierlich an definierten Orten zünden. In Folge dessen kann der Analyt effektiver von der Wand abgelöst werden und das Absorptionssignal steigt. Für analytische Untersuchungen wurde demnach die jeweils höchste Spannung für den Rechteckgenerator verwendet, da das Plasma gemessen an den Fehlerbalken des Arsensignals dort am stabilsten ist und gleichzeitig ein hohes Signal erreicht wird.

In Emission gemäß Abbildung 33 wurde für niedrige Spannungen jedoch das kleinste Signal gemessen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Analyt für die Emissionsmessungen nicht nur atomisiert sondern auch angeregt werden muss. Bei der Bestimmung einer Signalthöhe ist somit auch der Ort der Anregung entscheidend. Dieser ist bei niedrigen Spannungen in der Nähe des Gaseinlasses und somit weiter entfernt von der optischen Faser. Bei Erhöhung der Spannung zünden statistisch auch eine größere Zahl von Filamenten nahe der optischen Faser und das Signal steigt in Verbindung mit einer erhöhten Atomisierungsrate durch die höhere Energiedichte.

Die Erklärungen bis zu diesem Punkt sind lediglich qualitativ. Es konnten zwar erste Eindrücke der fundamental ablaufenden Prozesse im Plasma erlangt werden, jedoch liefern die bisher verwendeten Methoden an dieser Stelle keine weiteren Möglichkeiten das Plasma näher zu untersuchen. Da das Plasma dielektrisch behinderter Entladungen jedoch aufgrund seines gepulsten Charakters eine starke Zeitabhängigkeit aufweist, können durch eine zusätzliche Zeitauflösung Einblicke in das Brennverhalten des Plasmas erlangt werden.

4. Zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie an der planaren DBD mit Arsen

4.1. Aufbau und Funktionsweise

Der experimentelle Aufbau wird für die zeitlich und räumlich aufgelöste Emissionsspektroskopie angepasst und gemäß Abbildung 35 aufgebaut. Kern des Aufbaus ist ein

am ISAS gefertigter Gitterspektrograph, der in Czerny-Turner-Bauweise konstruiert ist. Der schmale Eintrittsspalt limitiert jedoch die räumliche Ausdehnung der Abbildungsebene des Spektrographen. Durch das Entfernen des Eintrittsspalts konnte die Abbildungsebene deutlich vergrößert werden. Limitierender Faktor ist dabei lediglich der Durchmesser der Fokusspiegel im Spektrographen selbst, da dieser die Abbildung beschneidet. Der Austrittsspalt wurde zu Gunsten einer iCCD-Kamera (Andor iStar DH 720 18F-03) entfernt. Diese besitzt eine Zeitauflösung gegeben durch die Gatebreite von 3 ns.

Das abzubildende Objekt wird in der Fokusebene des Spektrographen platziert. Diese Ebene ist typischerweise die Spaltebene, definiert durch die Krümmung der Spiegel. Im Fall des gewählten Spektrographen befand sich der Spalt ursprünglich in einem Flansch 10 cm außerhalb des Gehäuses. Durch das Entfernen des Flansches kann die DBD in die ursprüngliche Spaltebene montiert werden. Es wird dabei bewusst auf eine Abbildung mit einer Linse verzichtet, da der Verlust an Lichtintensität bei weiterer Entfernung von dem Spektrographen hoch ist und lichtschwache Phänomene nicht mehr abgebildet werden können. Durch den beschriebenen Aufbau wird eine 1:1 Abbildung der Entladung auf dem CCD-Chip der Kamera erzeugt. Dabei wird der Aufbau in 0. Ordnung justiert. Anschließend wird mit einem Justierlaser die Ausrichtung der optischen Komponenten angepasst.

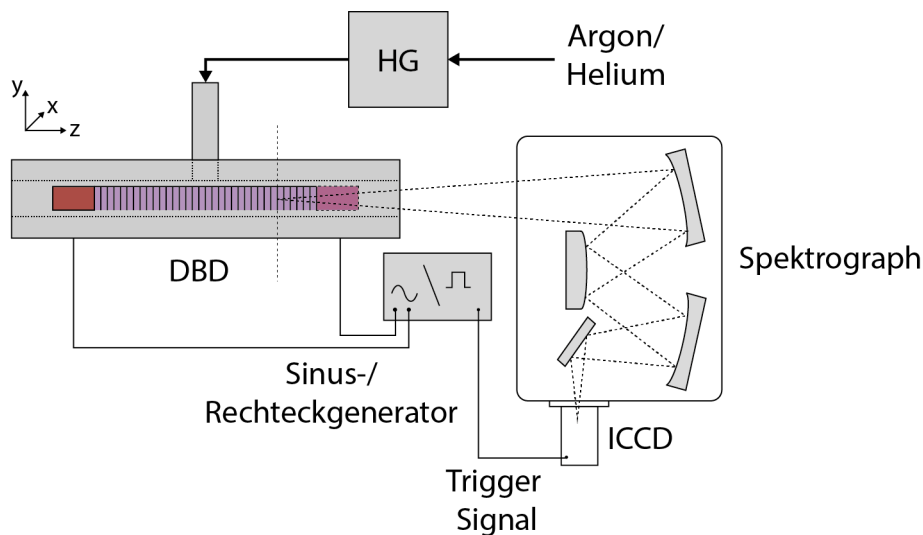


Abbildung 35: Experimenteller Aufbau zur Messung der zeitlich und räumlich aufgelösten Emission der planaren Entladung. Das vom Plasma emittierte Licht wird durch einen Spektrographen mit einer ICCD-Kamera gemessen. Der Generator liefert den Trigger für den Start der Messung.

Das auf dem CCD-Chip der Kamera erzeugte Bild von der Entladung ist dabei keineswegs trivial. Die vertikale Achse enthält räumliche Informationen, wobei die horizontale

Achse sowohl räumliche, als auch spektrale Information beinhaltet. Dies ist in Abbildung 36 schematisch illustriert. Die räumliche Auflösung des Bildes ist demnach eine Faltung aus der jeweiligen Breite der Spektrallinie und der Ausdehnung des Bildes in der Spaltebene.

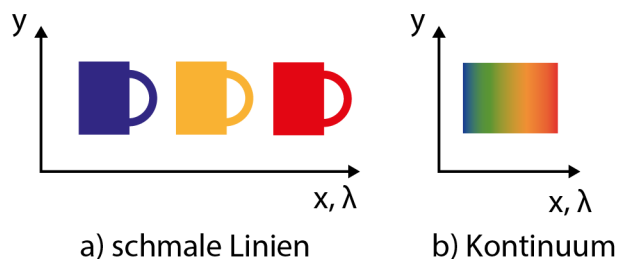


Abbildung 36: Illustration der Abbildung auf dem CCD-Chip der Kamera. Die Abszisse entspricht einer Faltung aus räumlicher und spektraler Information. Für eine scharfe Linie kann a) eine monochromatische scharfe Abbildung erzeugt werden. Im Fall b) eines Kontinuums geht jedoch die räumliche Information in Abszissenrichtung verloren.

In Abbildung 36 sind dabei beide Extremfälle dargestellt. Für eine schmale Linie ergibt sich ein hinreichend scharfes monochromatisches Bild des Objekts, hier beispielhaft als Tasse dargestellt. Im Falle eines Kontinuums besteht jedoch durch die Überlagerung der Einzelobjekte keine räumliche Auflösung mehr und der Henkel der Tasse ist nicht mehr zu erkennen. Gleichzeitig muss bei der Betrachtung scharfer Linien darauf geachtet werden, dass der Abstand benachbarter Linien groß genug ist, sodass sich die jeweiligen Abbildungen nicht überlagern. Diese Effekte spielen bei der Interpretation der folgenden Abbildungen eine wichtige Rolle.

Neben der räumlichen Auflösung verfügt die iCCD-Kamera auch über eine hervorragende zeitliche Auflösung von 3 ns. Diese ist dabei gegeben durch die Gatebreite. Die Methode, mit der das Emissionsverhalten der Entladung untersucht wird, ist die phasenaufgelöste Spektroskopie (vgl. Abschnitt 2.2.6). Dazu wird das Triggersignal des verwendeten Rechteckgenerators genutzt, um den Start der Kameramessung zu definieren. Dabei wird stets auf die steigende Flanke der Spannung getriggert. Bei geeigneter Wahl der Beobachtungszeit der Kamera ist es somit möglich, Licht über eine Vielzahl von Perioden zu sammeln, da das Plasma periodisch mit einer Frequenz von 28,5 kHz angeregt wird. Dadurch zeigt sich auch ein Vorteil des Rechteckgenerators gegenüber dem Sinusgenerator, da durch die steile Flanke der Spannung der Zündzeitpunkt der Entladung sehr genau definiert ist. Im Falle des Sinusgenerators zündet die Entladung zum Zeitpunkt des größten Anstiegs der Spannung, der bei einer Sinuskurve eine

Zeitunschärfe aufweisen kann. Dadurch jittert das Signal und verschmiert das erzeugte Bild durch Akkumulation über eine große Anzahl von Perioden.

Mit Hilfe eines Delay-Generators im Kopf der iCCD-Kamera kann der Zeitpunkt für die Öffnung des Gates zeitlich verschoben werden. Dies ermöglicht ein Abrastern des Entladungszyklusses. Die Schrittweite des Delays wird in sämtlichen Messungen der vorliegenden Arbeit der Gatebreite gleichgesetzt.

4.2. Zeitlich aufgelöste Messungen in Argon

Durch das Verschieben des Gates entsteht eine Serie von Bildern, die die Emission der Entladung zu unterschiedlichen Zeitpunkten spektral aufgelöst abbildet. Analog zu den zuvor durchgeführten Messungen wird zunächst der Ausgang des Entladungskanals betrachtet. Für reines Argon ergibt sich eine Bilderserie gemäß Abbildung 37 mit einer Gatebreite von 5 ns. Die Kamera triggert zu dem Zeitpunkt, an dem auf der linken Elektrode (in Abbildung 37 durch ein + gekennzeichnet) die positive Flanke der Anregungsspannung anliegt. Der Spektrograph ist auf die Ar 696,5 nm Linie eingestellt, die Spannung beträgt 7 kV und der Argon-Fluss 50 ccm.

Die Argon 696,5 nm Linie wurde zur Charakterisierung des Plasmas ausgewählt, da Argon den größten Bestandteil des Entladungsgases darstellt. Darüber hinaus ist aus vorhergehenden Messungen bekannt, dass die Argonemission zeitlich zuerst eintritt, gefolgt von der Emission weiterer Spezies. Die nachfolgenden Ergebnisse sind in [55] publiziert.

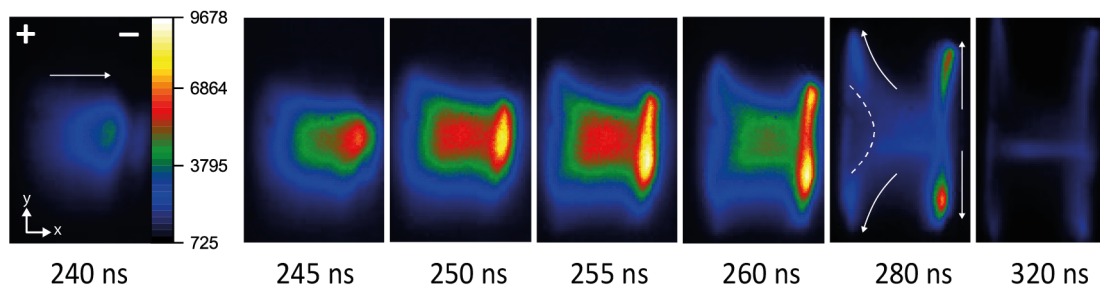


Abbildung 37: Bildserie der Emissionsdynamik der Argon 696,5 nm Linie in der planaren DBD mit kammförmiger Elektrodenkonfiguration in reinem Argon bei einer Rechteckspannung von 7 kV. Eine Emissionswelle breitet sich von der positiven zur negativen Elektrode aus. Nach dem Erreichen der negativen Elektrode bilden sich kontrahierte Emissionsinseln aus, die auf der Oberseite des Glases propagieren.

Die erste detektierbare Emission befindet sich an der positiven Elektrode zu einem Zeitpunkt von 230 ns nach dem Spannungsanstieg. Dieser Zeitpunkt ist nicht in Abbil-

derung 37 dargestellt, da die Intensität zu gering ist. Die maximale Intensität beträgt lediglich ein Viertel der Emission bei 240 ns. Von dort aus läuft eine Emissionsfront zur negativen Elektrode. Erreicht diese die Gegenelektrode bei 250 ns, formt sich dort ein helles Maximum und es bildet sich ein heller Kanal aus, der bis zur positiven Elektrode reicht. Gleichzeitig propagieren kontrahierte Emissionsphänomene auf der negativen Elektrode an der Glasoberfläche (vgl. 260 ns) in y -Richtung. Bei 280 ns bildet sich im Bereich der positiven Elektrode ein halbkreisförmiger Dunkelbereich und die Emissionswellen laufen zu beiden Seiten in Richtung der positiven Elektrode. Von 280 ns an propagieren die kontrahierten Emissionsinseln auf beiden Glasinnenseiten nach außen bis die Entladung erlischt.

Dieses Emissionsverhalten ist durch den Zündmechanismus einer DBD mit paralleler Elektrodenanordnung, welcher auch in Abschnitt 2.1.4 beschrieben ist, zu erklären. Die steile Flanke der Rechteckspannung beschleunigt nahezu instantan Saatelektronen oder, im Falle einer bereits zuvor stattgefundenen Zündung, verbleibende Ladungsträger aus der vorigen Periode in Richtung der positiven Elektrode. Da die Feldstärke lokal sehr hoch ist, erreichen diese in kurzer Zeit eine ausreichend hohe kinetische Energie, um durch Elektronenstoß Argonatome anzuregen und zu ionisieren. Dies resultiert in einem Emissionssignal in der Umgebung der positiven Elektrode. Da die erzeugten Ionen aufgrund ihrer niedrigeren Mobilität dem Feld nicht folgen können, verbleiben diese zurück. Es entsteht eine positive Ladungswolke, die aufgrund ihrer geringen Ausdehnung, aber hohen Ladungsdichte ein hohes elektrisches Feld verursacht. In diesem werden weitere Elektronen in Richtung der Ladungswolke beschleunigt, die ihrerseits ebenfalls ionisieren. Dadurch verschiebt sich das Zentrum der Ladungswolke zwischen 240 und 250 ns in Richtung der negativen Elektrode. Zurück bleibt ein quasineutraler Plasmakanal.

Kurz vor der negativen Elektrode ist das elektrische Feld zwischen dem Kopf der Streamerfront und der Elektrodenfläche aufgrund $E = U/d$ am größten. Demnach ist zum Zeitpunkt von 250 ns die Emission unmittelbar in Elektrodennähe am größten. Gleichzeitig werden Elektronen durch den quasineutralen Plasmakanal, ähnlich zu der Bewegung von Ladungsträgern in einem Leiter, in Richtung der positiven Elektrode beschleunigt. Dies führt zu einer erhöhten Emission im zentralen Bereich zwischen den Elektroden, die bei 250 ns oder 255 ns zu beobachten ist.

Da die Elektronen aufgrund der Glasschicht jedoch nicht wie beispielsweise bei einer typischen Glimmentladung durch die Elektrode abfließen können, bildet sich eine Elektronenwolke auf der positiven Elektrode im zentralen Bereich des Kanals. Diese Elektronenwolke schirmt das elektrische Feld zwischen den Elektroden ab. Die Verteilung der Deposition der Elektronen auf dem Glas verzerrt das elektrische Feld und erzeugt Bereiche mit höherer Feldstärke am Rand der deponierten negativen Ladungswolke.

In Richtung dieser Bereiche werden weitere Elektronen beschleunigt und regen dabei Argonatome an. Es ergibt sich das Emissionsverhalten zum Zeitpunkt von 260 ns. Bei ausreichend starker Abschirmung des Feldes erreichen keine Ladungsträger die positive Elektrode im Zentrum des Kanals und der Dunkelbereich bei 280 ns entsteht.

Die Emission an der negativen Elektrode zeigt ein ähnliches Verhalten. Jedoch werden hier durch die hohe Feldstärke, induziert durch den Kopf der Streamerfront, Elektronen in Richtung des Streamerkopfes beschleunigt, die aus dem Bereich der Glasoberfläche stammen. Diese sind die zuletzt noch verfügbaren Ladungsträger, da die Ladungsträger in der Nähe des Entladungskanals bereits durch diesen entfernt wurden. Gleichzeitig reicht die Feldstärke dort nicht mehr aus, um neue Ladungsträger zu erzeugen. Die Elektronen aus dem Bereich der Glasoberfläche produzieren auf dem Weg zum Streamerkopf ihrerseits wieder Ladungsträger und der Streamer setzt sich auf der Glasoberfläche zu beiden Seiten des zentralen Kanals fort (280 ns). Dies geschieht bis die Feldstärke im Streamerkopf nicht mehr ausreicht um ausreichend viele Ladungsträger zu erzeugen und damit das Fortbewegen des Streamers sicherzustellen. Dieser Punkt ist bei ca. 320 ns erreicht und das Emissionssignal erlischt.

Auffällig ist dabei, dass der Zeitbereich der Ausbreitung der initialen Streamerfront sehr kurz ist. Vom Zündzeitpunkt bis zum Erreichen der Gegenelektrode vergehen lediglich 20 ns. Das Propagieren der kontrahierten Entladungen auf der Glasoberfläche dauert 60 ns und ist somit knapp drei mal so lang.

In Abbildung 37 wurde lediglich die positive Periode der Entladung dargestellt. In der negativen Periode an der fallenden Flanke der Rechteckspannung zündet ebenfalls ein Plasma. Dieses verhält sich exakt umgekehrt zu der Bewegungsrichtung in Abbildung 37. Aus diesem Grund wird auf die erneute Darstellung an dieser Stelle verzichtet. Es ist darüber hinaus zu Bemerkem, dass der Verlauf aus Abbildung 37 den Fall einer bereits eingependelten Entladung, in welcher schon eine hohe Zahl an Entladungszyklen gezündet haben, zeigt. Dies ist nicht direkt vergleichbar mit den Initialzündungen des Plasmas in der ersten Zündperiode aus dem 'Kalten heraus'. Ein wichtiger Faktor beim Einpendeln des Plasmas sind die Memory Effekte. So wird beispielsweise in der zu Abbildung 37 nachfolgenden negativen Periode das Feld zwischen den Elektroden durch die deponierte negative Ladungsansammlung im Bereich des halbkreisförmigen Dunkelraums verstärkt. Dies ist auch der Grund für die erneute Ausbildung eines Plasmas im Zentralbereich zwischen den Elektroden und nicht beispielsweise an der Oberseite des Elektrodenzwischenraums.

Es konnte so gezeigt werden, dass die Emission der augenscheinlich zeitlich homogenen Entladung eine starke zeitliche, sowie räumliche Verteilung aufweist, welche über den Entladungszyklus keineswegs konstant ist. Das Emissionsverhalten der Argon 696,5 nm

Linie deckt sich mit den erwarteten Zündvorgängen einer planaren dielektrisch behinderten Entladung und ist somit eine hinreichend gute Referenz für die Messung der Emissionsdynamik.

Für analytische Zwecke wird die Entladung jedoch nicht nur in reinem Argon, sondern mit zugeschaltetem Hydridgenerator betrieben. Es wurde bereits in den spektral aufgelösten Emissionsmessungen gezeigt, dass sich die spektralen Eigenschaften der Emission des Plasmas stark ändern, wenn der Hydridgenerator zugeschaltet wird. Dies wird im Verlauf mit zeitlicher und räumlicher Auflösung untersucht.

Dazu wird lediglich der Hydridgenerator zugeschaltet und die Emission analog zur vorhergehenden Messung aufgenommen. Es ergibt sich eine Bildserie gemäß Abbildung 38. Die Parameter des Hydridgenerators sind analog zu den Einstellungen aus vorangegangenen Messungen.

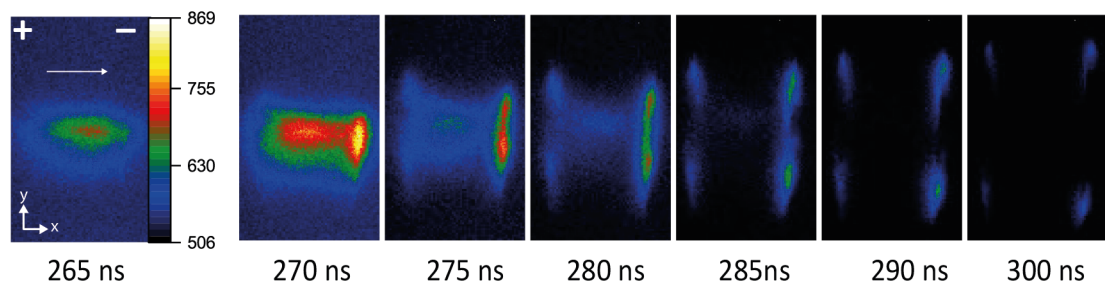


Abbildung 38: Bildserie der Emissionsdynamik der Argon 696,5 nm Linie in der planaren DBD mit kammförmiger Elektrodenkonfiguration in Argon mit eingeschaltetem Hydridgenerator bei einer Rechteckspannung von 7 kV. Der allgemeine Verlauf ist ähnlich zu dem Verlauf in reinem Argon, jedoch zeitlich stärker kontrahiert.

Der allgemeine Verlauf der Emissionsdynamik ähnelt dem Verhalten der Entladung in reinem Argon. Es sind jedoch deutliche Unterschiede zu erkennen. In Hinblick auf die Zeitskala zündet die Entladung mit eingeschaltetem Hydridgenerator 20 ns später. Gleichzeitig laufen die Zündprozesse in einer deutlich kürzeren Zeit ab. So können nur etwa drei Bilder mit einer Zeitauflösung von 5 ns zwischen der Zündung der ersten Entladungsfront bis zum Erreichen der negativen Elektrodenseite aufgenommen werden. Die Zeitspanne, in der eine deutliche Emission von der Entladung zu messen ist, ist knapp halb so lang wie in reinem Argon. Darüber hinaus beträgt die Intensität der Emission der betrachteten Argon 696,5 nm Linie im Maximum nur knapp 10 % der Intensität in reinem Argon.

Die Verringerung der Intensität beim Zuschalten des Hydridgenerators konnte bereits zuvor in den spektral aufgelösten Emissionsmessungen in Kapitel 3.2 beobachtet wer-

den. Da das Ocean Optics Spektrometer jedoch über einen breiten Zeitbereich von mehreren Millisekunden integriert, war es nicht möglich zu unterscheiden, ob das verringerte Signal vielleicht lediglich durch eine zeitliche Kontraktion zustande kommt und nicht durch eine absolute Reduktion der Intensität. Mit Hilfe der zeitaufgelösten Messungen lässt sich jedoch auch ein Intensitätsrückgang bestätigen. Eine zeitliche Kontraktion liegt ebenfalls vor.

Darüber hinaus ist auffällig, dass das zentrale Entladungsfilament nur sehr kurz im Bereich von unter 10 ns besteht und auch räumlich in y-Richtung stärker eingeschnürt ist. Ab 285 ns sind lediglich die kontrahierten Plasmaphänomene, die an der Glasinnenseite propagieren, zu beobachten. Dies ist auch mit dem bloßen Auge zu beobachten, da nach dem Einschalten des Hydridgenerators die Glasflächen im Bereich der Elektroden deutlich heller leuchten, als das zentrale Filament. Dies ist ein weiterer Hinweis für ein starkes Quenching der Zustände im Zentralbereich des Plasmas.

Durch die Justierung des Spektrographen auf den Bereich des Wasserstoff-Kontinuums, ist es möglich den zeitlichen Verlauf der Emission des Kontinuums abzuschätzen. Wie in Abbildung 36 illustriert, ist jedoch eine räumlich aufgelöste Abbildung des Wasserstoff-Kontinuums in x-Richtung nicht möglich, da es über die gesamte Breite des CCD-Chips ausgedehnt wird. Dazu wird der Spektrograph auf die 228,8 nm Linie gefahren, die auch der Arsen Linie entspricht, welche anschließend untersucht wird. Für die Blindprobe ohne Hinzugabe von Arsen ergibt sich somit die Bilderserie aus Abbildung 39.

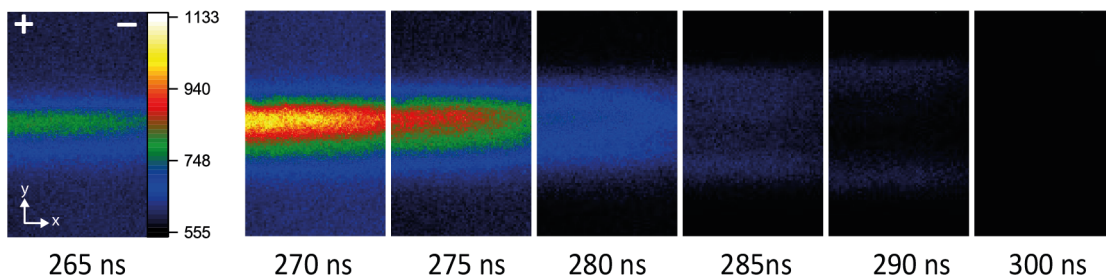


Abbildung 39: Bilderserie der Emissionsdynamik des Wasserstoff-Kontinuums an Position der 228,8 nm Linie während der Blindprobe in Argon bei einer Rechteckspannung von 7 kV. Das Emissionssignal ist in x-Richtung über die Breite des Bildes verschmiert.

In Abbildung 39 ist in x-Richtung keine räumliche Auflösung mehr erkennbar. Analog zu der Emission von Argon ergibt sich ein Intensitätsmaximum bei 270 ns. Dieses befindet sich an der y-Position des Zentralfilaments. Anschließend nimmt die Intensität im Zentralbereich der Entladung ab und es propagieren zwei Streifen vom Zentrum aus nach außen.

Die Emission des Wasserstoffkontinuums überlappt somit zeitlich mit der Emission von Argon, was auf einen ähnlichen Anregungsmechanismus schließen lässt. Dafür kommt beispielsweise die Anregung durch Elektronenstoß in Frage. Da das Kontinuum durch den Übergang von Elektronen aus dem angeregten Wasserstoffmolekülniveau auf das dissoziative $H + H$ Niveau entsteht, lässt sich die Emission auch direkt mit der Produktion von atomarem Wasserstoff verbinden. Somit herrscht bei 270 ns die höchste Produktion von Wasserstoff-Radikalen. Darüber hinaus kann durch Abbildung 39 gezeigt werden, dass auch während des Auseinanderlaufens der Emissionsinseln auf der Glasoberfläche atomarer Wasserstoff produziert wird. Dieser ist im Verlauf entscheidend für die Dissoziation von Arsenhydrid zu atomarem Arsen.

Wird nun mit Hilfe des 3-Wege-Ventils von der Blindprobe zur arsenhaltigen Standardlösung gewechselt, lässt sich bei gleichen Einstellungen des Spektrometers und der Kamera die Emissionsdynamik der Arsen 228,8 nm Linie messen. Dies ist in Abbildung 40 dargestellt.

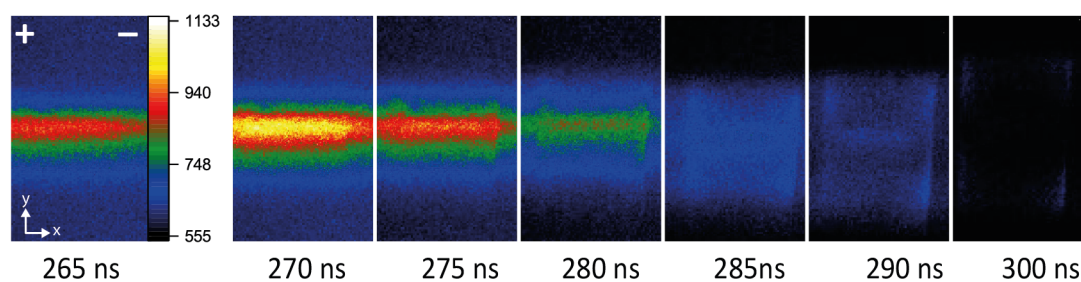


Abbildung 40: Bildserie der Emissionsdynamik der Arsen 228,8 nm Linie in der planaren DBD während der Zugabe von Arsenhydrid aus dem Hydridgenerator in Argon bei einer Rechteckspannung von 7 kV. Es zeigt sich ein überlagertes Signal aus dem Wasserstoffkontinuum und in x-Richtung aufgelöster Emission der Arsen 228,8 nm Linie.

Abbildung 40 zeigt ein ähnliches Problem, welches auch schon bei den Messungen mit dem Ocean Optics Spektrometer diskutiert wurde. Da sich die Arsenlinien auf dem Wasserstoffkontinuum befinden, überlagert sich auch die Emission. Es zeigt sich jedoch, dass durch den gewählten Aufbau zwischen beiden Emissionsphänomenen unterschieden werden kann. Da das Wasserstoffkontinuum weiterhin einen breiten Emissionsbalken aufweist, die Arsen-Linie jedoch aufgrund ihrer geringen Linienbreite in x-Richtung aufgelöst werden kann, lässt sich die Emission von Arsen vom Untergrund unterscheiden. Am deutlichsten ist dies bei 285 und 290 ns zu erkennen, da sich hier die propagierenden Emissionsinseln deutlich vom Wasserstoff-Hintergrund abheben.

Jedoch ist diese Art der Darstellung nicht optimal, da der Unterschied zwischen beiden Linien nicht deutlich genug sichtbar ist. Somit wird von der Bildserie mit Arsen die

Bildserie der Blindprobe abgezogen und es ergibt sich eine Darstellung, die in Abbildung 41 gezeigt ist.

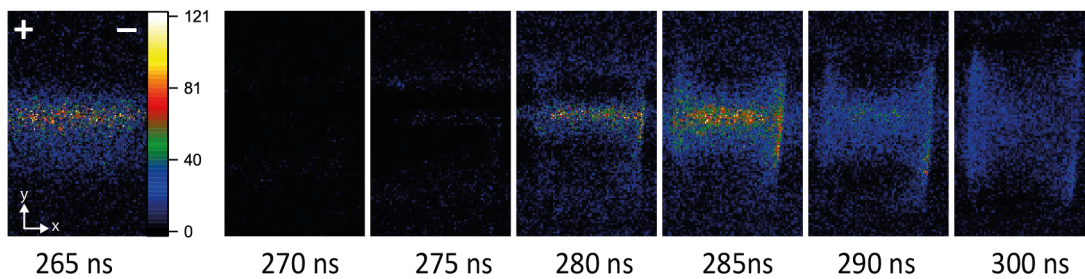


Abbildung 41: Bildserie der Emissionsdynamik der Arsen 228,8 nm Linie. Diese Serie ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Intensitätsverlauf der Serie mit Arsenstandard und Blindprobe bei einer Rechteckspannung von 7 kV. Das Maximum der Emission von Arsen befindet sich bei 285 ns und ist somit zu der Emission von Ar und H₂ zeitlich verschoben.

Durch die Subtraktion des Untergrunds lässt sich nun die Emission von Arsen ab 280 ns im Zentralbereich der Entladung deutlich erkennen. Das Maximum befindet sich 5 ns später bei 285 ns. Anschließend nimmt die Gesamtintensität im Zentralfilament ab und analog zu der Emission von Argon und Wasserstoff propagiert das Emissionssignal auf der Oberfläche des Glases. Bei 265 ns befindet sich ein breites dunkleres Emissionssignal.

Das Arsensignal ist somit zeitlich um ca 15 ns zu der Emission von Argon und Helium verschoben. Gleichzeitig ähnelt das Signal dem räumlichen Verhalten des Argonsignals. Die zeitliche Verzögerung lässt auf einen abweichenden Anregungsmechanismus von Arsen schließen. Eine Ursache dabei können Argon Metastabile sein, welche in vergleichbaren Atmosphärendruckplasmen Lebensdauern im Bereich mehrerer 100 ns oder länger aufweisen können. Durch Penning-Anregung stoßen diese mit dem Arsenhydrid-Molekülen, dissoziieren diese und regen das entstandene atomare Arsen an. Dieser Vorgang tritt besonders oft im zentralen Filament der Entladung auf, da auch dort die gemessene Intensität der 228,8 nm Linie am höchsten ist.

Die Emission bei 265 ns ist dem Wasserstoff-Untergrund zuzuordnen, da es sich analog zu der Bilderserie in Abbildung 39 breit über den CCD-Chip der Kamera erstreckt. Dieser Fehler kann durch zeitliche Fluktuationen der Emissionsintensität und des Verhaltens der Entladung erzeugt werden, da Restintensitäten bei der Subtraktion der Bilder entstehen können.

Die Chronologie des Emissionsverhaltens von Ar, H₂ und As lässt sich darüber hinaus

anschaulich durch das Propagieren der kontrahierten Emissionsinseln auf der Glasoberfläche illustrieren.

Wertet man die Positionen der kontrahierten Emissionsinseln im Verlauf des Entladungszyklus aus, so lässt sich feststellen, dass sich die oberen und unteren Inseln gleich verhalten. Es wird somit exemplarisch die Ausbreitung der oberen Emissionsinsel auf der negativen Elektrode betrachtet. Es ergibt sich ein Verlauf gemäß Abbildung 42. Die y-Position 0 entspricht dem Zentrum der Entladung und somit der Position des zentralen Filaments.

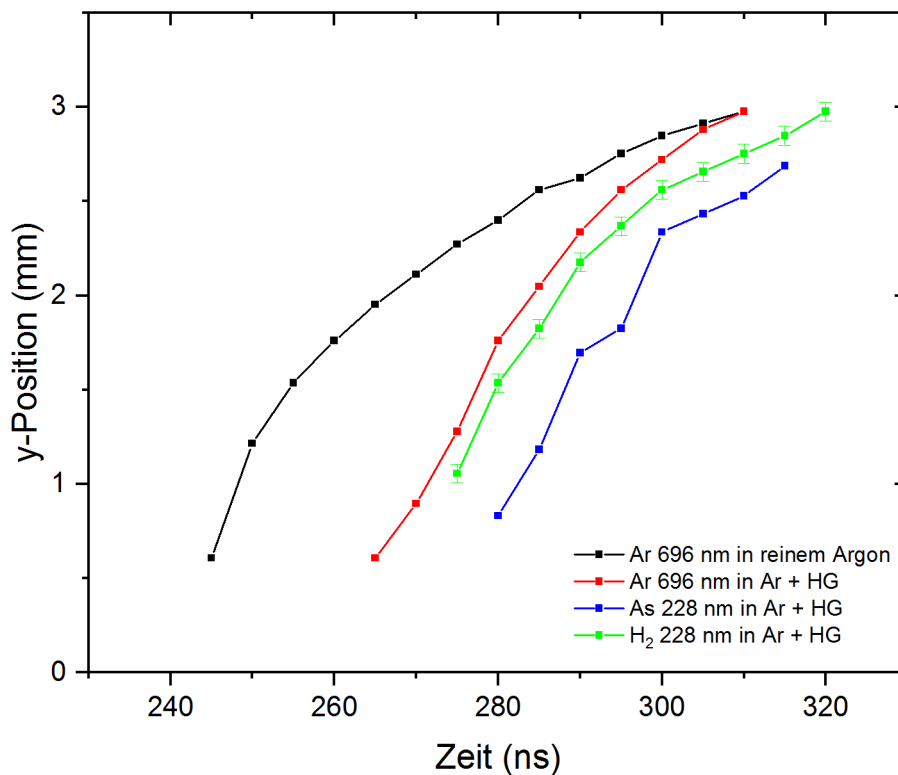


Abbildung 42: Zeitlicher Verlauf der Emissionsinseln für unterschiedliche Konditionen. 696,5 nm in reinem Argon, 696,5 nm in Argon mit eingeschaltetem Hydridgenerator, 228,8 nm As und 228,8 nm H₂ beim Durchlaufen der Blindprobe.

Die Emission der Argonlinie in reinem Argon geht zeitlich sämtlichen anderen Emissionssignalen voraus. Die Emissionsinsel trennt sich zunächst sehr schnell mit einer Geschwindigkeit von ca. 93 km/s vom Zentralelement und nimmt im Verlauf an Geschwindigkeit ab. Durch einen linearen Fit im Bereich von 255 bis 285 ns ergibt sich eine mittlere Geschwindigkeit von 33 km/s. Kurz vor dem Verlöschen der Emission beträgt diese nur noch 15 km/s. Diese Abnahme der Geschwindigkeit der kontrahierten Entladungsphänomene ist auf die Reduktion des effektiv im Streamerkopf entstehenden Feldes zurückzuführen. Da das elektrische Feld zwischen den Elektroden durch die entstandenen Ladungswolken reduziert und deformiert wird, folgt der Streamer den so

neu entstandenen Feldlinien. Da jedoch aufgrund des reduzierten Feldes eine geringere Zahl Ladungsträger erzeugt werden können, kann sich der Streamer ab einem bestimmten Punkt nicht weiter fortbewegen. Somit ist die Ausbreitung des Streamers durch die Startbedingungen vom Zentralfilament gegeben.

Wird der Hydridgenerator zugeschaltet und wird, wie bereits im Voraus diskutiert, das Plasma gequench, so zündet die Entladung später. Demnach propagieren auch die Emissionsinseln zu einem späteren Zeitpunkt. Auffällig ist, dass der Anstieg bis 295 ns nahezu konstant ist. Die Geschwindigkeit kann demnach durch einen linearen Fit auf 77 km/s genähert werden. Von 295 ns an nimmt die Geschwindigkeit auf 28 km/s ab. Die Emissionsinsel des Argonsignals erreicht jedoch die gleiche Position im Entladungskanal wie die Emissionsinsel in reinem Argon. Dies lässt darauf schließen, dass die Feldabschwächung durch die Ladungswolke in beiden Fällen gleiche Auswirkungen auf die Distanz, die der Streamer zurücklegt, hat. Dadurch kann beispielsweise angenommen werden, dass eine vergleichbare Zahl von Ladungen auf dem Dielektrikum deponiert wurde, jedoch in einer abweichenden räumlichen Verteilung.

Die Signale des Wasserstoff-Kontinuums und von Arsen weisen einen ähnlichen Anstieg auf. Das Emissionssignal von Wasserstoff folgt jedoch zeitlich der Emission von Argon, gefolgt von der Emission von Arsen. Bemerkenswert dabei ist, dass Arsen auch weiterhin an der Oberfläche des Glases angeregt wird und nicht nur im Bereich des Zentralfilaments.

In den vorausgehenden Messungen wurde das zeitliche und räumliche Verhalten der Emission aufgenommen, wodurch die deutlichen Unterschiede der Emission bei paralleler Sichtichtung zu den Elektrodenflächen zwischen reinem Entladungsgas und den analytischen Bedingungen bei eingeschaltetem Hydridgenerator deutlich wurden. Durch die kammförmige Konstruktionsweise der DBD ist es jedoch auch möglich, die Emission senkrecht zu den Elektroden aufzunehmen.

Dazu wurde die Entladung vertikal gehalten, da dies der Ausrichtung des CCD-Chips entspricht und demnach eine optimale Bedeckung gewährleistet. Da Argon schwerer als Luft ist, sinkt es durch die untere Öffnung ab, wobei nahezu kein Argon den oberen Entladungsarm erreicht. Dies führt zu einer sehr unregelmäßigen Zündung des Plasmas. Demnach wird der untere Ausgang mit Parafilm verschlossen. Dadurch ergibt sich ein doppelter Gasfluss, welcher im Verlauf berücksichtigt werden muss. Jedoch ist die Änderung des Gasflusses nur ein marginaler Beitrag für die Emissionsdynamik. Die stärksten Auswirkungen erzeugen Änderungen der Spannung. Demnach können die Betrachtungen mit verändertem Gasfluss im Verlauf vergleichend zu den vorherig geführten Untersuchungen herangezogen werden.

Für reines Argon ergibt sich demnach ein Verlauf gemäß Abbildung 43. Der Gaseinlass befindet sich in den Abbildungen jeweils in der oberen linken Ecke.

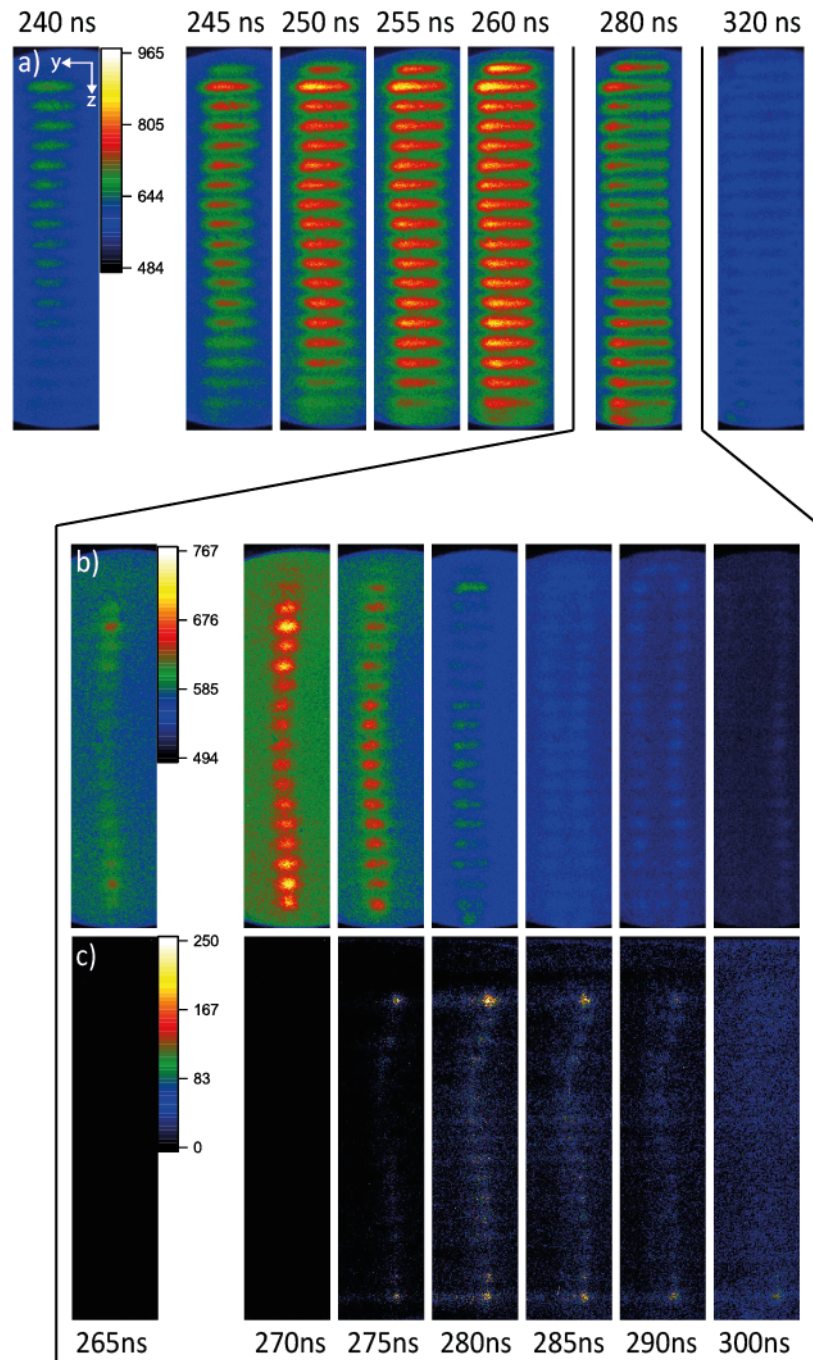


Abbildung 43: Emissionsverlauf der DBD mit kammförmigen Elektroden für die a) Argonlinie in reinem Argon, b) die Argonlinie bei eingeschaltetem Hydridgenerator und c) die Arsenlinie mit subtrahiertem Untergrund.

Bilderreihe a) in Abbildung 43 beschreibt die Emission der Argon 696,5 nm Linie in reinem Argon und Reihe b) bei eingeschaltetem Hydridgenerator. Die Kontraktion des Plasmas beim Anschalten des Hydridgenerators ist deutlich sichtbar. So ist bei 270 ns

in Reihe b) das Plasma stark eingeschnürt, wohingegen sich das Plasma in Reihe a) über einen deutlich breiteren Raum erstreckt.

Die seitlichen Aufnahmen zeigen darüber hinaus, dass bei zugeschaltetem Hybridgenerator bei 290 ns lediglich Emission von den kontrahierten Emissionsinseln zu beobachten ist und das Zentralfilament durch die starken Quenching Effekte nahezu erloschen ist. Im Fall von reinem Argon ist auch spät bei 280 ns noch Emission aus dem Zentralfilament zu erkennen.

In Reihe c) ist das Arsensignal, welches durch die Subtraktion des Wasserstoffuntergrunds von dem Emissionssignal bei 228,8 nm sichtbar gemacht wurde, dargestellt. Es ist hier auffällig, dass sich die Emission von Arsen über den gesamten Entladungskanal erstreckt und besonders hell an den Endpunkten der Entladung zu sehen ist. Letzteres kann allerdings auch ein Artefakt aus der Messung sein. In der Argon Entladung propagieren die einzelnen Filamente entlang des Entladungskanals. Ihre Geschwindigkeit skaliert dabei mit dem Gasfluss. Jedoch verweilen die Filamente an den jeweiligen Endpunkten länger, wodurch beim Integrieren über mehrere Perioden in Abbildung 43 dort zwei helle Punkte zu erkennen sind.

Bemerkenswert ist darüber hinaus die flügelähnliche Form der Emission von Arsen. Diese Form lässt sich durch die Betrachtung der Gasdynamik nachbilden. Mit der Software SolidWorks 2014 wird die Geometrie der Entladung in eine CAD-Zeichnung überführt. Anschließend wird auf dieser Basis eine einfache Strömungssimulation durchgeführt. Das einfließende Argon wird dabei mit einem Fluss von 50 ccm durch den Gaseinlass eingeleitet. Die beiden Öffnungen des Entladungskanals sind dabei lediglich als Drucköffnungen mit Atmosphärendruck definiert. Es ergibt sich gemäß Abbildung 44 ebenfalls ein flügelartiges Strömungsprofil. Das obere Bild zeigt dabei die Geschwindigkeitsverteilung des Argon-Gases und das untere Bild die Strömungslinien. Die Emission von Arsen, betrachtet durch den Elektrodenkamm, ergibt dabei einen vergleichbaren Verlauf.

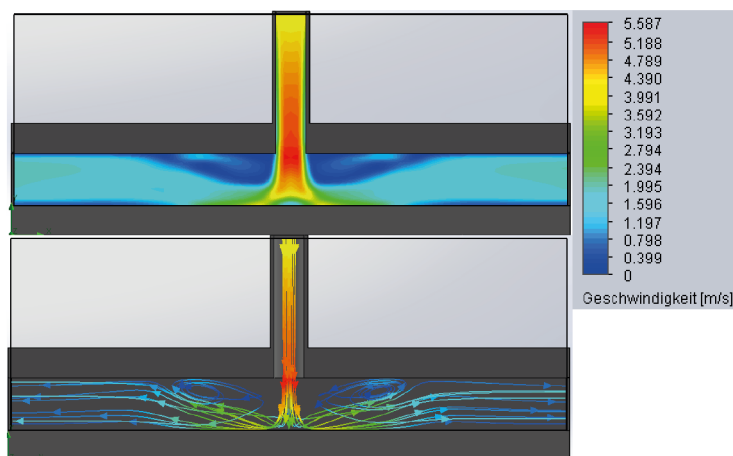


Abbildung 44: Simuliertes Strömungsprofil der planaren DBD. Der Gasfluss wird dabei durch den Gaseinlass oben in die DBD geleitet. Es ergibt sich ein symmetrisches flügelartiges Strömungsprofil zu beiden Seiten des Gaseinlasses.

Da die Konzentration der Emission von Arsen noch stärker auf das Zentralfilament beschränkt ist als die Emission von Argon, ist der Verlauf dort viel ausgeprägter. Die Plasmafilamente zünden somit im Bereich des Gaseinlasses und propagieren im Bereich der höchsten Gasdichte in Richtung des Auslasses. Man kann ebenfalls argumentieren, dass am Ort der höchsten Gasdichte auch der Ort der höchsten Analytdichte und somit auch der höchsten Emission des Analyten ist. Die Superposition aus beiden Phänomenen ergibt ein Verlauf gemäß Abbildung 43.

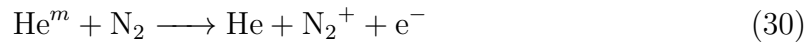
Die Emissionsdynamik der planaren DBD in Argon wurde ausführlich diskutiert. Jedoch zeigen Messungen in Absorptionsspektrometrie, dass das Entladungsgas einen starken Einfluss auf den Analyten hat. In zeitlich integrierenden Emissionsmessungen war dieser Unterschied jedoch nicht so deutlich. Um den Unterschied zwischen Argon und einem weiteren Entladungsgas - Helium - herauszustellen, werden im Verlauf zeitlich aufgelöste Messungen an Helium durchgeführt.

4.3. Zeitlich aufgelöste Emissionsmessungen in Helium

Zur Untersuchung der Auswirkungen des Entladungsgases wird das Entladungsgas von Argon zu Helium gewechselt. Sämtliche weiteren Parameter des Hybridgenerators werden nicht verändert. Da die Emissionsdynamik im vorigen Abschnitt ausführlich diskutiert wurde, werden nun lediglich auf die wesentlichen Besonderheiten des Emissionsverhaltens in Argon und Helium eingegangen. Analog zu den Messungen in Argon wird als repräsentative Linie für die Entladungsgasatome die Helium 706,5 nm Linie

ausgewählt und der Entladungszyklus zeitlich mit einer Auflösung von 5 ns abgerastert. Das sich so ergebende Emissionssignal ist in Reihe a) in Abbildung 46 dargestellt.

Gleichzeitig ist es auch möglich die Emission von Stickstoff Ionen N_2^+ in einem Heliumplasma zu messen. Die Emission von N_2^+ befindet sich bei einer Wellenlänge von 391 nm und ist sehr hell in reinem Entladungsgas. Der Begriff 'rein' bezieht sich dabei auf Gas, welches ohne Zusätze direkt aus der Gasleitung stammt. Die Spektrallinie ist in Argon nicht sichtbar. Grund dafür ist der Anregungsmechanismus: Im Fall von Helium kollidieren die im Plasma angeregten Helium Metastabile durch Penning-Stöße mit Stickstoffmolekülen. Dadurch werden diese ionisiert und N_2^+ Ionen entstehen gemäß folgender Gleichung.



Dies ist möglich, da die Energie der Helium-Metastabilen höher liegt, als die Ionisierungsenergie der Stickstoff-Moleküle. Dies ist im Termschema in Abbildung 45 verdeutlicht.

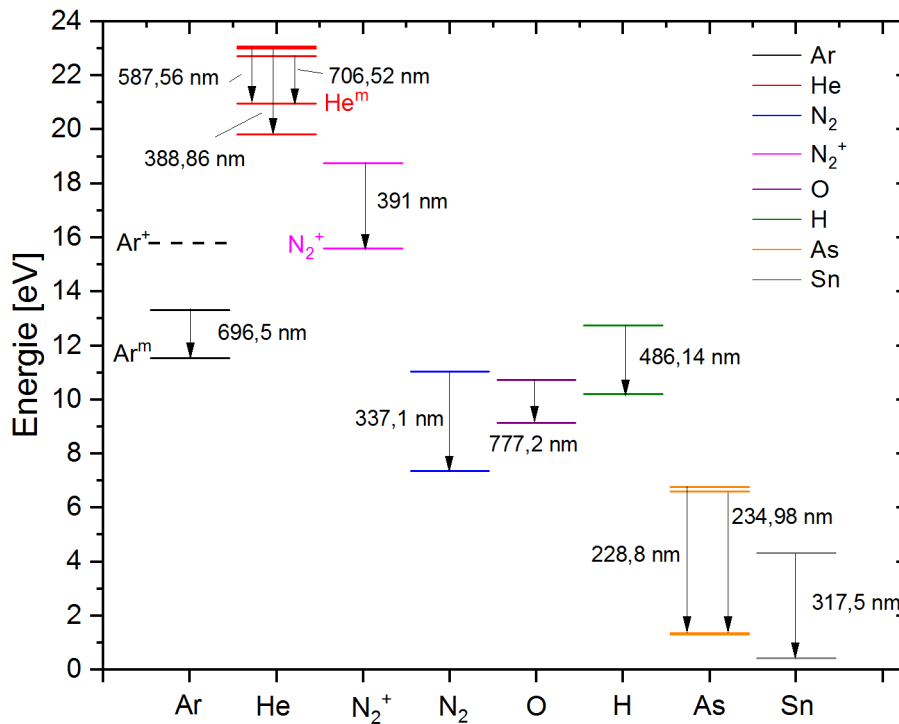


Abbildung 45: Termschema der wichtigsten in dieser Arbeit betrachteten Spezies. Dargestellt sind jeweils die Energieniveaus der gemessenen optischen Übergänge in eV.

Im Fall von Argon ist eine Ionisierung dieses Niveaus durch Penning-Ionisierung nicht

möglich, da die Energie der Argon Metastabile mit 11,5 eV niedriger ist als die Ionisierungsenergie der Stickstoff-Moleküle mit 15,6 eV.

Für Helium wird somit auch zusätzlich die Emission der N_2^+ Ionen, abgebildet in Reihe b) in Abbildung 46, aufgenommen, um diesen Ionisierungsprozess zeitlich nachzuvollziehen.

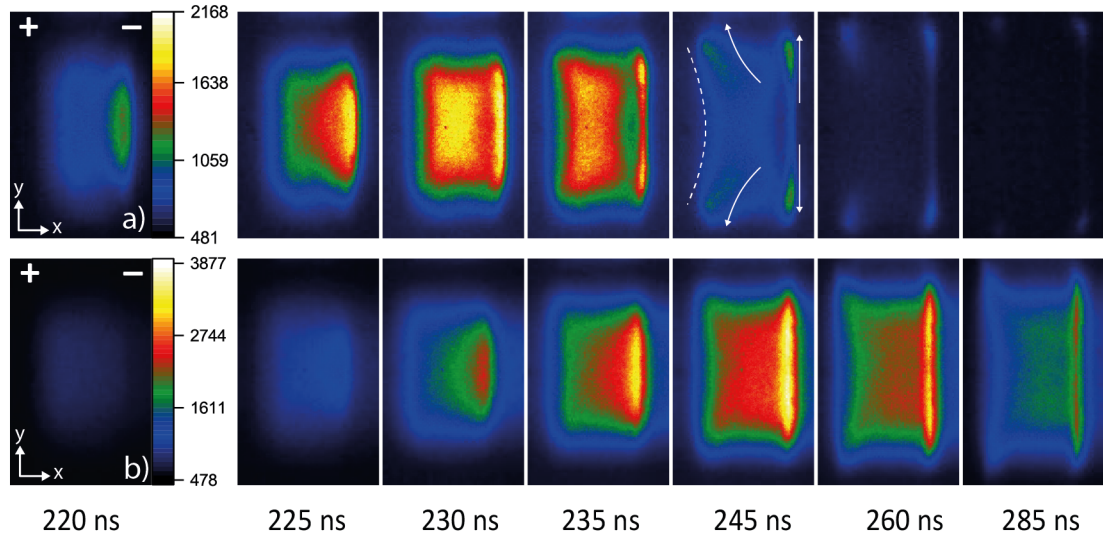


Abbildung 46: Zeitlich und räumlich aufgelöstes Emissionsprofil der planaren DBD in Helium bei 7 kV. Dargestellt sind in Reihe a) der Verlauf der He 706,5 nm Linie und in Reihe b) die N_2^+ 391 nm Linie.

In Reihe a) ergibt sich für reines Helium ein zu reinem Argon vergleichbarer Verlauf. Die Entladung zündet an der positiven Elektrode und eine Emissionsfront propagiert zur negativen Elektrode. Die Emission der anschließenden hellen Rückzündung umläuft X-förmig den entstehenden Dunkelbereich und es formen sich kontrahierte Emissionsinseln, die auf der Glasoberfläche in y-Richtung propagieren.

Im Vergleich zu Argon ist hingegen auffällig, dass das Plasma in y-Richtung einen deutlich breiteren Raumbereich einnimmt. Es ergibt sich durch die breite helle Rückzündung ein weit ausgedehnter Plasmabereich im Bereich des Zentrums. Darüber hinaus zündet die Entladung etwa 20 ns früher als die Argon Entladung. Das bedeutet, dass das Zündkriterium des Plasmas früher erreicht wird. Als Grund dafür kann der zusätzliche Ladungsgewinn durch die Stickstoff Ionisierung angeführt werden. Im Fall von Argon entstehen die Ladungsträger, die zur Aufrechterhaltung des Plasmas nötig sind, vornehmlich aus der Direktionisierung von Argon per Elektronenstoß:



Im Fall von Helium ist jedoch auch die beschriebene Penning-Ionisierung von Stickstoffmolekülen durch Helium-Metastabile möglich. Dadurch werden zusätzlich Ladungsträger produziert, die zur Verstärkung der Elektronenlawine beitragen und das Plasma zündet früher. Dies ist auch die Erklärung für die räumliche Ausdehnung des Plasmas, da so auch an Orten, die vom Zentralfilament entfernt sind, eine größerer Zahl an Ladungsträgern erzeugt werden können und dort zur Aufrechterhaltung des Plasmas dienen. Der Dunkelbereich an der positiven Elektrode wird in y -Richtung durch diese Ausdehnung des Plasmas ebenfalls ausgedehnt.

Das Indiz für den Mechanismus der Metastabilenanregung von N_2 ist die Emissionsdynamik der N_2^+ Ionen in Reihe b). Die Emission der N_2^+ 391 nm Linie folgt zeitlich der Emission der He 706,5 nm Linie und ist ebenfalls weit räumlich in y -Richtung ausgedehnt. Das Maximum befindet sich bei 245 ns und ist somit um 15 ns zu dem Emissionsmaximum der Heliumlinie bei 230 ns verschoben. Die Emission ist besonders stark im Zentralbereich und an der negativen Elektrode ausgeprägt. Die zeitlich verschobene Emission ist dabei ein Hinweis für die Anregung durch langlebige Spezies, analog zu den Arsen-Betrachtungen aus dem vorhergehenden Abschnitt in Argon. Gleichzeitig besteht die Emission von N_2^+ recht lange im Zentralfilament und konzentriert sich im späten Teil der Entladung nicht auf die propagierenden Emissionsinseln. Tatsächlich wird im weiteren zeitlichen Verlauf das Signal ab 285 ns nahezu homogen dunkler mit sehr schwacher Emission auf der Glasoberfläche.

Analog zu den Betrachtungen in Argon wird nun der Hydridgenerator eingeschaltet, um analytische Bedingungen herzustellen und die Auswirkungen auf die zeitlichen Eigenschaften des Signals zu untersuchen. Die Emissionscharakteristika der betreffenden Linien sind in Abbildung 47 abgebildet.

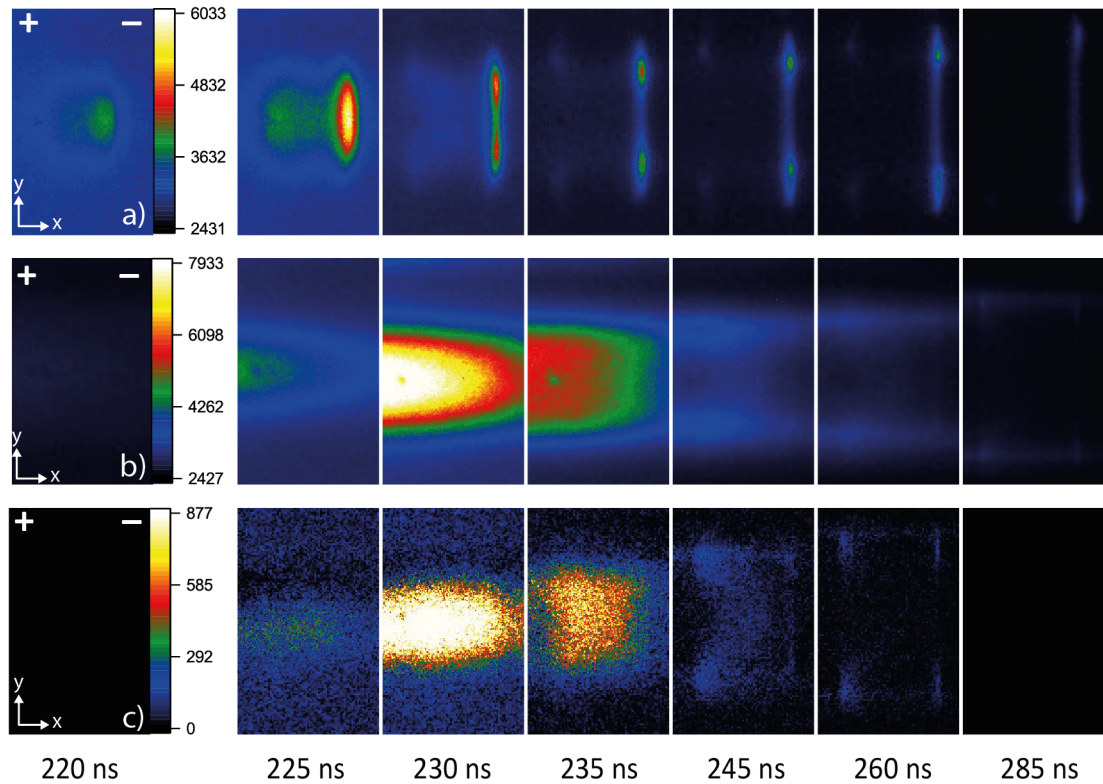


Abbildung 47: Zeitlich und räumlich aufgelöstes Emissionsprofil der planaren DBD in Helium bei 7 kV mit eingeschaltetem Hydridgenerator. Dargestellt sind in Reihe a) der Verlauf der He 706,5 nm Linie, in Reihe b) das Arsen-Signal mit überlagertem H_2 Untergrund auf der 228,8 nm Linie und in Reihe c) das vom Untergrund bereinigte Arsen-Signal.

Reihe a) in Abbildung 47 zeigt den zeitlichen Emissionsverlauf der Helium 706,5 nm Linie. Es ist deutlich eine Kontraktion des Zentralfilaments des Plasmas in y-Richtung zu erkennen. Darüber hinaus ist im Vergleich zu der Entladung in reinem Helium kaum Emission vom Zentralfilament auszumachen. Der Hauptanteil des Lichts der He 706,5 nm Linie ab 230 ns stammt von den an der Glaswand propagierenden Emissionsinseln. Die Ausbildung eines hellen bulk-ähnlichen Plasmas bleibt dabei aus. Dies deutet auch auf ein starkes Quenching durch den eingebrachten Wasserstoff in Helium hin.

Die überlagerte Emission von Arsen und des Wasserstoff-Kontinuums ist in Reihe b) dargestellt. Es ergibt sich ein großes Wasserstoffsignal im Zentralbereich der Entladung, welches jedoch analog zu den Betrachtungen in Argon nicht räumlich in x-Richtung aufgelöst werden kann. Bereits ohne Subtraktion des Wasserstoffuntergrunds lässt sich das räumlich aufgelöste Arsen-Signal ab 235 ns erkennen. Das Emissionsmaximum des Kontinuums ist dabei zeitlich zum Emissionsmaximum von Helium verschoben.

In Reihe c) ist das Arsen-Signal welches durch die Subtraktion des Wasserstoffsignals

aus der Blindprobe von Reihe b) deutlicher sichtbar wird, dargestellt. Es zeigt sich zunächst ein breites Maximum bei 225 und 230 ns. Dieses stammt lediglich aus einer Ungenauigkeit bei der Subtraktion beider Signale und ist Streulicht aus dem Wasserstoff-Kontinuum zuzuordnen, da es sich über den gesamten Bereich des CCD-Chips erstreckt. Das Signal bei 235 ns ist in x-Richtung deutlich räumlich abgegrenzt, was auf ein Arsen-signal schließen lässt. Dieses ist im Vergleich zur Argon Entladung, bei der sich das Emissionsmaximum im Zentralfilament befindet, sehr breit im Entladungskanal verteilt. Im weiteren zeitlichen Verlauf bilden sich ebenfalls schwache Emissionsinseln, welche auf der Glasfläche in y-Richtung propagieren. Darüber hinaus ist das Arsen-signal um 5 ns zum Maximum des Argon- und Wasserstoffsignals verschoben. Dies deutet abermals auf einen metastabil-getriebenen Anregungsmechanismus hin.

Zum Aufnehmen des Emissionsverlaufs durch die Kammelektrode hindurch wird die Entladung um 90 Grad gedreht. Die jeweiligen Graphen für die Helium 706,5 nm Linie in reinem Helium (a), die 706,5 nm Linie in Helium mit eingeschaltetem Hydridgenerator (b) und die 228,8 nm Arsen Linie (c) sind in Abbildung 48 abgebildet.

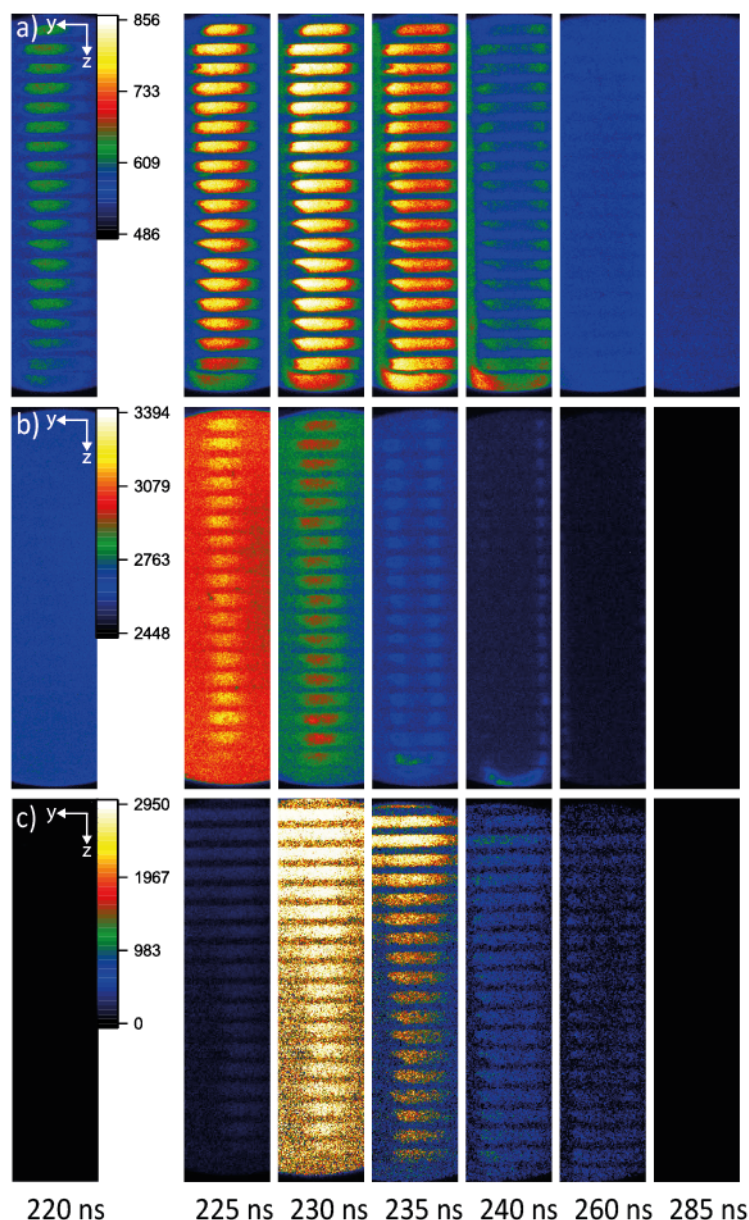


Abbildung 48: Dargestellt ist der Emissionsverlauf der DBD aufgenommen durch die kammförmigen Elektroden hindurch für die a) Heliumlinie in reinem Helium, b) der Helium Linie bei eingeschaltetem Hydridgenerator und c) die Arsen Linie mit subtrahiertem Untergrund.

Die Emission der Heliumlinie in reinem Helium (vgl. Reihe a)) ist breit über den Entladungskanal ausgedehnt. Die kontrahierten Entladungen, welche auf der Glasoberfläche propagieren sind bei 240 ns deutlich zu erkennen. Bei eingeschaltetem Hydridgenerator (vgl. Reihe b)) kontrahiert die Entladung und die Emission erstreckt sich zunächst nur auf einen schmalen Raumbereich. Ab 235 ns ist die kontrahierte Entladung im Randbereich deutlich auszumachen. Das Signal von Arsen in Reihe c) ist sehr schwach. Dadurch ergeben sich Ungenauigkeiten beim Subtrahieren des Untergrunds. Es erscheinen beispielsweise im oberen Bereich bei 230 und 235 ns horizontale Linien, die sich über den

gesamten Bildbereich erstrecken. Dies ist auf die Emission des Wasserstoff-Untergrunds zurückzuführen. Trotzdem kann beobachtet werden, dass sich die Emission von Arsen über den Entladungskanal erstreckt und zeitlich der Emission der Heliumlinie folgt.

4.4. Vergleich zwischen Argon und Helium

Vergleichend lässt sich feststellen, dass die Entladungen in Helium und Argon ähnliche Emissionscharakteristika aufweisen, die sich im Detail jedoch unterscheiden. So ergeben sich für beide Entladungsgase eine Emissionsfront, die von der positiven Elektrode in Richtung der negativen Elektrode läuft. Nach dem Erreichen der Gegenelektrode erfolgt in beiden Fällen eine Rückzündung, welche in reinem Helium deutlich breiter verteilt ausfällt als in reinem Argon. Dort konzentriert sich die Emission vor allem auf den Bereich des Zentralfilaments. Beim Einschalten des Hybridgenerators kontrahieren beide Plasmen, jedoch kontrahiert das Heliumplasma viel stärker.

Dies lässt sich auch in der Emission von Arsen beobachten. Diese ist in Argon auf den Zentralbereich fokussiert und in Helium trotz Kontraktion auf einen größeren Bereich ausgedehnt. Der Nachteil der Emissionsspektroskopie im Vergleich zur Absorptionsspektroskopie ist jedoch, dass nur vom Plasma angeregte Atome betrachtet werden können. Das obere Niveau des As 228,8 nm Übergangs besitzt jedoch eine geringe Anregungsenergie von 6,7 eV (vgl. Abbildung 45). Dadurch wird Arsen, wenn atomar vorliegend, bereits in einem schwachen Plasma angeregt. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass das beobachtete Arsensignal repräsentativ für den Emissionsverlauf der Arsenatome im Entladungszyklus ist.

Die breite y -Verteilung der angeregten Arsenatome in Helium führt auch zu einem hohen Bedeckungsgrad der inneren Oberflächen des Entladungskanals (vgl. Beschichtungen an der kapillarförmigen Entladung Abbildung 67). Dies kann zu einem hohen Verlust der Analytatome führen. Beim Kontakt mit Oberflächen bilden die Arsenatome verschiedene Verbindungen wie Dimere bis hin zu Oxidschichten. Das geringere Arsensignal in der Absorptionsspektrometrie in Helium ist dafür ein Indiz.

In beiden Plasmen wird Arsen zeitlich verschoben zu den Atomen des jeweiligen Entladungsgases angeregt. Die Erklärung dafür ist dabei nicht trivial. Durch die Anregung, verursacht durch die langlebigen Metastabile der jeweiligen Gasatome, können Emissionsphänomene in späteren Phasen des Entladungszyklus auftreten. Darüber hinaus ändert sich auch die Energieverteilungsfunktion der Elektronen im Plasma. Durch die Anlagerung von Ladungsträgern auf der Oberfläche des Glases kommt es nach der ersten Zündung des Plasmas zu einer Abschwächung des äußeren elektrischen Feldes. Dadurch können Ladungsträger im Plasma weniger stark beschleunigt werden und das Maximum der Energieverteilungsfunktion der Elektronen verschiebt sich zu kleineren

Energien bis es nicht mehr möglich ist hochenergetische Atome zu ionisieren. Da die Arsenatome eine niedrige Anregungsenergie besitzen, steigt somit die Wahrscheinlichkeit für eine Interaktion zwischen einem Elektron und einem Arsenatom. Abbildung 49 zeigt beispielhaft die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts für einen Stoß für verschiedene Prozesse in Argon. Dies ist auch für andere Gase wie beispielsweise Helium gültig. So befindet sich das Maximum für die Anregung unterhalb des Maximums der Ionisierung. Somit stehen Elektronen ab einem bestimmten Energieschwellwert nicht mehr für die Ionisierung zur Verfügung, sondern regen effizient an. Diese langsamen Elektronen führen dann zur Anregung der Arsenatome mit niedrigerer Anregungsenergie was auch zu einem verspäteten Emissionssignal führt. Demnach ist die Emission eine Überlagerung von Anregungen durch Metastabile und den beschriebenen niedrigerenergetischen Elektronen.

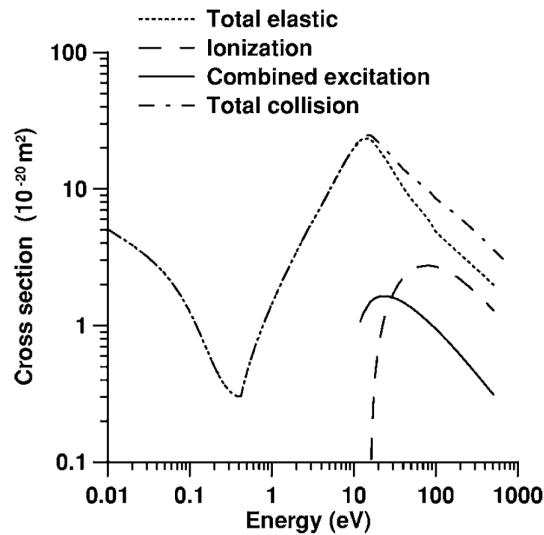


Abbildung 49: Abhängigkeit des Stoßquerschnitts von der Energie der Elektronen für Argon. Das Maximum für Anregung befindet sich bei niedrigeren Energien als das Maximum für Ionisierung. Bild entnommen aus [56].

Es wurden die Einflüsse des Entladungsgases auf die Emission des Analytsignals von Arsen untersucht. Weitere Analyten verhalten sich jedoch unter Umständen anders. Somit wurde als weiterer Analyt Zinn ausgewählt, da es ein Metall ist, welches ebenfalls hydridbildend ist. Arsen hingegen gehört zu der Klasse der Nichtmetalle.

5. Zinn als weiterer Modellanalyt

5.1. Zinn in Absorption

In Absorptionsmessungen konnte gezeigt werden, dass nicht nur das Entladungsgas einen großen Einfluss auf das Analytsignal hat, sondern auch die Form der Anregungsspannung. Dies liegt nahe, da bereits in Abbildung 34 für Arsen gezeigt wurde, dass mit einem Rechteckgenerator ein vergleichbares Arsenignal bei deutlich niedrigerer Spannung als bei einem Sinusgenerator erreicht werden konnte. Im Fall von Zinn ist dies jedoch noch deutlicher ausgeprägt.

Zur Verdeutlichung, ist die Abhängigkeit der Signalintensität in Absorptionsspektrometrie von Zinn von der Anregungsspannung in Abbildung 50 für einen Rechteckgenerator und einen sinusförmigen Generator dargestellt. Die Reaktionsbedingungen folgen in Abschnitt 5.2. Die nachfolgenden Ergebnisse sind in [57] publiziert.

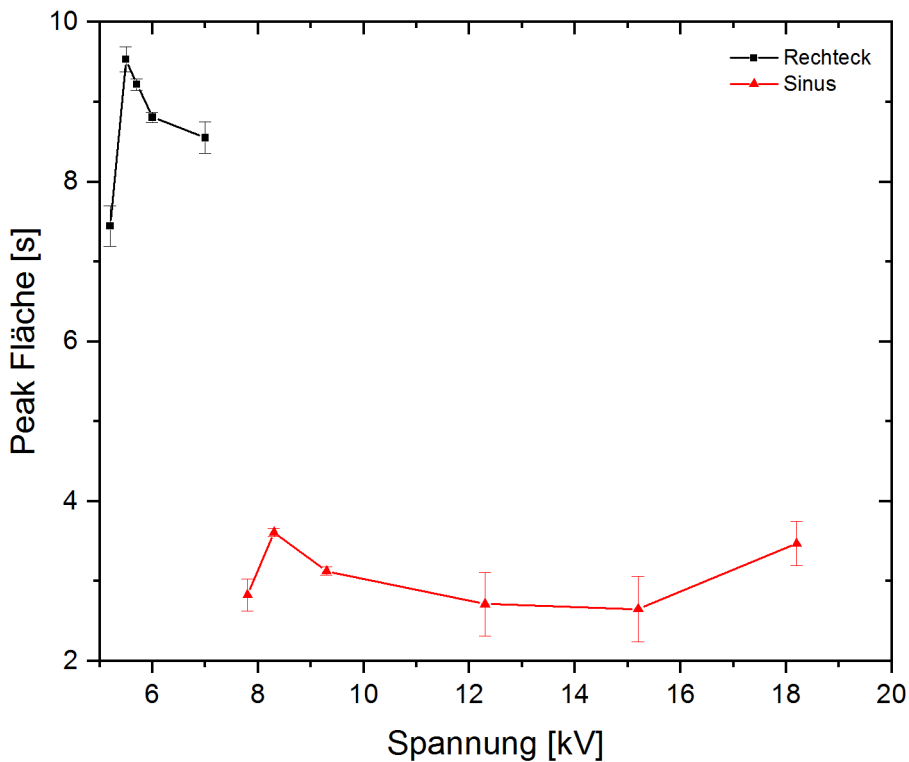


Abbildung 50: Vergleich der Signalhöhe von Zinn in einer Argon Entladung in Absorption mit Rechteck- (schwarz) und Sinusgenerator (rot). Das durch einen Rechteckgenerator angeregte Plasma liefert ein 2,5 mal höheres Signal, als ein durch ein Sinusgenerator angeregtes Plasma.

Im Gegensatz zu Abbildung 34 mit Arsen kann nun mit einem Rechteckgenerator ein 2,5 fach höheres Zinnsignal als in einem Plasma, angeregt durch einen Sinusgenerator, erzeugt werden. Gleichzeitig ist die benötigte Spannung nur halb so hoch. Dieser

Unterschied ist weder durch Absorptionsspektrometrie, noch durch zeitlich integrierte Emissionsspektrometrie zu erklären.

5.2. Zeitlich und räumlich aufgelöste Messungen an der planaren DBD in Zinn

Da Zinn, wie Arsen, auch ein hydridbildendes Element ist, kann es auf die gleiche Art mit einem Hydridgenerator in die Gasphase überführt werden. Zur Gewährleistung einer chemisch effizienten Erzeugung von SnH_4 wird die Zusammensetzung der reduzierenden Lösung angepasst. Diese besteht nun aus einer 1,5 %-igen NaBH_4 Lösung in 0,4 % KOH. Dies resultiert in einer erhöhten Produktion von Wasserstoff im Hydridgenerator von 45 ml/min.

Das Plasma wird mit dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Sinusgenerator gezündet. Da der Sinusgenerator kein Triggersignal für die Kamera liefert, wird zur Messung der Spannung dem Stromkreis parallel eine Spannungssonde (P6015 1000X, Tektronix) hinzugefügt und auf einem Oszilloskop (DSO-X 2002A, Agilent) ausgegeben. Der Trigger des Oszilloskops wird dabei auf den Nulldurchgang eingestellt. Der sich so ergebene Triggerpuls wird über den externen Triggerausgang des Oszilloskops als Triggersignal für die Kamera bereitgestellt. Das im Verlauf angegebene Stromsignal wird mit einer am ISAS gefertigten Stromsonde in Reihe gemessen.

Auch der optische Aufbau wird leicht angepasst. Die nachfolgenden Messungen wurden an einem anderen Gitterspektrometer durchgeführt (ANDOR Kymera 193i). Das Licht der Entladung wird mit Hilfe einer Quarzlinse ($f=7,5\text{ cm}$) auf den Eintrittsspalt des Spektrographen abgebildet.

Zur Beobachtung der Emission von Zinn wurde der Spektrograph auf die Zinn 317,5 nm Linie eingestellt. Diese ist die hellste sichtbare Linie von Zinn und entspricht dem Übergang von $6s^3P_1^O$ auf $5p^2^3P_2$ mit einer Oszillatorstärke von $9,1 \cdot 10^{-2}$. Der Spektrograph besitzt einen rotierenden Gitterturm mit zwei Gittern. Für die Messungen mit Zinn wurde ein Gitter mit 12001/mm, welches bei 300 nm geblazed ist, ausgewählt, da es für Zinn eine optimale Empfindlichkeit in dem zu betrachtenden Wellenlängenbereich sicherstellt. Für die Messungen der Argon und Helium Linien wurden abermals jeweils die 696,5 nm und 706,5 nm Linien angefahren. Das Gitter wurde dabei nicht gewechselt, da beide Linien sehr hell sind und somit auch mit dem beschriebenen Gitter beobachtet werden können.

5.3. Emissionsprofile bei sinusförmiger Anregung

Zum Vergleich beider Generatoren werden zunächst Messungen in Argon durchgeführt. Da die grundsätzliche Dynamik des Emissionsverhaltens der planaren Entladung bereits aus dem vorhergehenden Abschnitt bekannt ist, wird an dieser Stelle eine andere Darstellungsart gewählt. Für den Sinusgenerator in reinem Argon ergibt sich ein zeitliches Verhalten gemäß Abbildung 51. Die Ergebnisse sind in [58] publiziert. Der Wert der Signalintensität ergibt sich aus der Integration über die gesamte Fläche des Intensitätssignals in der x-y-Ebene. Der Wert wurde anschließend auf das Maximum normiert. Die Auflösung der Zeitachse ergibt sich durch die Gatebreite der Kamera. Zusätzlich wurden der Abbildung die Kamerabilder, gemessen am Ausgang des Entladungskanals und von der Seite, beigefügt. Die Intensität der Bilder wurde auf das Maximum des jeweiligen Bildes normiert, wodurch die absoluten Intensitäten zwischen den Bildern nicht vergleichbar sind. Jedoch lassen sich so einfacher Aussagen über den Verlauf tätigen, da sonst die lichtschwächeren Bilder nicht mehr zu erkennen wären.

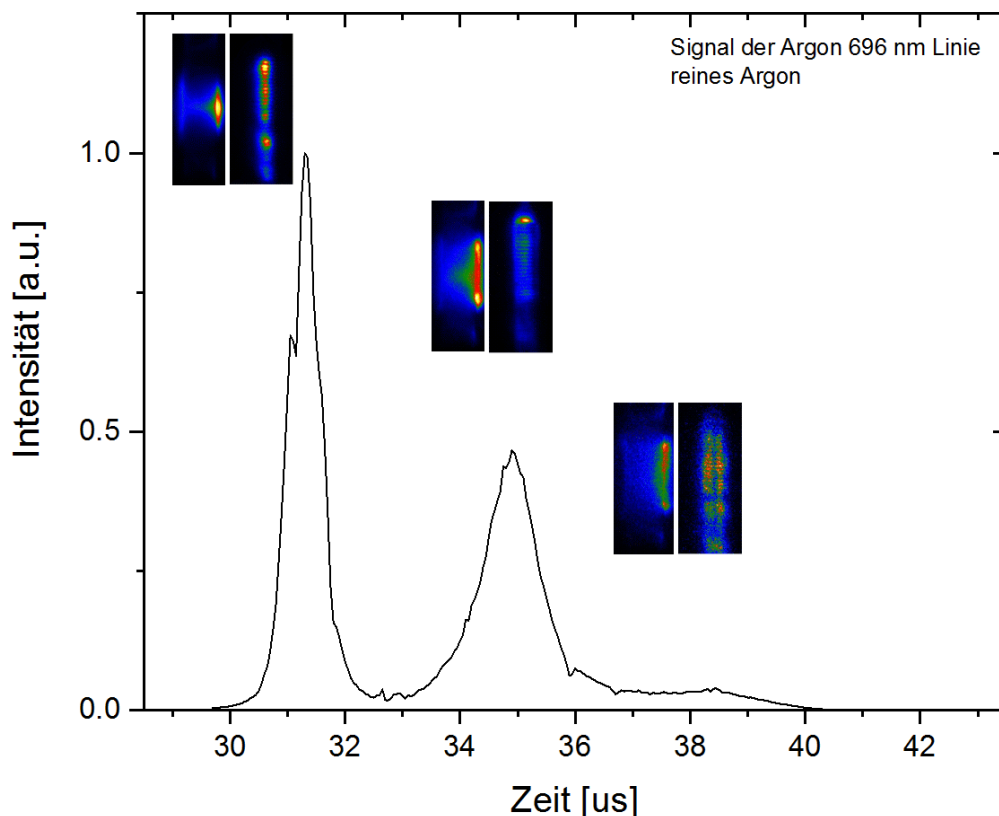


Abbildung 51: Zeitlich aufgelöste Darstellung der Emission der Argon 696,5 nm Linie. Es ergeben sich drei Maxima, die jeweils von einem Dunkelbereich umgeben sind. Zur Illustration der räumlich aufgelösten Emission sind zusätzlich die Kamerabilder, aufgenommen an den jeweiligen Maxima, im Graphen platziert.

Es sind deutlich drei Emissionsmaxima bei ca. 31, 35 und 38 μs zu erkennen, was auf drei Zündungen des Plasmas schließen lässt. Die erste Zündung ist dabei die hellste und findet im zentralen Bereich des Entladungskanals statt. Analog zum Rechteckgenerator zündet die Entladung zunächst an der positiven linken Elektrode. Dies ist nicht in Abbildung 51 dargestellt. Anschließend erscheint ein heller Bereich an der negativen Elektrode, wie in dem Bilderpaar zum ersten Maximum zu erkennen ist. Danach fällt die Intensität der Entladung auf lediglich 2% der Maximalintensität ab. Es kommt nicht zur Ausbildung der propagierenden Emissionsinseln. Anschließend steigt die Intensität erneut und es bilden sich die Entladungsinseln, welche auf der Glasoberfläche propagieren. Nach dem Erreichen des Emissionsmaximums fällt die Intensität schnell ab und es kommt bei ca. 38 μs zur Ausbildung eines weiteren Emissionspeaks, der jedoch nur noch 4% der maximalen Intensität beträgt und sich im Randbereich

des Entladungskanals befindet. Danach erlischt die Entladung. Somit wird mit dem Sinusgenerator die eingekoppelte Leistung auf drei verschiedene Zündungen verteilt.

Diese Mehrfachzündungen können durch die gemessenen Spannungs- und Stromsignale bestätigt werden. Die Strom-Spannungscharakteristik ist in Abbildung 52 dargestellt.

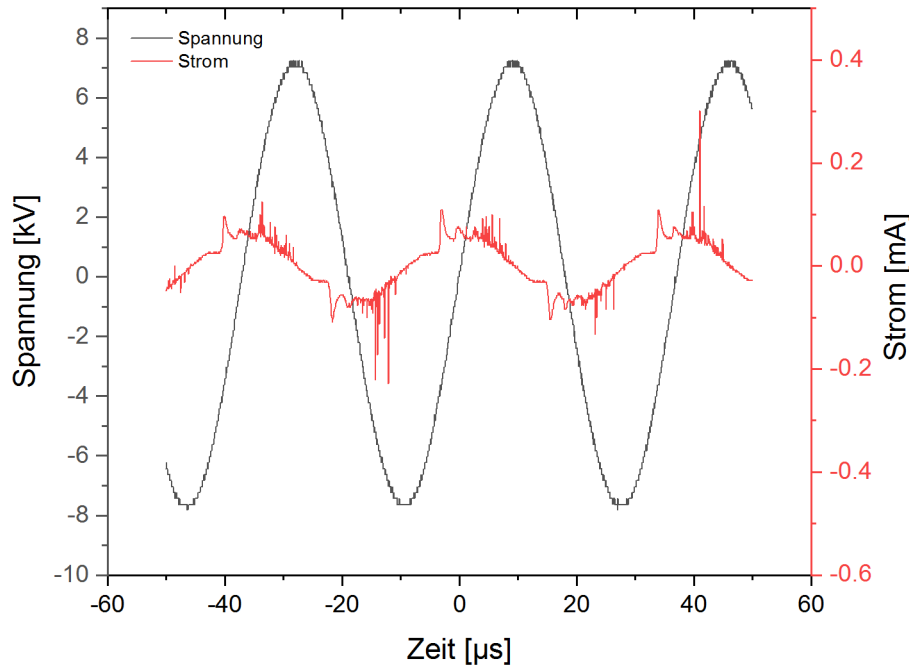


Abbildung 52: Strom(rot)-Spannungscharakteristik(schwarz) der planaren DBD ange-
regt durch den Sinusgenerator. Das Plasma zündet im Bereich des höchsten Anstiegs der Spannung. Die Zündung teilt sich auf mehrere Plasmapulse auf.

Erreicht die Spannung auf der aufsteigenden Flanke in Abbildung 52 einen bestimmten Schwellwert, so zündet das Plasma. Es bildet sich das Zentralfilament aus, wodurch Ladungsträger auf der gegenüberliegenden Elektrode deponiert werden. Das effektive elektrische Feld zwischen den Elektroden wird dadurch abgeschwächt und die Entladung erlischt. Dieser Prozess verläuft analog zum Rechteckgenerator. Allerdings wird beim Sinusgenerator nach der ersten Zündung die Spannung weiterhin erhöht. Gleichzeitig werden die Ladungen an den Oberflächen abgebaut und rekombinieren. Ist das äußere elektrische Feld hinreichend hoch, zündet das Plasma beim Erreichen einer weiteren Schwellspannung erneut. Die zweite Zündung erfolgt allerdings bevorzugt in einem Raumbereich, in dem sich wenige Ladungen, die das elektrische Feld abschwächen, befinden. Dadurch ergeben sich Emissionserscheinungen jeweils neben dem Zentralfilament. Dies ist in Abbildung 51 im zweiten Maximum bei 35 µs erkennbar. Dieser Ablauf von Zündung, Feldabschwächung und Neuzündung wiederholt sich bis der Schwellwert der angelegten Spannung zur Zündung eines Plasmas nicht mehr erreicht werden kann.

Wird der Hydridgenerator hinzugeschaltet, ergibt sich ein anderer Verlauf gemäß Abbildung 53.

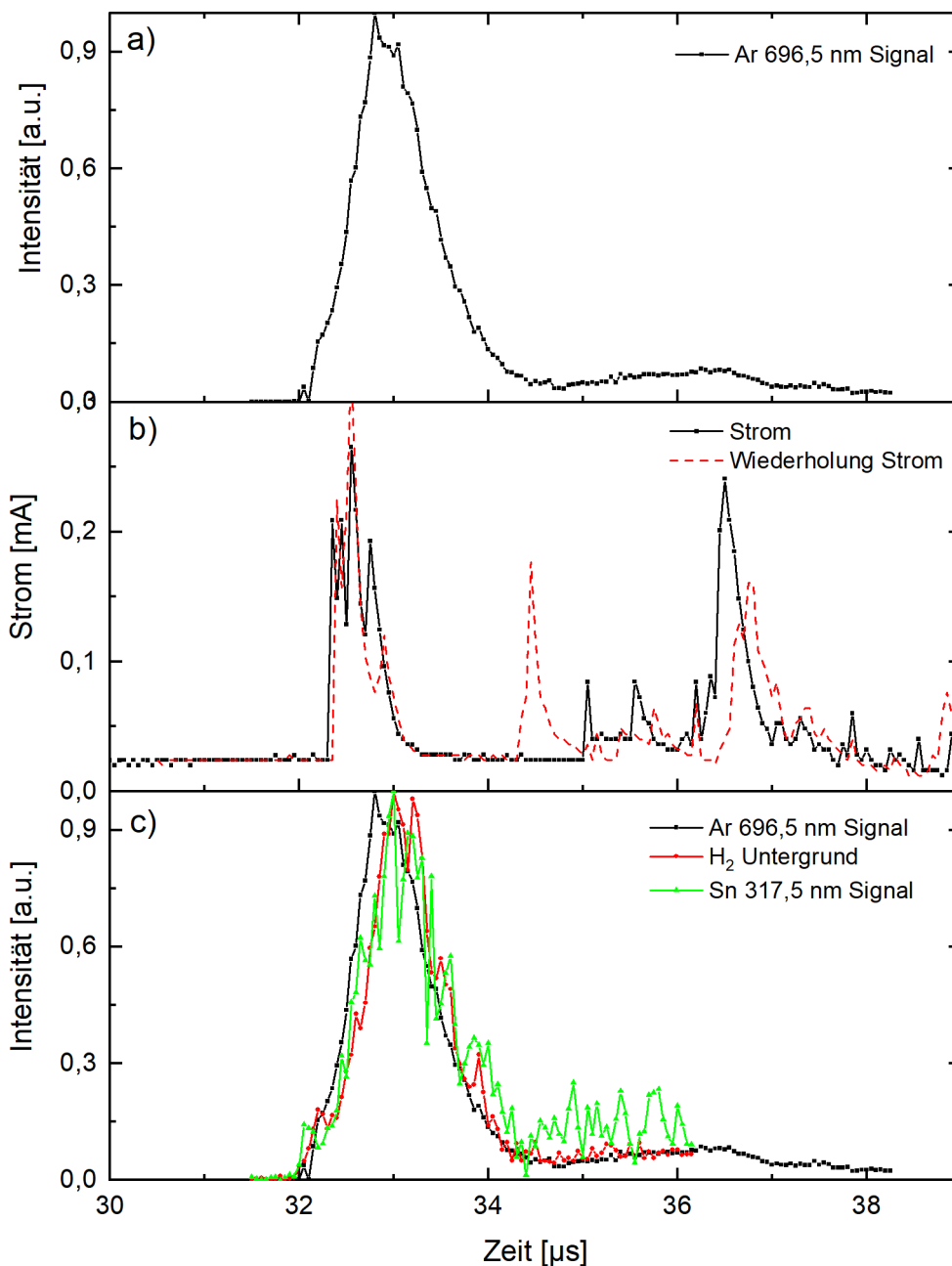


Abbildung 53: In Bild a) ist die zeitliche Entwicklung der Emission der Ar 696,5 nm Linie bei eingeschaltetem Hydridgenerator, in b) Einzelaufnahmen des Stromsignals und in c) die zeitliche Entwicklung der Emissionssignale von Argon, Wasserstoff und Zinn dargestellt.

Wie in Abbildung 53 a) abgebildet, sind beim Hinzuschalten des Hydridgenerators nur noch zwei Emissionserscheinungen der Argon 696,5 nm Linie zu beobachten. Gleichzeitig verkürzt sich das Plasma zeitlich um $4\ \mu\text{s}$ und erstreckt sich nur noch über ca. $6\ \mu\text{s}$. Der zweite Emissionspeak ist deutlich kleiner und flacher als der erste Peak. Be-

trachtet man den Strom in Abbildung 53 b), so ergibt sich ein deutlicher erster Peak bei $32,5 \mu\text{s}$. Ab $34 \mu\text{s}$ zündet eine Vielzahl weiterer Entladungen mit unterschiedlichen Peakhöhen. Bei der Wiederholung der Strommessung stellt sich heraus, dass der erste Peak weiterhin an der gleichen Position auftritt, die einzelnen späteren Peaks jedoch zu anderen Zeitpunkten auftreten. Die Strommessungen sind dabei Einzelaufnahmen ohne Mittlungen.

Da die Kamera jedoch über eine Vielzahl von Perioden und somit Zündungen des Plasmas mittelt, ergibt sich ein breiter ausgeschmierter zweiter Emissionspeak gemäß Abbildung 53 a). Dessen Höhe stellt lediglich die zeitliche Verteilung der Signale dar. Dies ist ein Nachteil der phasenaufgelösten Emissionsspektroskopie, da es erforderlich ist, dass die zu beobachtenden Phänomene zeitlich periodisch sind. Trotzdem lässt sich dadurch ein allgemeiner Verlauf abschätzen.

Wird nun von der Blindprobe auf die Zinnlösung gewechselt, so ergibt sich ein Emissionsverlauf gemäß Abbildung 53 c). Das Signal des Wasserstoff-Dissoziationskontinuums folgt zeitlich dem Signal von Argon. Die Emission von Zinn ist mit dem Maximum von Wasserstoff überlagert und es ergibt sich ein zweites, späteres Maximum bei $35 \mu\text{s}$. Dies lässt ebenfalls auf einen metastabil-getriebenen Anregungsprozess von Zinn schließen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Sinusgenerator in Argon die eingekoppelte Leistung auf einen Haupt- und mehrere Nebenpulse verteilt. Zinn lässt sich dabei sowohl in dem ersten, als auch in den weiteren Nebenpulsen messen, was analog zu Arsen auf zwei verschiedene Anregungsmechanismen schließen lässt. Auffällig ist auch, dass die Zeitdauer, in welcher noch Emission gemessen werden kann, im Vergleich zum Rechteckgenerator um einen Faktor 80 länger ist. Dies ist auf die unterschiedlichen Anstiege der Flanken der Anregungsspannung zurückzuführen.

Beim Wechsel zu Helium ergeben sich ebenfalls mehrere Emissionspeaks der $706,5 \text{ nm}$ Linie. Beim Hinzuschalten des Hybridgenerators reduzieren sich diese zu einem Peak mit breiter rechter Flanke. Auf die Darstellung wurde hier einerseits aufgrund der Analogie zu Argon verzichtet. Andererseits ist es nicht möglich mit dem Sinusgenerator ein zeitaufgelöstes Zinnsignal in Helium aufzunehmen, da es nicht unter dem Untergrund zu erkennen ist. Dies deckt sich mit den Messungen in Absorption. Aus diesem Grund werden die im weiteren Verlauf der Arbeit dargestellten Messungen mit dem Rechteckgenerator durchgeführt.

5.4. Emissionsprofile bei rechteckförmiger Anregung

Bei rechteckförmiger Anregung ergibt sich bei einer Spannung von 7 kV in Argon ein Verlauf für das Argon-, Wasserstoff- und Zinnsignal gemäß Abbildung 54.

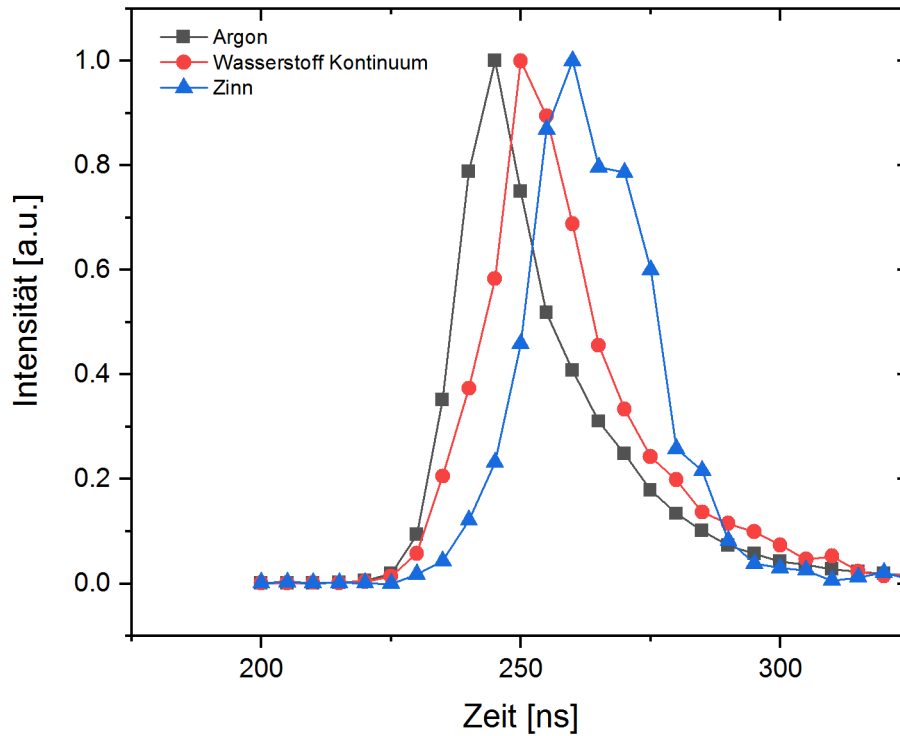


Abbildung 54: Zeitlicher Verlauf des Emissionssignals von Argon, des Wasserstoff-Kontinuums und von Zinn im mit dem Rechteckgenerator angeregten Argonplasma.

Analog ist das Emissionssignal im Heliumplasma mit rechteckförmiger Anregung in Abbildung 55 dargestellt.

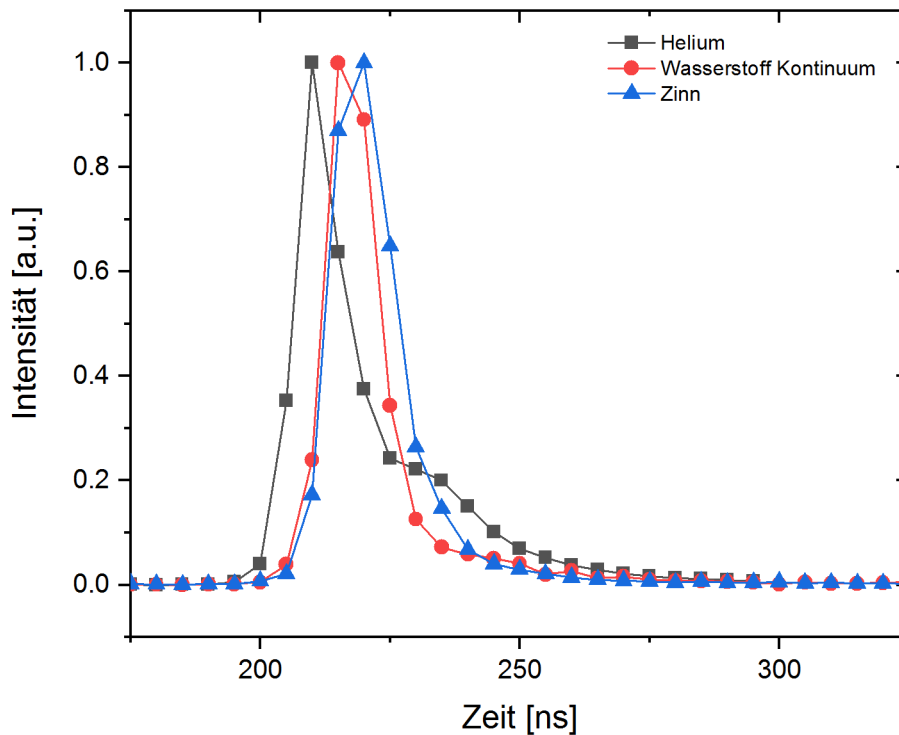


Abbildung 55: Emissionssignale von Helium, des Wasserstoff-Kontinuums und von Zinn im mit dem Rechteckgenerator angeregten Heliumplasma.

Das Emissionssignal mit dem Rechteckgenerator ist in beiden Gasen deutlich kürzer als bei sinusförmiger Anregung. Es ergibt sich für die in Abbildung 54 und 55 dargestellten Spezies nur ein einziges Maximum. Dabei werden ebenfalls die jeweiligen Emissionslinien der Entladungsgasatome Helium oder Argon zuerst angeregt. Diese Anregung erfolgt durch Elektronenstoß. Im Fall von Argon tritt das Maximum der Emission des Wasserstoff-Kontinuums 5 ns nach dem Maximum von Argon auf, seinerseits gefolgt von dem Maximum der Zinnemission in einem Abstand von 10 ns. Darüber hinaus weist der Zinn Peak in Argon eine breite rechte Schulter auf, welche auf den zusätzlichen Anregungsmechanismus durch langlebige Spezies wie Argon Metastabile hindeutet.

Gleichzeitig sind auch die absoluten Intensitäten der gemessenen Linien im Vergleich zur sinusförmigen Anregung höher. Für das Argonsignal im rechteckförmig angeregten Plasma ergibt sich beispielhaft ein 700-fach höheres Signal, als im sinusförmig angeregten Plasma. Die absoluten Intensitäten sind nicht in Abbildung 54 dargestellt und wurden aus den nicht-normierten Messdaten extrahiert.

Die Emission in Helium zeigt ein ähnliches Verhalten, jedoch überlagern sich die Signale des Wasserstoff-Kontinuums und von Zinn zeitlich. Die Emission ist zeitlich kontrahierter als in Argon.

Räumlich aufgelöste Messungen in Helium mit dem Rechteckgenerator zeigen, dass die Emission von Zinn hauptsächlich aus dem Bereich des Zentralfilaments stammt. Dieses

erlischt jedoch in Helium sehr schnell im Vergleich zu Argon. Dadurch ist auch die Emission von Zinn zeitlich kontrahierter in Helium. Eine mögliche Erklärung dafür lässt sich in den im Verlauf dargestellten räumlich aufgelösten Emissionsprofilen erkennen.

Da eine zeitlich aufgelöste Messung des Zinnsignals in Argon mit dem Rechteckgenerator möglich ist, lassen sich auch räumliche Profile zu unterschiedlichen Zeitpunkten erstellen. Dadurch lässt sich überprüfen an welchen Punkt zwischen den Elektroden Zinn angeregt wird. In Abbildung 56 sind jeweils Schnitte durch das Emissionsprofil der Sn 317,5 nm Linie dargestellt, die in x-y-Ebene aufgenommen wurden. Als Zeitpunkt wurde jeweils der Zeitpunkt mit maximaler Emission ausgewählt. Dies entspricht im Fall des Rechteckgenerators 260 ns und im Fall des Sinusgenerators 33 μ s.

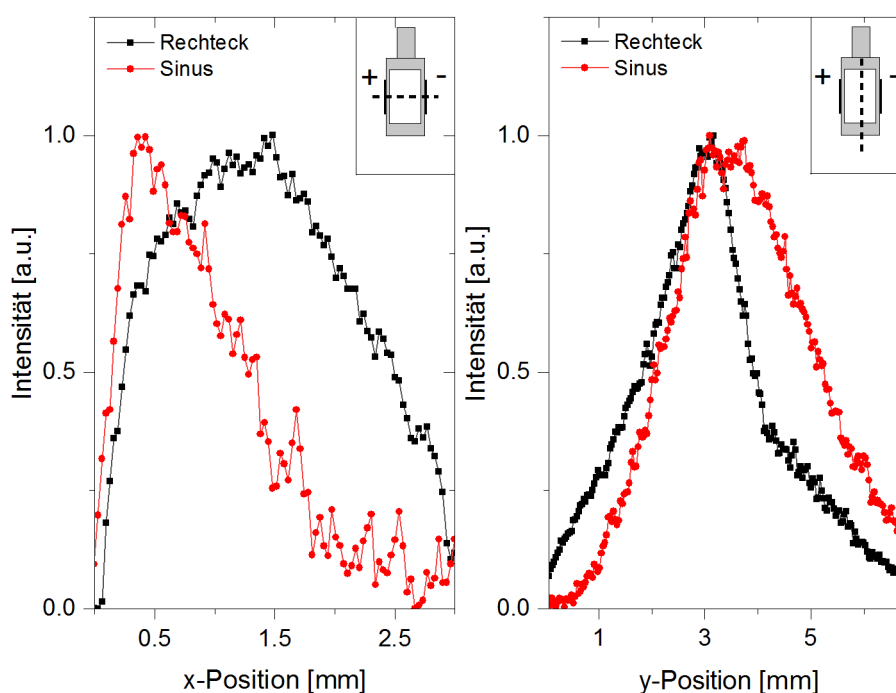


Abbildung 56: Schnitt durch das Emissionsprofil der Sn 317,5 nm Linie aufgenommen in x-y-Ebene entlang der x-Achse bei 3 mm in y-Richtung (links) und entlang der y-Achse bei 1,5 mm in x-Richtung (rechts).

Im linken Bild ist ein Schnitt entlang der x-Achse bei einer Position von 3 mm in y-Richtung abgebildet. Die Emission des Plasmas, angeregt durch den Sinusgenerator, befindet sich in Form eines schmalen Peaks im Bereich der positiven Elektrode und fällt zur negativen Elektrode hin ab. Das Maximum der Zinnemission beim rechteckförmig angeregten Plasma befindet sich im Zentrum zwischen den Elektroden. Für die negative Periode der Sinusspannung ist das Emissionsprofil von Zinn nahezu symmetrisch auf die negative Elektrode gespiegelt. Im Falle des Rechteckgenerators bleibt das Maximum jedoch im Zentrum. Demnach oszilliert die Emission beim Sinusgenerator über eine Entladungsperiode zwischen beiden Elektroden, wobei hingegen die Emission beim

Rechteckgenerator nahezu konstant bleibt. Die vertikalen Schnitte durch die Entladung im rechten Bild in Abbildung 56 sind für beide Generatoren vergleichbar.

Da die Emissionsintensität der Zinnatome proportional zu der Konzentration an angeregten Zinnatomen in der Entladung ist, lässt sich somit auch auf die Verteilung von angeregtem Zinn schließen. Beim Sinusgenerator befindet sich dieses direkt an der Glasoberfläche. Oberflächen stellen allerdings einen starken Verlustkanal für Analytatom dar, da sie dort deponiert werden oder chemische Reaktionen eingehen. Dadurch stehen sie nicht mehr zur Messung im Plasma zur Verfügung. Im Falle des Rechteckgenerators befinden sich die angeregten Zinnatome zentral zwischen den Elektroden, wodurch ein Verlust an der Wand der Entladung minimiert werden kann. Der Verlust an Analytatom trägt schlussendlich zu dem bereits vorgestellten niedrigeren Absorptionssignal mit dem Sinusgenerator bei.

Rotiert man die Entladung und betrachtet die Emission durch die Kammelektrode hindurch in y - z Ebene mit dem Rechteckgenerator, so ergibt sich ein seitliches Profil gemäß Abbildung 57. Die Messungen wurden analog zu den vorigen seitlichen Messungen durchgeführt.

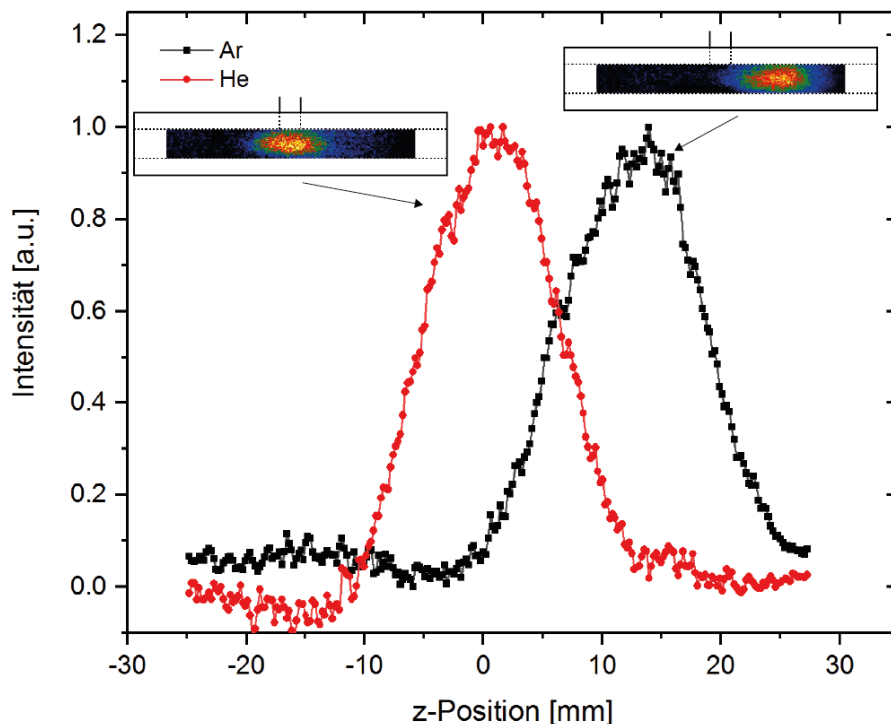


Abbildung 57: Horizontaler Schnitt durch das Emissionsprofil der Sn 317,5 nm Linie aufgenommen von der Seite in Argon (schwarz) und Helium (rot). Beide Verläufe wurden mit dem Rechteckgenerator aufgenommen. Position 0 repräsentiert die Position des Gaseinlasses. Die zugehörigen räumlich aufgelösten Bilder der Entladung sind zusätzlich hinzugefügt. Zeitlich befindet sich das Maximum von Argon bei 260 ns und von Helium bei 220 ns.

In Helium befindet sich das Maximum der Zinnemission im Zentralbereich der Entladung in der Nähe des Gaseinlasses. Das Maximum der Argonemission ist 14 mm in den rechten Entladungsarm verschoben. Im linken Arm, dessen Ende mit Parafilm verschlossen ist, ist keine Emission von Sn detektierbar. Dies ist auf die Ansammlung von Verunreinigungen zurückzuführen, die sich im verschlossenen Entladungsarm bildet. Argon Plasmen sind sehr anfällig gegenüber Verunreinigungen des Entladungsgases mit beispielsweise Gasen wie Stickstoff. Stickstoff stellt einen zusätzlichen Verlustkanal für die kinetische Energie der Elektronen zur Verfügung. Diese werden jedoch in einem Argonplasma benötigt, um direkt Argonionen zur Aufrechterhaltung des Plasmas zu erzeugen. In Helium ist es auch möglich über metastabil-getriebene Penning-Stöße Stickstoffionen zu erzeugen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass grundsätzlich neben Arsen auch Zinn in der planaren DBD angeregt werden kann. Jedoch ist für eine optimale Signalausbeute die Wahl des geeigneten Generators entscheidend. So zeigte sich mit dem Rechteckgenerator gegenüber dem üblicherweise verwendeten Sinusgenerator sowohl in Absorption als auch in Emission ein deutlich größeres Zinnsignal. Grund dafür ist einerseits die Zündung eines zentrierteren Plasmas zwischen den Elektroden und den damit verbundenen kleinen Verlusten des Analyten zu den Wänden. Andererseits koppelt der Rechteckgenerator seine Leistung in einem einzelnen Plasmapeak in die Entladung ein. Dadurch können lokal höhere Energiedichten erzeugt werden, wodurch sowohl eine größere Menge Analyt atomisiert, angeregt, aber auch wieder von der Wand entfernt werden kann. Beim Sinusgenerator wird die Leistung auf mindestens zwei Entladungspulse verteilt, wodurch pro Puls eine kleinere Leistungsdichte entsteht. Dadurch kann auch Wandmaterial wesentlich schwerer entfernt werden. Dies wird auch durch die vermehrten Ablagerungen, die nach der Messung mit bloßem Auge auf der Glasinnenseite beobachtet werden können, bestätigt. Dabei handelt es sich vermutlich um einerseits metallisches Zinn, aber auch um Zinnoxidverbindungen. Letztere sind mit dem Plasma deutlich schwerer von der Glasinnenseite abzulösen als Ablagerungen, die beim Betrieb mit Arsenhydrid entstehen. Dort entsteht ebenfalls metallisches Arsen, aber auch Arsenoxid. Eine exakte Erklärung für dieses Verhalten ist sehr komplex, da verschiedene Faktoren die Ablösung eines Materials von einer Oberfläche beeinflussen. So ist beispielsweise das Zinnoxid-Molekül polarer als das Arsenoxid-Molekül. Dadurch bindet es über Van-der-Waals Wechselwirkungen besser an die Glasoberfläche als Arsenoxid. Bei zunehmendem Schichtwachstum spielt jedoch auch die Beschaffenheit der Ablagerung eine Rolle. Da die Oxidschicht durch das Plasma mit Teilchen bombadiert wird, hängt der Abtrag auch durch von materialabhängigen Sputter-Ausbeuten ab. Diese können je nach Zusammensetzung des Oxids sehr unterschiedlich sein.

Nicht zu vernachlässigen ist auch der Einfluss von Wasserstoff aus dem Hydridgenerator. Wasserstoff liegt im Fall von Zinn in dreifacher Menge in der Entladung vor und

quencht das Plasma somit stärker. Dies ist auch der Grund, weshalb die Emissionsmaxima der Blindprobe in Arsen und Zinn nicht zeitlich übereinstimmen. Letztlich stellt sich der Rechteckgenerator als bevorzugte Quelle für die Messung von Zinn heraus, da er bei niedrigerer Spannung ein höheres Analytsignal hervorruft.

Die planaren DBDs wurden in vergangenen Abschnitten sehr ausgiebig diskutiert, da in diesen Bauformen die bisher niedrigsten Nachweisgrenzen mit optischen Methoden erreicht werden konnten. Allerdings erschwert die Bauform die zeitlich aufgelösten Messungen aufgrund des kleinen Elektrodenabstands von 3 mm deutlich. Ein kleiner Elektrodenabstand bedeutet, dass zeitlich ablaufende Phänomene nur auf sehr kleinen Zeit- und Raumskalen gemessen werden können. Eine weitere Plasmaquelle, die einen größeren Elektrodenabstand besitzt, ist die kapillarförmige DBD.

6. Emissionsmessungen an der kapillarförmigen DBD

6.1. Aufbau und Funktionsprinzip

Die kapillarförmige DBD besteht aus einer Quarzkapillare mit einem inneren Durchmesser von 1 mm und einem äußeren Durchmesser von 1,5 mm. Die verwendete Plasmaquelle ist in Abbildung 60 abgebildet. Sie ist an zwei Punkten eng mit Draht umwickelt, welcher anschließend verlötet wird. So ergeben sich zwei Elektroden mit einer Länge von jeweils 1 cm und einem Abstand von 1 cm. Die Kapillare wird in eine eigenständig 3D-gedruckte Halterung eingesetzt, welche das Anschließen einer Swagelok-Gasverbindung erlaubt. Wird an die Elektroden eine Wechselspannung angelegt und Helium oder Argon als Entladungsgas in die Kapillare eingeleitet, so zündet ein Plasma. Dazu werden abermals zwei Rechteckgeneratoren mit einer maximalen Spannungsamplitude von 7 kV bei einer Frequenz von 20 kHz bei Addition der Amplituden zweier Einzelgeneratoren verwendet. Aufgrund der geringen Ausdehnung der Kapillare wird das Plasma auf einen kleinen Raumbereich eingeschnürt. Dadurch können die im Verlauf beschriebenen Emissionsverläufe auf eine Raumdimension eingeschränkt werden. Mit dem bloßen Auge betrachtet ist das von der DBD emittierte Licht homogen im Entladungskanal zwischen den Elektroden verteilt. Durch zeit- und räumlich aufgelöste Spektroskopie kann jedoch gezeigt werden, dass dies keineswegs der Fall ist.

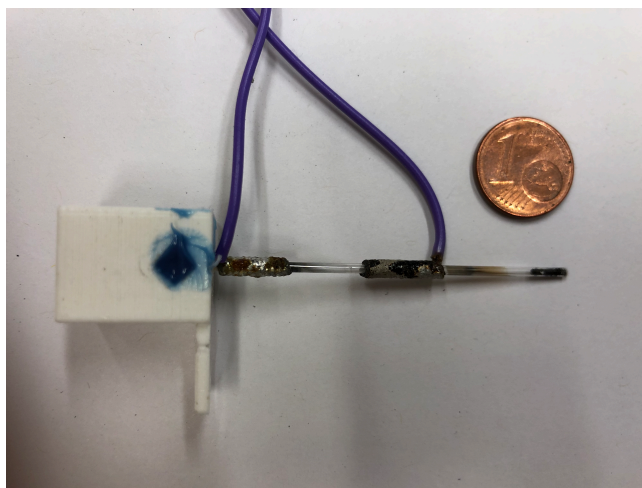


Abbildung 58: Foto der verwendeten kapillarförmigen Plasmaquelle mit breiten Elektroden. Auf der Oberfläche der Kapillare sind dunkle Ablagerungen aus den durchgeführten Messungen zu erkennen.

Analog zu den Messungen mit der planaren DBD wird die kapillarförmige DBD in die Fokusebene eines Spektrographen (GCA/McPherson Instruments, $f=1$ m, model M2015) eingebracht. Da die Entladung in Helium am stabilsten zündet, werden die folgenden Messungen in Helium durchgeführt. Aufgrund des Empfindlichkeitsbereiches des Gitters wurde repräsentativ für die Emission der Heliumatome die He 587,56 nm Linie ausgewählt. Gleichzeitig kann Helium auch bei 388,86 nm gemessen werden (vgl. Abbildung 45). Da die Betrachtungen in Helium durchgeführt werden, kann auch die Emission der Stickstoff-Ionen bei 391 nm gemessen werden. Neben dem Wasserstoffsignal des H_2 -Dissoziationskontinuums kann auch die Emission von atomarem Wasserstoff bei 486,14 nm gemessen werden.

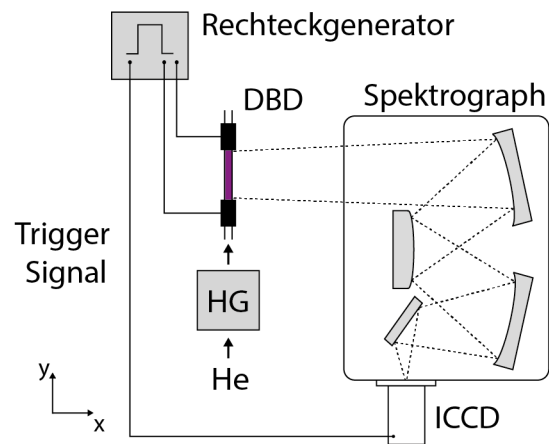


Abbildung 59: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur zeitaufgelösten Messung der Emission der kapillarförmigen DBD.

Die Messungen werden direkt unter analytischen Bedingungen mit Hinzuschalten des Hydridgenerators durchgeführt. Grund dafür ist, dass die Kapillare in reinem Helium bei 7 kV aufgrund der hohen Leistungsdichte im Plasma beschädigt werden würde. Dabei verdampfen die Lötstellen der Elektroden. Da jedoch eine kleinere Spannung zu einer stark abweichenden Dynamik der Entladung führen würde, wird auf die Messung verzichtet. Die dabei verwendeten Parameter des Hydridgenerators wurden dabei im Vergleich zu den zuvor durchgeführten Messungen mit Arsen nicht verändert.

Die Darstellung des Emissionssignals variiert jedoch von der Darstellung in den vorangegangenen Abschnitten. Aufgrund der geringen Breite der Kapillare ergeben sich im sichtbaren Bereich zwischen den Elektroden keine räumlich in x-Richtung aufgelösten Phänomene. Dadurch können die CCD-Chip-Zeilen in x-Richtung im Bereich der Kapillare gemittelt werden. Es ergibt sich so ein eindimensionales Intensitätsprofil zu einem bestimmten Zeitpunkt im Entladungszyklus entlang der Entladungsachse. Nimmt man das Emissionssignal einer Linie zu unterschiedlichen Zeitpunkten auf und reiht die Profile auf der Abszisse eines Graphen auf, so ergibt sich ein Konturgraph. Mit Hilfe dessen ist es möglich die gesamte Emissionsdynamik einer Linie in einem Bild zu erfassen.

Bei eingeschaltetem Hydridgenerator ergibt sich für die Helium 388,86 nm Linie ein Verlauf gemäß Abbildung 60. Die nachfolgenden Messungen sind in [59] publiziert.

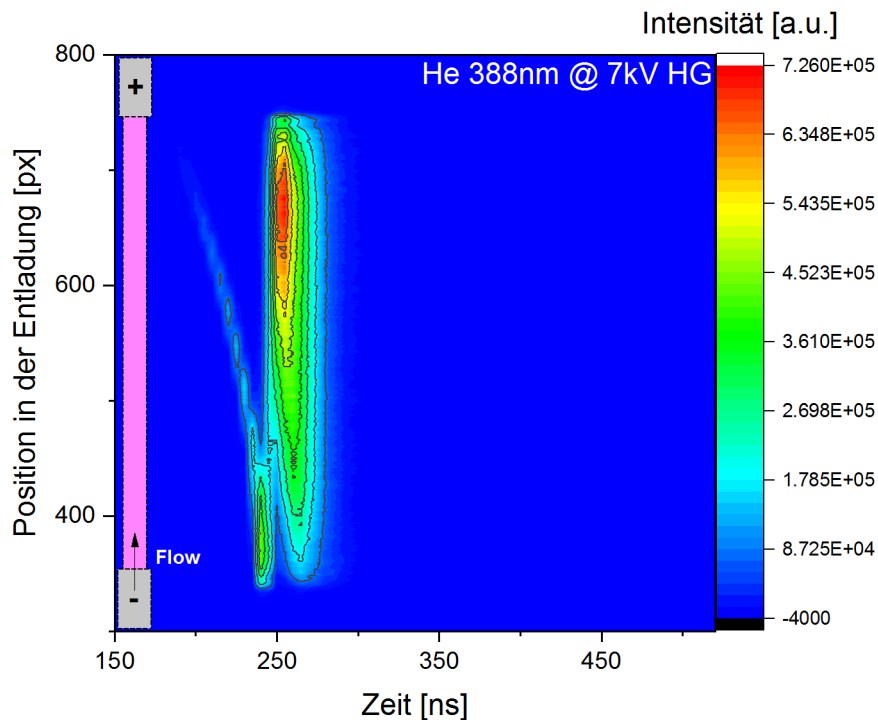


Abbildung 60: Konturgraph der Emissionsdynamik der Helium 388,86 nm Linie in Helium bei eingeschaltetem Hydridgenerator. Auf der Abszisse ist die Zeit in ns und auf der Ordinate die Position in der Entladung in Pixeln aufgetragen.

Analog zu den Betrachtungen im vorangegangenen Kapitel beginnt die Messung auf der steigenden Flanke des Spannungssignals. In diesem Fall bedeutet das, dass auf der Elektrode am Auslass der Kapillare eine positive Spannung anliegt.

Die Entladung zündet in Form einer kontrahierten kugelartigen Entladung an der positiven Elektrode. Die Emissionsfront propagiert innerhalb von ca. 80 ns zur negativen Elektrode. Innerhalb von 10 ns findet ein Rückzündungsprozess statt, welcher sich in einem hellen Emissionsbereich nahe der positiven Elektrode äußert. In den folgenden 30 ns nimmt die Emissionsintensität des Plasmas ab. Wie bereits in Abschnitt 2.3 für die Kapillare erläutert, ist der Zeitpunkt der hellsten Emission zeitlich mit dem Maximum des Plasmastroms überlagert. Dieser Bereich wird demnach im Verlauf ko-incidentes Plasma genannt. Die vorausgehende kontrahierte Emissionsfront wird *early plasma* genannt.

Erstaunlich ist, dass die allgemeinen Zündphänomene trotz der sehr unterschiedlichen Bauform mit der Emissionsdynamik in der planaren DBD übereinstimmen. So kommt es in beiden DBDs zur Ausbildung des *early plasmas*, welches zunächst den Entladungskanal überbrückt. In der Kapillare ist dieser Verlauf jedoch deutlich anschaulicher, da er über die Wegstrecke von 1 cm ausgedehnt ist. Gleichzeitig ist die Ausbreitung nicht

linear und es lässt sich in der Kapillare eine Beschleunigung der Emissionsfront ausmachen. In beiden Fällen handelt es sich jedoch um einen stark räumlich kontrahierten Emissionsbereich. Das koinzidente Plasma in der Kapillarentladung ist vergleichbar mit dem hellen rückzündenden Plasma in der planaren DBD.

Aufgrund der geringen Ausdehnung der Kapillare in x-Richtung ist es nun auch möglich den zeitlichen Verlauf der Stickstoff-Ionen-Emission zu messen. Für die Stickstoff- N_2^+ -Ionen bei der 391 nm Linie ergibt sich ein Verlauf gemäß Abbildung 61.

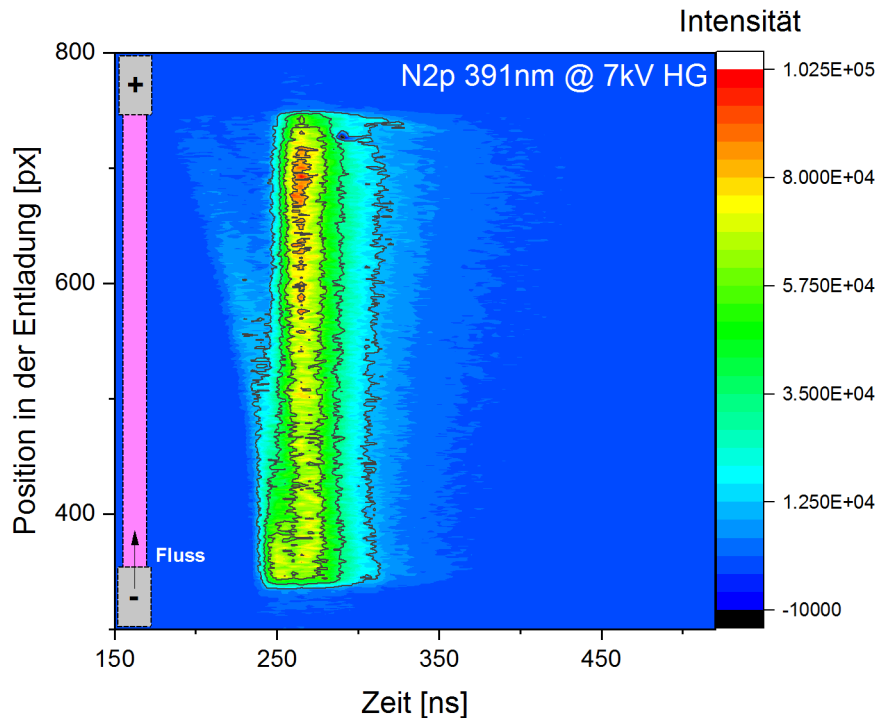


Abbildung 61: Konturgraph der Emissionsdynamik der N_2^+ 391 nm Linie in Helium bei eingeschaltetem Hydridgenerator. Auf der Abszisse ist die Zeit in ns und auf der Ordinate die Position in der Entladung in Pixeln aufgetragen.

Das Signal von N_2^+ ähnelt im Verlauf der Emissionsdynamik der Helium Linie. Jedoch ist die Emission der kontrahierten Entladung des *early plasmas* deutlich verschmierter und hinterlässt eine Spur. Das Maximum befindet sich örtlich an der gleichen Position wie das Maximum des Heliumsignals. Es folgt jedoch zeitlich dem Maximum der 388,86 nm Linie um 10 ns. Gleichzeitig ist das N_2^+ Signal zeitlich länger ausgedehnt. Nach 100 ns sind bei N_2^+ noch 5 % des maximalen Signals und bei He nur noch 0,2 % messbar.

Die lange zeitliche Ausdehnung in Verbindung mit der zeitlichen Verschiebung und dem ähnlichen Ort der Anregung lässt darauf schließen, dass ähnlich wie in der planaren DBD die Stickstoff-Ionen ebenfalls durch Helium-Metastabile erzeugt werden. Mit Hilfe

der Konturgraphen und der gering ausgedehnten Kapillare ist es somit möglich, zeitlich die Anregungszeitpunkte einzelner Spezies zu trennen.

Für das Signal des Wasserstoff-Kontinuums wurde die Emission der 228,8 nm Linie aufgenommen und in einem Konturgraphen in Abbildung 62 dargestellt.

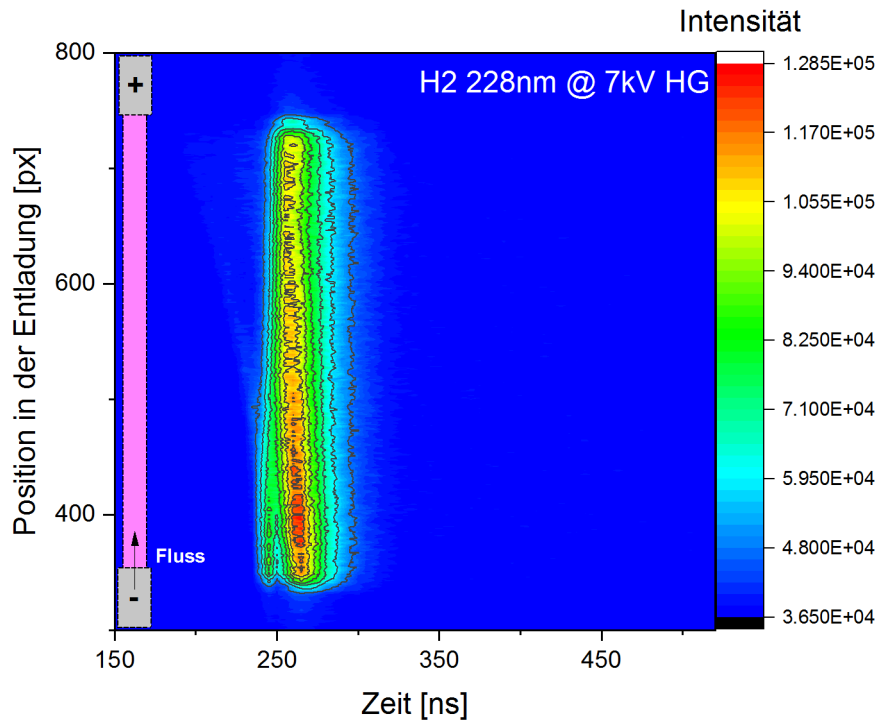


Abbildung 62: Konturgraph der Emissionsdynamik des Wasserstoffkontinuums bei 228,8 nm in Helium bei eingeschaltetem Hydridgenerator. Auf der Abszisse ist die Zeit in ns und auf der Ordinate die Position in der Entladung in Pixeln aufgetragen.

In Abbildung 62 ist nahezu keine Emission aus dem *early plasma* Bereich zu erkennen. Die Hauptemission stammt aus dem späteren koinzidenten Plasma. Im Vergleich zu Abbildung 60 und 61 ist das Emissionsmaximum jedoch in der Nähe der negativen Elektrode. In Hinblick auf die zeitliche Ausdehnung ist die Emission vergleichbar mit der Emission des Heliumsignals.

Das Wasserstoff-Kontinuum liefert Informationen über Teilchendichten des molekularen Wasserstoffs in der Entladung. Da sich an der negativen Elektrode auch der Gaseinlass befindet wird der einströmende molekulare Wasserstoff dissoziiert und es entstehen atomare Wasserstoff-Radikale, die den Entladungskanal passieren. Diese liefern aber keinen Beitrag mehr zu der Emission des Wasserstoff-Kontinuums und das Signal des Kontinuums fällt in Richtung der positiven Elektrode ab.

Im Umkehrschluss bedeutet das jedoch, dass die Emission des atomaren Wasserstoffs in Richtung des Gasauslasses zunehmen muss. Dies lässt sich durch die Emissionsdynamik

der H 486,14 nm überprüfen. Der sich ergebende Konturgraph für die H 486,14 nm Linie ist in Abbildung 63 dargestellt.

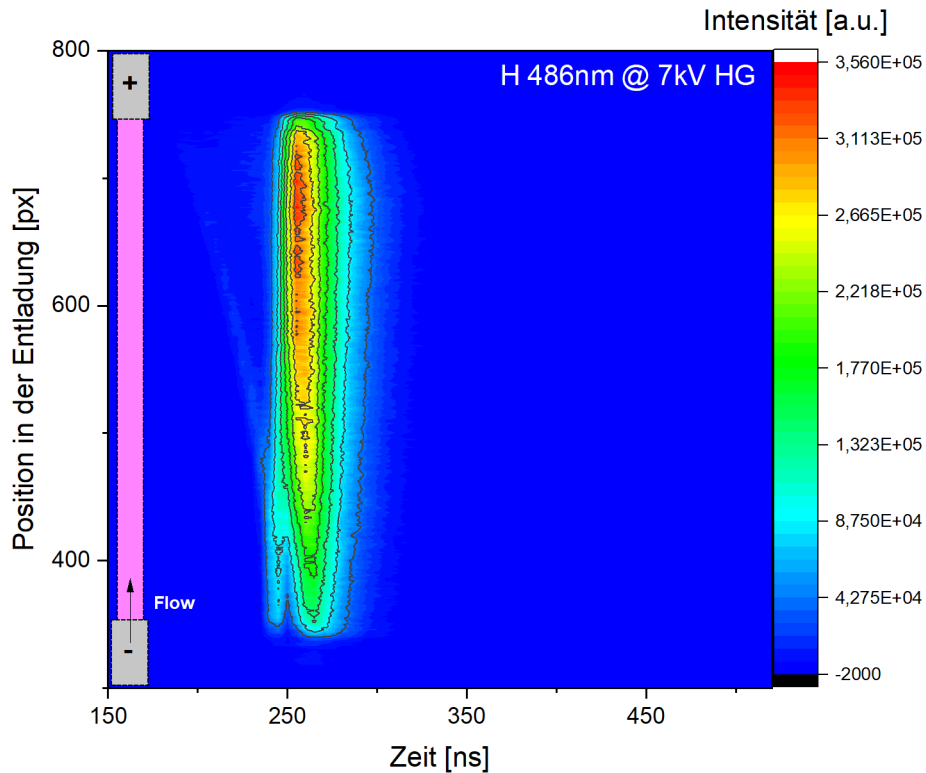


Abbildung 63: Konturgraph der Emissionsdynamik des atomaren Wasserstoffsignals bei 486,14 nm in Helium bei eingeschaltetem Hydridgenerator. Auf der Abszisse ist die Zeit in ns und auf der Ordinate die Position in der Entladung in Pixeln aufgetragen.

Tatsächlich ist das Signal für atomaren Wasserstoff am höchsten im Bereich des Gasauslasses und nimmt in Richtung des Gaseinlasses ab. Dies bestätigt die zuvor getätigte Vermutung. Die zeitliche Ausdehnung ähnelt sich jedoch.

Die negativen Werte in der Intensitätsskala entstehen durch die Subtraktion des Wasserstoff-Untergrunds. Da beide Messungen nacheinander durchgeführt wurden und der Wasserstoff-Untergrund, sowie das Messsignal nicht vollständig zeitlich konstant sind, können bei der Subtraktion Fehler entstehen.

Da nun das grundlegende Emissionsverhalten der kapillarförmigen DBD dargestellt wurde, wird nun im Verlauf der sich ergebende Vorteil der zeitlich und räumlich aufgelösten Emissionsspektroskopie für die Analytik vorgestellt.

6.2. Analytische Anwendung der zeitlich aufgelösten Emissionsmessungen

Ähnlich wie für die planare DBD ergibt sich beim Einschalten des Hydridgenerators ein hohes Wasserstoff-Untergrund Signal, auf welchem die Arsen Linien liegen. Dies ist für die Kapillare in Abbildung 64 für eine hohe Arsenkonzentration von 12 ppm illustriert. Das Spektrum wird mit einem kommerziellen Spektrometer (Ocean Optics USB 4000) aufgenommen. Die optische Faser zeigt dabei in Richtung des Gasauslasses der Kapillare mit einem Abstand von 2 cm.

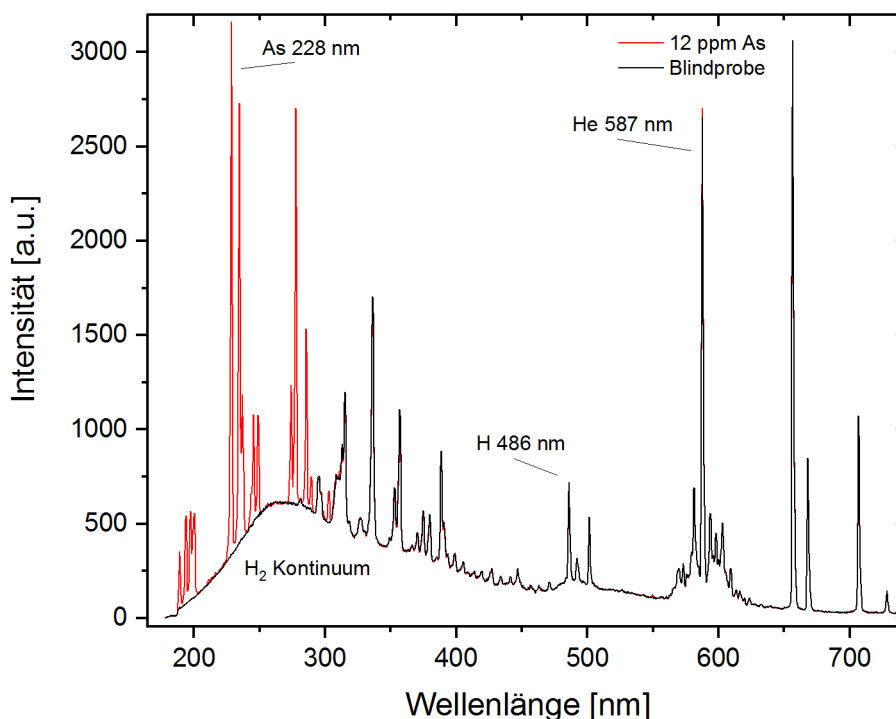


Abbildung 64: Spektrum der kapillarförmigen DBD aufgezeichnet mit einem kommerziellen, nicht zeitlich aufgelösten Ocean Optics USB Spektrometer. Die optische Faser wurde dabei parallel zur Kapillare in deren Öffnungsbereich eingebracht.

Es sind die typischen Heliumlinien zu erkennen, sowie die im vorigen beschriebenen Abschnitt die H 486,14 nm Linie. Die Arsenlinien befinden sich auf dem sehr hohen Wasserstoff-Kontinuum, wie auch schon in Abbildung 31 für die planare DBD beobachtet werden konnte.

Für eine geringe Konzentration von Arsen wird es jedoch nicht möglich dieses Signal vom Untergrund zu unterscheiden. Da die Arsenlinien auf dem Kontinuum liegen, ist die additive Ungenauigkeit der beiden Signale ein entscheidender Faktor.

$$\Delta I_{Gesamt} = \Delta I_{Kontinuum} + \Delta I_{Arsensignal} \quad (32)$$

Es wäre demnach optimal beide Signale voneinander zu trennen. Da dies spektral nicht möglich ist, verbleibt eine zeitliche und räumliche Trennung. Es konnte bereits gezeigt werden, dass verschiedene Spezies in der Entladung zu unterschiedlichen Zeitpunkten angeregt werden. In Abbildung 41 in der planaren Entladung tritt die Emission von Arsen beispielsweise sehr spät auf. Jedoch ist es aufgrund der Bauweise der Entladung sehr schwierig aus dem Emissionssignal einen Signalwert für beispielsweise eine Kalibrationskurve zu extrahieren. Die Kapillare weist jedoch die geringe räumliche Ausdehnung in x-Richtung auf, die es ermöglicht Konturgraphen anzufertigen. Aus diesen ist es möglich ein Signal einfach zu extrahieren.

So ergibt sich für das Signal der As 228,8 nm Linie bei einer Konzentration von 12 ppm ein Konturgraph gemäß Abbildung 65. Der Wasserstoff-Dissoziationsuntergrund wurde dabei bereits abgezogen.

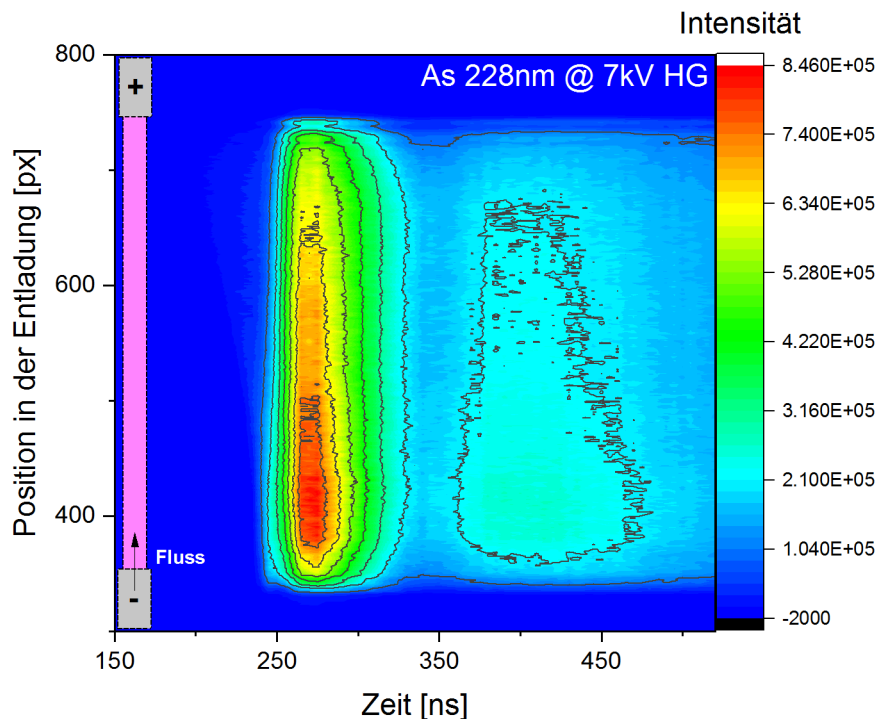


Abbildung 65: Konturgraph der Emissionsdynamik des Arsensignals bei 228,8 nm in Helium bei eingeschaltetem Hydridgenerator. Auf der Abszisse ist die Zeit in ns und auf der Ordinate die Position in der Entladung in Pixeln aufgetragen.

Das maximale Arsenignal befindet sich bei 270 ns in Form eines hellen Leuchtens im Bereich der negativen Elektrode. Anschließend fällt das Signal auf ein lokales Minimum

bei 350 ns. Es folgt ein weiterer Signalanstieg dessen Maximum einem Drittel der Intensität des ersten Maximums entspricht. Im weiteren Verlauf nimmt das Signal wieder ab.

Die Entstehung des zweiten um 150 ns verschobenen Maximums des Arsensignals ist dabei keineswegs trivial zu erklären. Eine mögliche Erklärung sind unterschiedliche Anregungsmechanismen beider Maxima. So wird das Arsen im ersten Maximum im elektronenstoßdominierten koinzidenten Plasma angeregt. Aufgrund der großen zeitlichen Verschiebung des zweiten Maximums kommen als Anregungsmechanismus abermals Helium-Metastabile in Frage. Jedoch ist es zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich zu bestimmen, welcher Mechanismus genau dafür verantwortlich ist. Dies wird im Verlauf in Kapitel 6.3 untersucht.

Das zweite Maximum der Arsenemission hat jedoch einen großen Vorteil für die Analytik. Da zum Zeitpunkt des zweiten Maximums keine Emission des Wasserstoff-Kontinuums gemäß Abbildung 62 mehr messbar ist, ist eine zeitliche Trennung von Signal und Untergrund möglich. Dies ist für den ersten höheren Arsen Peak nicht der Fall. Die lange Ausdehnung des zweiten Peaks erlaubt darüber hinaus die Integration der Pixel über einen sehr breiten Zeitbereich. Da die Kamera in der Lage ist, das Signal aus den Pixeln während eines selektierten Zeitbereichs zu addieren, lässt sich diese Integration des Signals auch direkt mit der Kamera erzeugen. Dazu muss lediglich die Gatebreite der Kamera auf beispielsweise 200 ns mit einem Delay von 350 ns eingestellt werden.

Werden nun für verschiedene Analytkonzentrationen die Arsensignale gemäß der vorgestellten Methode aufgenommen, ist es möglich eine Kalibrationskurve zu erstellen. Die Arsenkonzentration des Analyten wurde dabei über einen Bereich von fast 4 Größenordnungen variiert. Die dazugehörigen Kalibrationskurven der herkömmlichen zeitlich integrierenden Methode und der zeitlich aufgelösten Methode sind in Abbildung 66 dargestellt. Es wurde dabei, wie in der analytischen Chemie üblich, eine doppelt logarithmische Darstellungsform gewählt, um einen möglichst großen Wertebereich anschaulich darzustellen. Die Fehler in der Abbildung ergeben sich aus der Standardabweichung drei verschiedener Messungen.

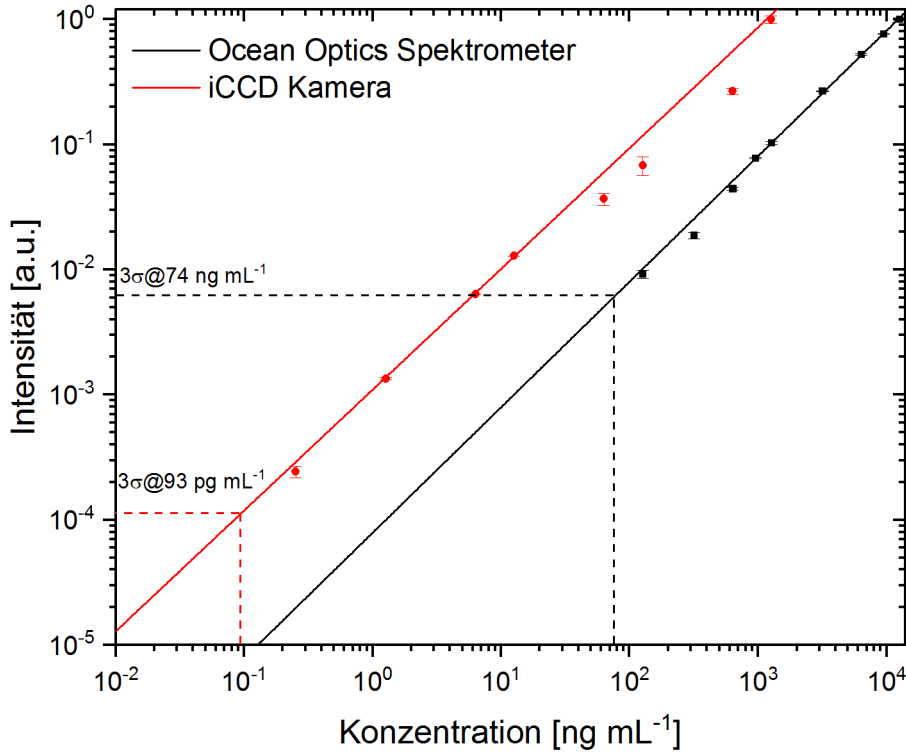


Abbildung 66: Kalibrationskurve für die zeitlich aufgelösten Messungen mit der iCCD-Kamera (rot) im Vergleich zu der Kalibrationskurve des zeitlich integrierenden Spektrometers (schwarz). Mit der Kamera konnte die mit dem Ocean Optics Spektrometer erreichte Nachweisgrenze von 74 ng mL^{-1} um drei Größenordnungen auf 93 pg mL^{-1} verbessert werden.

Die mit der iCCD-Kamera aufgenommene Kalibrationskurve (rot) ist linear über fast vier Größenordnungen. Dazu wurden die Messwerte auf das Maximum normiert und linear gefittet. Der sich ergebende Anstieg beträgt 0,97 mit einem Standardfehler von 0,03. Die Nachweisgrenze wurde durch das 3σ Kriterium bestimmt. Demnach kann eine bestimmte Konzentration eines Analyten nachgewiesen werden, wenn das korrespondierende Signal mindestens einen Faktor drei über der Höhe des Rauschens liegt. Diese Berechnung ist ein Standard in der analytischen Chemie. Die Nachweisgrenze c_{LOD} für die neue Methode liegt demnach bei

$$c_{LOD} = 93 \text{ pg mL}^{-1}. \quad (33)$$

Zum Vergleich wurde die Kalibration mit einem herkömmlichen zeitlich integrierendem Ocean Optics Spektrometer wiederholt. Dieses erreicht aufgrund der Probleme mit dem Rauschsignal und dem hohen Wasserstoff-Untergrund lediglich eine Nachweisgrenze von

$$c_{LOD} = 74 \text{ ng mL}^{-1}. \quad (34)$$

Der Anstieg der Kalibrationskurve im doppelt logarithmischen Raum beträgt 1,00 mit einem Fehler von 0,02. Die zeitlich aufgelösten Messungen mit der iCCD-Kamera erreichen somit eine um drei Größenordnungen niedrigere Nachweisgrenze als das Ocean Optics Spektrometer. Dabei ist anzumerken, dass der Grund dafür nicht in erster Linie die höhere Empfindlichkeit der iCCD-Kamera ist, da der Flaschenhals der Messung das gemessene Rauschen des Wasserstoff-Untergrunds ist.

Hervorzuheben ist dabei auch der breite lineare Bereich der Konzentration. In der analytischen Chemie ist oft nur die Nachweisgrenze für kleinere Konzentrationen interessant. Jedoch konnte durch die Kalibration gezeigt werden, dass auch bei hohen Konzentrationen noch ein zuverlässiges Analytsignal in der kapillarförmigen DBD gemessen werden kann.

Eine hohe Konzentration von Arsen führt jedoch zu einer starken Beschichtung der Glasoberflächen, wie in Abbildung 67 dargestellt ist. Die Zusammensetzung der Beschichtung kann dabei stark variieren. Wird das Plasma mit einer hohen Analytkonzentration im Bereich größer als 10 ppm betrieben, so bilden sich schwarz glänzende Ablagerungen im Bereich außerhalb des Entladungskanals. Dies ist im oberen Bild in Abbildung 67 dargestellt. Es handelt sich dabei vermutlich um metallische Arsenverbindungen. Wird das Plasma bei kleiner Spannung und ebenfalls hoher Analytkonzentration betrieben, so ergeben sich Ablagerungen gemäß der zweiten Reihe in Abbildung 67. Der weißlichen Farbe nach zu urteilen handelt es sich um Oxidverbindungen, die kristallin auf der Innenseite der Glaskapillare entstehen. Bei anschließender Erhöhung der Betriebsspannung des Plasmas, werden diese umgewandelt und von der Glasoberfläche entfernt. Gleichzeitig bildet sich der schwarz glänzende Film gemäß des oberen Bildes in Abbildung 67. Die genaue Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Ablagerung wäre beispielsweise mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) möglich, würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

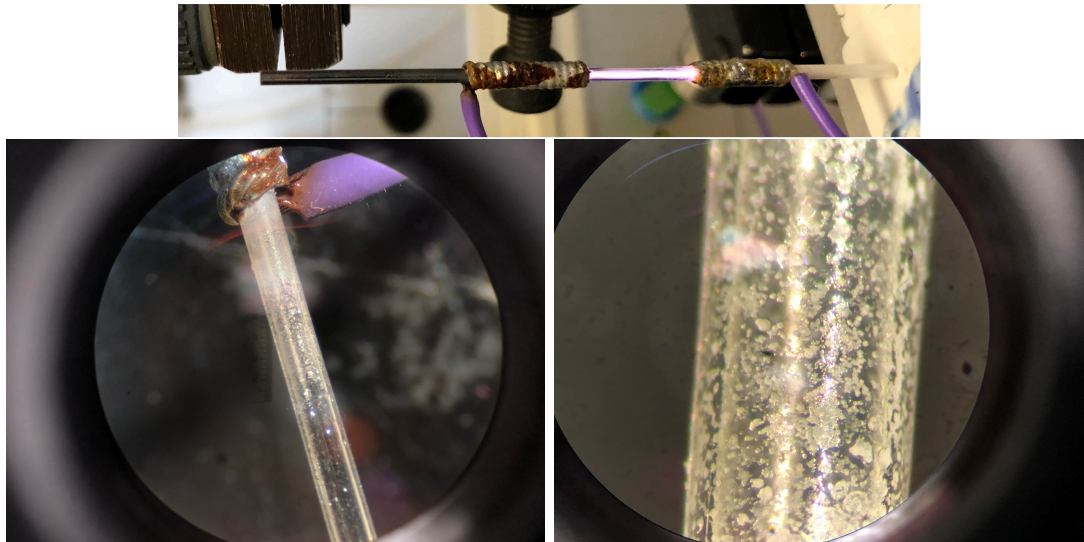


Abbildung 67: Ablagerungen an der Innenseite der Glaskapillare außerhalb des Elektrodenzwischenraums (oberes Bild) und zwischen den Elektroden (untere Reihe). Letztere sind durch ein Mikroskop abgebildet.

Die Ablagerungen führen zu einem Verlust des Analyten im Atomisierer und demnach zu einem Abflachen der Kalibrationskurve im Bereich hoher Konzentrationen. Dies ist insbesondere für die planare Entladung stark ausgeprägt, da der Entladungskanal sehr breit ist. Dadurch ist im Randbereich die Leistungsdichte des Plasmas nicht ausreichend, um die Ablagerungen zu entfernen. In der Kapillare wird jedoch eine höhere Plasmadichte erzeugt, wodurch das Gleichgewicht zwischen Deposition und Abtragung in Richtung der Abtragung verschoben wird und keine Depositionen im optisch relevanten Bereich zwischen den Elektroden auftreten.

Es konnte demnach gezeigt werden, dass die kapillarförmige DBD aufgrund des breiten Messbereichs ein sehr universelles Werkzeug in Bereich der Elementdetektierung ist.

6.3. Das Verhalten des zweiten Arsen-Peaks

Im vorigen Abschnitt wurde der zweite breitere Arsen-Peak aus Abbildung 65 zur Kalibration herangezogen. Der Ursprung des zweiten Arsen-Peaks aus Abbildung ist jedoch nicht trivial zu erklären. Es könnte sich auch um ein durch den Hydridgenerator verursachtes Artefakt handeln. Gleichzeitig ist das System aus Plasma und Hydridgenerator sehr starr und erlaubt wenige Parametervariationen. So ist es beispielsweise nicht möglich die Wasserstoffkonzentration zu verändern. Für die Emissionsspektrometrie ist dies jedoch interessant, da eine große Menge an Wasserstoff das Emissionssignal der Entladung quencht. *Zhu et al.* zeigten, dass in Absorptionsspektrometrie das Arsensignal verschwindet, wenn kein Wasserstoff beigemischt wird [60].

Um zu überprüfen, ob das Signal auch in Emission verschwindet, werden im Verlauf Messungen durchgeführt, in denen das Arsenhydrid direkt aus einer kommerziell erhältlichen Gasmischung stammt. Dabei wird eine Mischung von 10 ppm Arsenhydrid in Helium verwendet. Optional kann Wasserstoff extern über eine weitere Gasflasche dem Entladungsgas beigemischt werden.

Die kapillarförmige DBD wird dazu vor den Kymera Gitterspektrograph montiert. In den folgenden Messungen wird die Entladung auf den nur auf 10 μm leicht geöffneten Spalt des Spektrographen abgebildet. Dadurch wird die räumliche Auflösung in y-x-Richtung aufgegeben, jedoch ist es möglich zeitaufgelöste Spektren der Entladung aufzunehmen. Dies trägt darüber hinaus signifikant zur Reduktion der Messdauer bei, da so sämtliche Pixel über die Länge der Entladung gebinnt werden können.

Zunächst wird die Entladung in Helium unter Hinzugabe des Mischgases aus der Gasflasche ohne Wasserstoff gezündet, um zu überprüfen, ob trotzdem ein Arsenignal beobachtet werden kann. Der Fluss aus der Flasche beträgt dabei 50 ccm und der zusätzliche Heliumfluss 350 ccm, was eine Arsenkonzentration von 1,25 ppm ergibt. Die Entladung wurde bei 7 kV gezündet. Der zeitliche Verlauf der Emission der einzelnen Spezies (As 234,98 nm, N₂ 337 nm, N₂⁺ 391 nm, He 706,5 nm, O 777,2 nm) ist unten in Abbildung 68 dargestellt. Dabei wurden die Emissionssignale auf die jeweiligen Intensitätsmaxima normiert, um die Verläufe zu vergleichen. Oben in Abbildung 68 ist die Emission der Entladung in 0. Ordnung der Gitterposition mit bestehender Auflösung in y-Richtung dargestellt. Dieser Graph entspricht somit der wellenlängenintegrierten Emission des Plasmas.

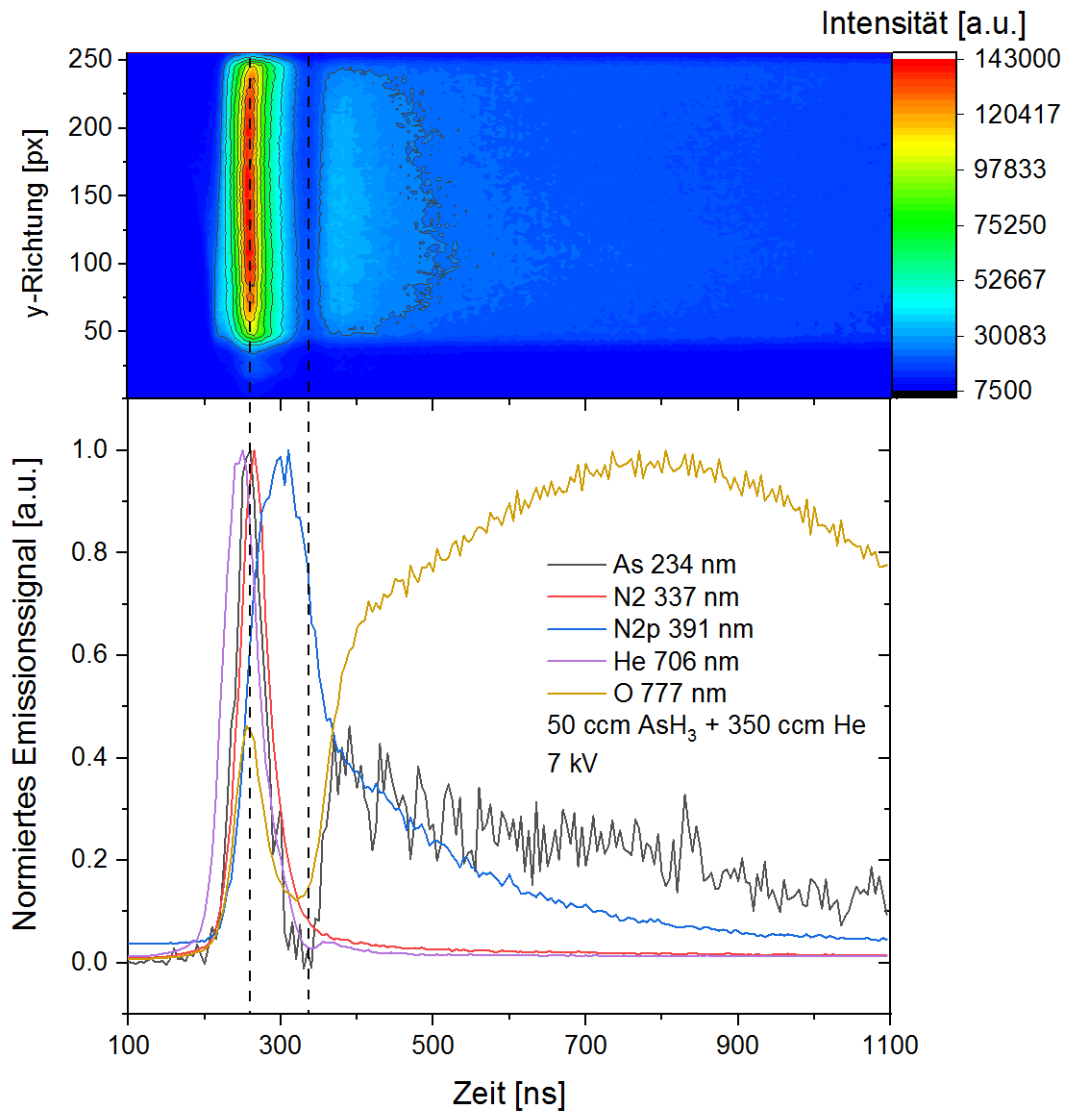


Abbildung 68: Emissionsverlauf einzelner Spezies in der Kapillarentladung ohne künstliche Hinzugabe von Wasserstoff. Der Analyt in Form von Arsenhydrid wird über eine Gasflasche eingeleitet. Die obere Abbildung zeigt die räumlich aufgelöste Emission der Entladung in 0. Ordnung. Der untere Graph ergibt sich aus dem in y-Richtung gebinteten Signal für die jeweiligen Spezies.

Das Signal der He 706,5 nm Linie tritt als erstes in Form eines scharfen Peaks auf und fällt schnell wieder ab. Eine ähnliche Form zeigt das Signal des molekularen Stickstoffs. Die Emission der Stickstoffionen ist zeitlich um 50 ns zum Maximum von der Heliumlinie verschoben. Die abfallende Flanke des Signals weist dabei deutlich zwei verschiedene Anstiege auf. Bis 380 ns fällt das Signal schnell und danach deutlich langsamer. Der zweite Bereich ist dabei der von den verbleibenden Helium-Metastabilen

angeregte Signalanteil.

Es kann ein Arsenignal gemessen werden, obwohl kein Wasserstoff zu der Entladung hinzugegeben wird. Dabei ergibt sich ein schmales Maximum bei 255 ns und ein anschließendes Minimum bei 325 ns. Danach wächst das Signal sprunghaft erneut auf 40 % des maximalen Signals bei 370 ns an und fällt anschließend langsam ab. So sind auch hier ohne Wasserstoff zwei Maxima zu beobachten. Arsen ist jedoch nicht die einzige Linie, die auch ein zweites Emissionsmaximum aufweist.

Für die O 777,2 nm Linie ergibt sich ein Maximum bei 255 ns mit einem nachfolgenden Signalabfall und einem Minimum bei 325 ns. Allerdings steigt danach das Signal signifikant an und erreicht bei 795 ns schließlich ein breites Maximum. Anschließend fällt das Signal wieder ab.

Die Gemeinsamkeit der Sauerstoff- und der Arsenlinie ist, dass diese erst angeregt werden können, wenn ihr Ursprungsmolekül dissoziiert wurde. So muss für Arsen zunächst die Arsenhydridverbindung AsH_3 und für Sauerstoff molekulares O_2 aufgebrochen werden. Dies erfolgt zunächst im sehr energiereichen koinzidenten Plasma. Im *early plasma* kann fast keine Emission beider Stoffe beobachtet werden. Ein weiterer Dissoziationsmechanismus sind jedoch die Penning-Stöße mit Helium Metastabilen, die jedoch zunächst gebildet werden müssen. So können auch nach dem Minimum bei ca. 325 ns Stoffe mit niedrigeren Dissoziations- und Anregungsenergien angeregt werden. Im oberen Teil der Abbildung 68 ist zu erkennen, dass wellenlängenintegriert der Großteil der Emission der Entladung aus dem ersten Maximum stammt, jedoch auch ein hoher Anteil an Emission durch O und As erzeugt werden.

Diese Beobachtungen haben gezeigt, dass neben dem zunächst vermuteten ausschließlich stattfindenden 3-Schritt-Dissoziationsmechanismus des AsH_3 über Wasserstoff-Radikale ein weiterer Dissoziationsmechanismus existieren muss. Dies bestätigt das Auftreten des zweiten Maximums im vorigen Kapitel 6.2.

Dieses Maximum kann nun weiter für unterschiedliche Spannungen untersucht werden. Durch das reduzierte Quenching des Plasmas ergibt sich auch ein größerer Wertebereich für eine Spannungsvariation. In Abbildung 69 ist der zeitliche Verlauf der Intensität der Arsen 234,98 nm Linie für die drei verschiedenen Spannungen 5 kV, 6 kV und 7 kV ohne die Hinzugabe von Wasserstoff dargestellt.

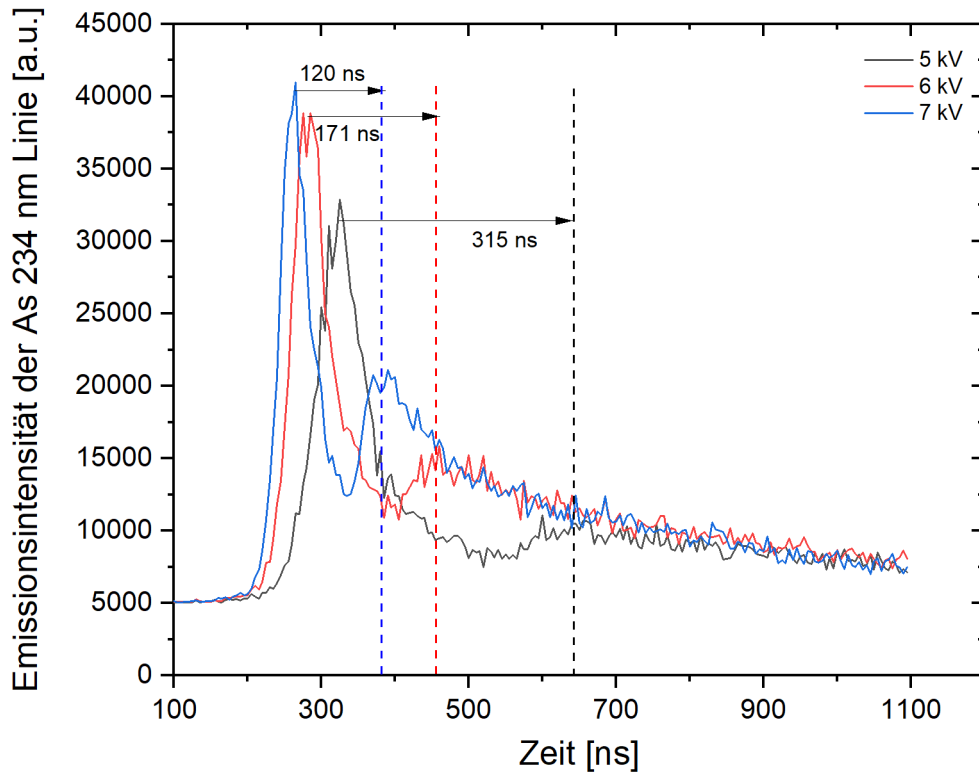


Abbildung 69: Zeitlich aufgelöster Emissionsverlauf der Arsen 234,98 nm Linie für 5 kV (schwarz), 6 kV (rot) und 7 kV (blau) ohne Hinzugabe von Wasserstoff.

Für 7 kV ergibt sich der bereits aus Abbildung 68 bekannte Verlauf mit zwei Maxima mit einem Abstand von 120 ns. Die Position der jeweiligen Maxima ist jedoch abhängig von der angelegten Spannung. Bei Reduktion der Spannung verschieben sich beide Emissionspeaks nach hinten und Arsen wird später angeregt. Es verschiebt sich auch die Position des zweiten Peaks in Relation zum ersten Maximum. So beträgt der Abstand zwischen beiden Peaks bei 6 kV 171 ns und bei 5 kV 315 ns. Somit wird der Anregungsprozess nicht nur zeitlich verzögert, sondern auch zeitlich gedehnt.

Es konnte gezeigt werden, dass der Prozess der Atomisierung nicht nur durch Wasserstoff-Radikale, sondern auch durch Helium-Metastabile verursacht wird. Durch den Hydridgenerator werden rechnerisch aus den stöchiometrischen Bedingungen der Reaktion 15 cm Wasserstoff als Nebenprodukt erzeugt. Bei künstlicher Hinzugabe der gleichen Menge an Wasserstoff zum Gas aus der Arsenhydrid-Helium-Mischflasche durch eine Wasserstoff Gasflasche ergibt sich für die Emission der As 234,98 nm Linie ein Verlauf gemäß Abbildung 70. Zum Vergleich der Intensitäten wurde erneut die Intensität der Arsen Linie ohne Hinzugabe von Wasserstoff im gleichen Graph dargestellt.

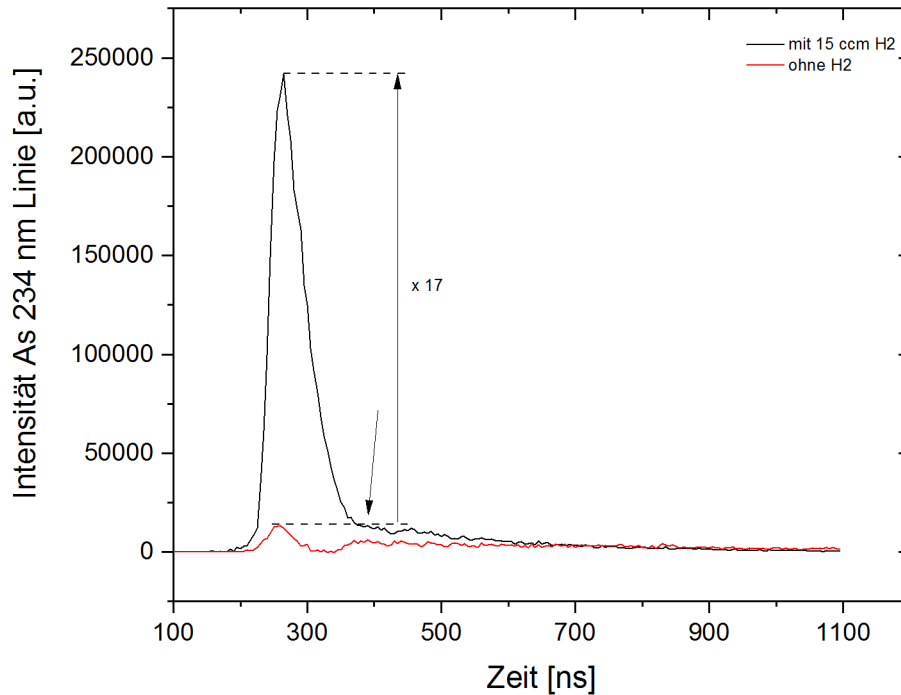


Abbildung 70: Zeitlich aufgelöster Emissionsverlauf der Arsen 234,98 nm Linie bei (schwarz) und ohne (rot) Hinzugabe von Wasserstoff zum Entladungsgas aus der Arsenhydrid-Helium-Mischgasflasche.

Im Vergleich zur Signalintensität der Arsenlinie gemessen im Entladungsgas aus der Arsenhydrid-Helium-Mischflasche ohne Hinzugabe von Wasserstoff wird durch die Hinzugabe von 15 ccm Wasserstoff ein knapp 17-fach höheres Signal des ersten Peaks erreicht. Zum Zeitpunkt des Auftretens des zweiten Peaks in der Entladung ohne Wasserstoff verringert sich die Steigung im Abfall des Signals in der Entladung mit Wasserstoff. Dieser Punkt ist in Abbildung 70 mit einem Pfeil gekennzeichnet. Somit finden zu diesem Zeitpunkt auch Anregungen durch Metastabile statt, jedoch ist das resultierende Emissionssignal deutlich kleiner.

Es ist jedoch auffällig, dass bei gleicher Wasserstoffbeimischung wie im Fall des Hydridgenerators lediglich ein sehr niedriger und breiter zweiter Peak entsteht. Aus diesem Grund wurde das Beimischungsverhältnis von Wasserstoff zu Restentladungsgas verändert. Dieser Emissionsverlauf ist in Abbildung 71 dargestellt. Der Gesamtgasfluss wurde dabei konstant gelassen.

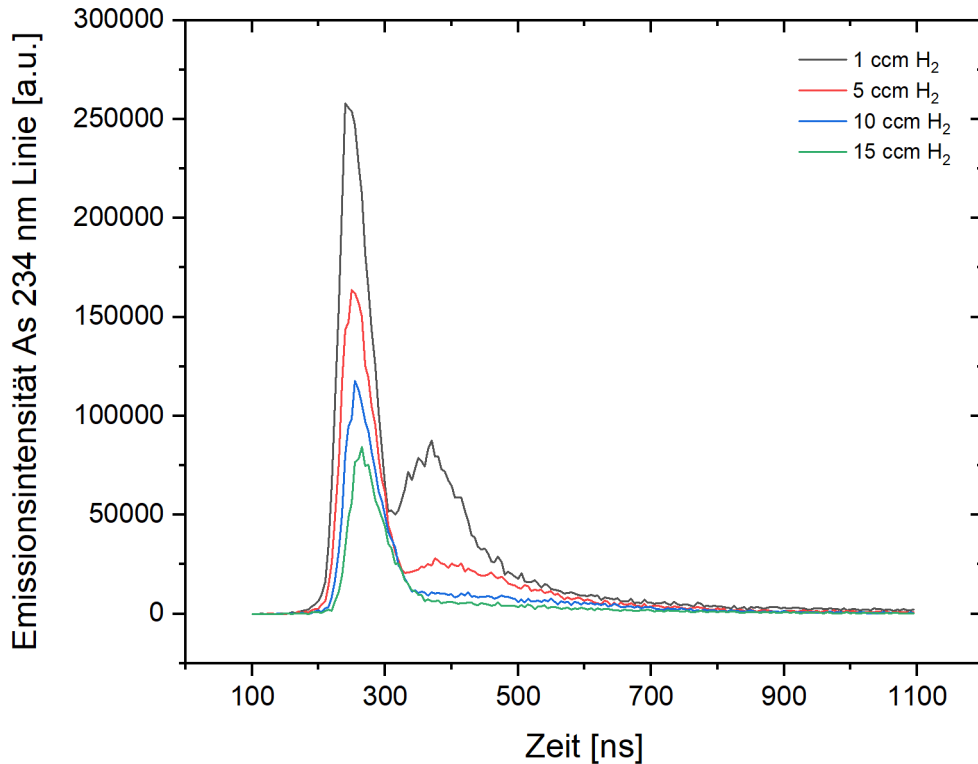


Abbildung 71: Zeitlich aufgelöster Emissionsverlauf der Arsen 234,98 nm Linie für die Hinzugabe unterschiedlicher Flüsse von Wasserstoff von 1 ccm (schwarz), 5 ccm (rot), 10 ccm (blau) und 15 ccm (grün).

Bei Verringerung der Wasserstoffkonzentration von 15 ccm auf 1 ccm steigt der erste Arsenpeak bis auf einen Faktor 4 an. Der Anstieg der zweiten Peaks ist jedoch mit einem Faktor 17 noch viel signifikanter. Bei einer hohen Konzentration von Wasserstoff werden somit sehr effizient die Helium-Metastabilen gequench, wodurch es zu einem starken Abfall des Signals im zweiten Maximum kommt. Leider war es nicht möglich den Wertebereich unterhalb von 1 ccm zu untersuchen, da dies außerhalb des Regelbereichs des Massenflussreglers liegt. Somit ist es für die Emissionsmessungen entscheidend ein Plasma vorliegen zu haben, welchem Wasserstoff beigemischt wird, dieses aber nicht zu stark gequench wird, sodass die Helium-Metastabilen verschwinden.

Wird der Hydridgenerator zur Einleitung des Analyten in das Plasma verwendet, ist im Emissionssignal ein deutlicher zweiter zeitlich verschobener Arsen-Peak zu erkennen. Der Hydridgenerator selbst erzeugt einen Wasserstofffluss von 15 ccm. Der zweite Emissionspeak ist jedoch bei gleicher Wasserstoffbeimischung im Falle der Arsenhydrid-Gasflasche in dieser Form nicht reproduzierbar. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass der Hydridgenerator eine geringere Menge Wasserstoff erzeugt als zunächst angenommen. Im Hydridgenerator entsteht jedoch auch ein großer Anteil Feuchtigkeit, welche in die Entladung eingeleitet wird. Dieser Einfluss kann unter diesen Bedingungen bedauerlicherweise nicht getrennt untersucht werden.

Demnach könnten die Nachweisgrenzen der vorausgegangenen Messungen durch die Anpassung der Wasserstoffproduktion des Hydridgenerators deutlich verbessert werden. Dies kann beispielsweise durch eine Änderung der Flüsse oder Konzentrationen der an der Reaktion beteiligter Lösungen erreicht werden und bietet so interessante Möglichkeiten für Aufbauprojekte.

Hervorzuheben ist an dieser Stelle auch die Möglichkeit des Spektrographen zeitaufgelöste Übersichtsspektren zu einzelnen Sub-Spektren zusammenzufügen, die einen kleinen Spektralbereich abdecken. Dies ist beispielhaft in Abbildung 72 für drei verschiedene Zeitpunkte in der Entladung im *early plasma*, im Maximum der Heliumemission und im *afterglow* dargestellt. Dadurch lassen sich zeitgleich die Änderungen der Intensität vieler verschiedener Spezies beobachten.

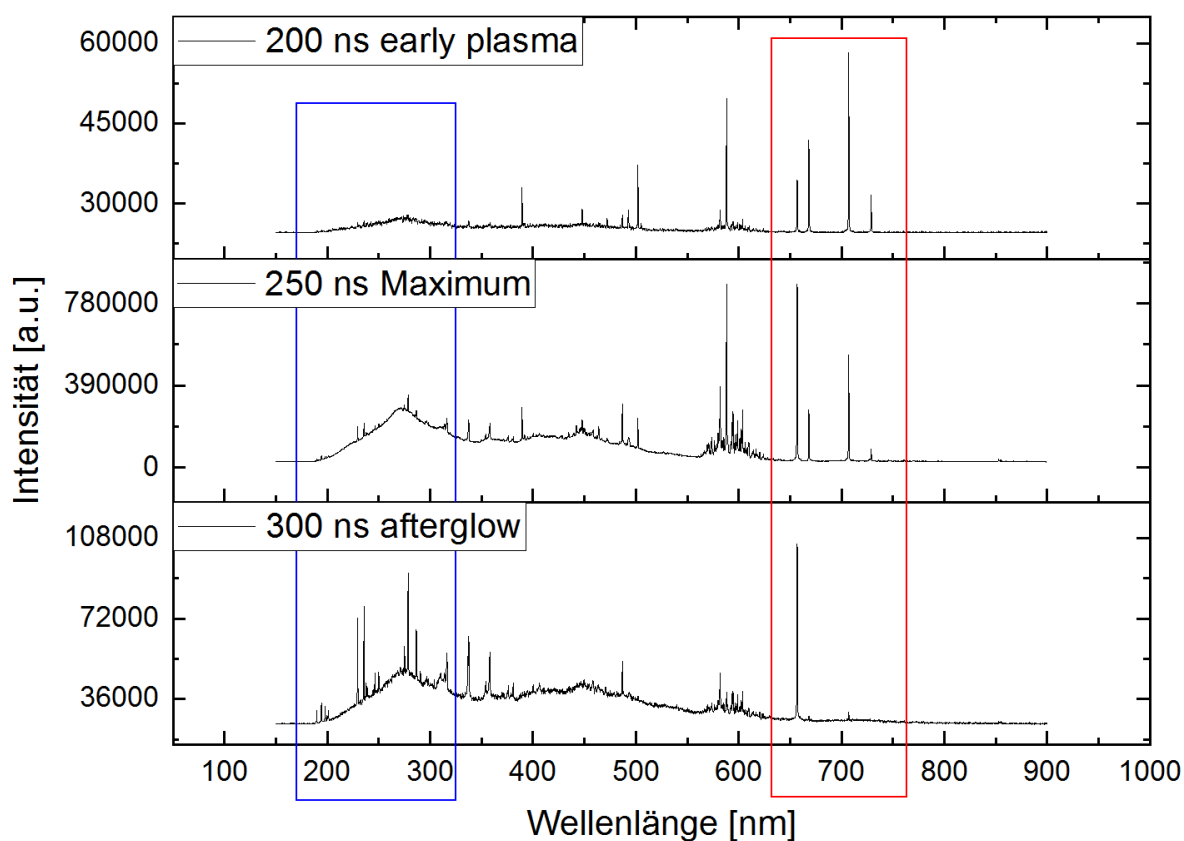


Abbildung 72: Übersichtsspektren zu drei verschiedenen Zeitpunkten im Entladungszyklus. Bei 200 ns befindet sich das *early plasma*, bei 250 ns das spektral integrierte Emissionsmaximum und bei 300 ns der *afterglow*.

Es ist so direkt zu erkennen, dass im Bereich des *early plasmas* kein Arsen angeregt wird. Gleichzeitig ist der Wasserstoff-Untergrund sehr klein. Das Spektrum ist dominiert von den rot markierten Heliumlinien.

Im Bereich des koinzidenten Plasmas ist das Emissionssignal maximal. Neben der wachsenden Heliumlinie ist auch die Intensität der Wasserstoff 656,3 nm Linie sehr hoch.

Dies lässt auf eine hohe Anregungseffizienz der Wasserstoff Radiale im koinzidenten Plasma schließen. Die Arsen signale im blau markierten Bereich sind zwar vorhanden, aber sehr klein.

Im *afterglow* Bereich unmittelbar nach dem Emissionsmaximum von Helium ist fast keine Emission von Helium zu erkennen. Die Emission von H 656,3 nm ist immer noch präsent. Die Arsen Emission ist ebenfalls sehr hoch im Vergleich zum Wasserstoff-Untergrund. Im weiteren Verlauf sinkt der Wasserstoff-Untergrund weiter und das Arsen signal befindet sich über einem nahezu flachen Untergrund (hier nicht dargestellt).

Diese Spektren erleichtern das Abschätzen des Zeitraums, in dem die Arsenintensität Maximal gegenüber dem Untergrund ist. Dadurch lässt sich der optimale Zeitpunkt für die Integration des Arsen signals zum Erreichen einer möglichst niedrigen Nachweisgrenze bestimmen. Integriert man demnach das Signal ab 300 ns über eine Gatebreite von 500 ns im unteren Wellenlängenbereich so ergibt sich ein Spektrum gemäß Abbildung 73.

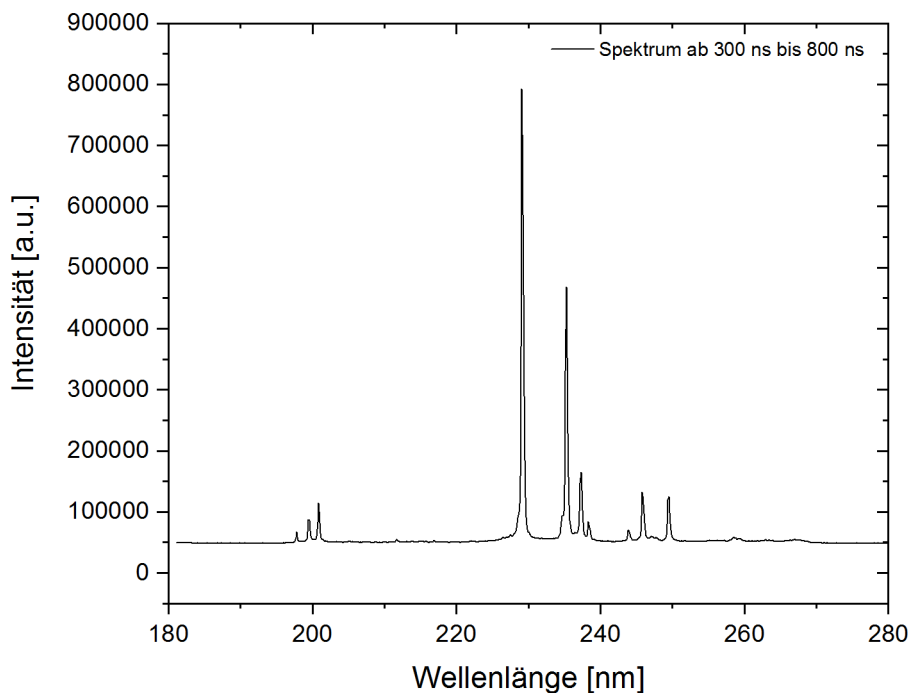


Abbildung 73: Spektrum aufgenommen mit dem Kymera Gitterspektrograph und der kapillarförmigen Entladung bei 7 kV. Dabei wurde das Signal ab 300 ns für 500 ns aufintegriert. Die Konzentration von As im Gasgemisch beträgt 1,25 ppm.

Der Untergrund ist dabei lediglich ein linearer Offset. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis liegt im Bereich von 1500. Von diesem Spektrum ist der Untergrund nicht abgezogen. Dies erleichtert ebenfalls die Messung, da keine zusätzliche Untergrundmessung

erforderlich ist, welche zusätzlich chemikalien- und zeitintensiv ist. Es sind dabei sogar Arsen-Linien im Bereich von 197,3 nm bis 200,3 nm deutlich erkennbar.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Für analytische Anwendungen ist die Messung der Emission des Plasmas zunächst mit relativ simplen Methoden realisierbar. Mit kostengünstigen und handlichen Spektrometern lassen sich bereits einfache Messungen durchführen. In der Analytik wird anschließend ab dem Finden einer vielversprechenden Plasmaquelle oft lediglich die Methode durch eine Vielzahl von Parametervariationen optimiert. Es wird dabei nur selten Wert auf die Erklärung der beobachteten Phänomene gelegt.

Wenn das Ziel jedoch ist die bisher möglichen Nachweisgrenzen im Bereich der Spurenanalytik voranzutreiben, ist es einerseits entscheidend zu wissen, wie die ablaufenden physikalischen Mechanismen im Plasma ineinandergreifen. Andererseits ist es von großer Bedeutung dieses gewonnene Wissen nutzen zu können, um letztlich in der Anwendung niedrigere Nachweisgrenzen zu erreichen.

So wird im Rahmen dieser Arbeit die bereits in der Analytik eingesetzte planare Entladung im Hinblick auf das emittierte Spektrum untersucht. Dazu wurde eine Plasmaquelle mit paralleler Elektrodenanordnung konstruiert, die es durch eine Kammstruktur ermöglicht das emittierte Licht auch durch den Elektrodenbereich hindurch zu messen. Mit Hilfe von spektral aufgelöster Emissionsspektroskopie wurde gezeigt, dass das Plasma signifikant durch das Einschalten des Hydridgenerators gequench wird. Grund dafür ist insbesondere die hohe Konzentration an Wasserstoff in der Entladung.

Durch das Wechseln der Form der Anregungsspannung des Plasmas kann durch eine Rechteckspannung im Vergleich zur sinusförmigen Anregung die gleiche Signalhöhe für den Modellanalyten Arsen bei einer lediglich halb so hohen Spannung erreicht werden. Dies resultiert in der Anwendung zu Reduktion der parasitären Entladungen an den Außenkanten der Elektroden. Die genauen Gründe für den Signalhub durch das Wechseln der Form der Anregungsspannung konnten jedoch zunächst durch einfache spektral aufgelöste Messungen nicht festgestellt werden.

Aus diesem Grund wurde die DBD anschließend mit zeitlich und räumlich aufgelöster Emissionsspektroskopie untersucht. So konnte die Emissionsdynamik der planaren DBD in Abhängigkeit der verwendeten Anregungsspannung und des Entladungsgases gemessen werden. Die grundsätzlichen Entladungsphänomene sind in Argon und Helium gleich, jedoch ist das Plasma in reinem Argon deutlich kontrahierter und filamentärer. Beim Anschalten des Hydridgenerators werden beide Plasmen gequench

und zeitlich, sowie örtlich eingeschränkt. Durch die Möglichkeit der spektralen Trennung der Spezies durch den Spektrographen wurde gezeigt, dass die einzelnen Spezies im Plasma zu unterschiedlichen Zeitpunkten angeregt werden. So werden zunächst die Atome des Entladungsgases Helium oder Argon angeregt, gefolgt von der Emission des Wasserstoff-Untergrunds. Anschließend erfolgt verzögert die Emission von Arsen. Diese Verzögerung wird durch die Anregung durch Helium-Metastabilen-Stöße erklärt. Gleichzeitig zeigen die Aufnahmen, die durch den Elektrodenkamm aufgenommen wurden, dass Arsen sowohl in Helium als auch in Argon im gesamten Entladungskanal angeregt wird.

Die räumliche Form der Emission von Arsen unterscheidet sich beim Wechsel des Entladungsgases. So ist in Argon die Emission auf einen schmalen Raumbereich des Zentralfilaments beschränkt, wobei in Helium die Emission homogener und deutlich weiter ausgedehnt auftritt. Die erhöhte Anregung im Bereich der Wände in Helium lässt jedoch auch auf einen größeren Verlust an Analytatomen zu den Wänden schließen, was die niedrigeren Arsen-Absorptionssignale in Helium erklärt.

Durch zeitlich aufgelöste Messungen mit Zinn als Modellanalyt konnte gezeigt werden, dass im Fall des Sinusgenerators mehrere Zündungen des Plasmas auftreten. Darüber hinaus wird eine hohe Emission von Zinn im Bereich der Wände der Entladung gemessen, wodurch die Deposition an den Wänden steigt. Beim Rechteckgenerator wird jedoch die gesamte Leistung in einem Plasmapulso deponiert. Die Emission von Zinn befindet sich dabei zentral zwischen den Elektroden. Da sowohl elementares Zinn als auch Zinnverbindungen deutlich schwieriger von den Wänden abzutragen sind als Arsenverbindungen, verschiebt sich im Falle des Sinusgenerators das Gleichgewicht zwischen Deposition und Abtragung auf die Seite der Deposition und der Analytverlust steigt. Dadurch sinkt das gemessene Zinnsignal in Absorptionsspektrometrie.

Da die beschriebenen Prozesse aufgrund des geringen Elektrodenabstands auf sehr kleinem Raum ablaufen, wurde mit der Kapillare und einem größeren Elektrodenabstand eine weitere Bauform der Plasmaquelle untersucht. Gleichzeitig erlaubt die schmale Bauform der Kapillare eine Vereinfachung der Messung von einer zweidimensionalen auf eine eindimensionale Darstellung der Emissionsentwicklung. Es zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei der planaren DBD. Auch hier befinden sich jedoch die Arsenlinien auf einem hohen Untergrund des Wasserstoff-Kontinuums. Durch die verbesserte zeitliche Trennung des Signals entsteht im Konturgraph ein zweiter Arsen-Peak, welcher von der Emission des Untergrunds entkoppelt ist. Durch die Integration des Signals über die Fläche des zweiten zeitlich verschobenen Arsen-Peaks kann die Nachweisgrenze für Arsen im Vergleich zu herkömmlichen optischen Methoden um drei Größenordnungen verbessert werden.

Die Emission des zweiten Arsen-Peaks wurde anschließend genauer untersucht. Durch das Verzichten auf den Hydridgenerator und das Einleiten von Arsenhydrid über eine Mischgasflasche können Parametervariationen durchgeführt werden. So konnte gezeigt werden, dass Arsen auch ohne Hinzugabe von Wasserstoff angeregt wird. Zeitlich aufgelöste Messungen zeigen, dass sämtliche Stoffe, deren Ursprungsverbindungen vor der Anregung dissoziiert werden müssen, wie beispielsweise H, O oder OH, sowie As, im späten *afterglow* des Plasmas angeregt werden. Dort ist der Anregungsmechanismus dominiert durch die langlebigen Helium-Metastabilen.

Die kontrollierte Hinzugabe einer geringen Menge Wasserstoff aus einer Gasflasche führt zunächst zu einer starken Erhöhung des Arsensignals. Eine weitere Erhöhung der Wasserstoffkonzentration bewirkt jedoch die Abnahme des Signal, da das Plasma stark gequenchet wird. Das Wissen über das zeitliche Verhalten des Wasserstoffuntergrunds und des zweiten Arsen-Peaks ermöglicht eine nahezu untergrundfreie Messung der Arsensignale.

Durch die Messungen mit der Arsenhydrid-Helium-Mischgasflasche konnte gezeigt werden, dass die Konzentration an Wasserstoff, erzeugt durch den Hydridgenerator, nicht optimal für Messungen in Emission ist. Dies kann in zukünftigen Messungen durch Veränderung der Reaktionsbedingungen optimiert werden. Darüber hinaus erlaubt die entwickelte Methode die Messung weiterer hydridbildender Stoffe, wie beispielsweise Blei oder Bismuth. Blei verhält sich aufgrund seiner metallischen Eigenschaften in Absorptionsspektrometrie ähnlich wie Zinn. So können durch Messungen mit Blei tiefere Erkenntnisse auf die Verlustmechanismen bei unterschiedlichen Anregungsformen des Plasmas gewonnen werden. In den Emissionsmessungen wurde der optische Übergang auf das metastabile Niveau untersucht. Mit Hilfe von zeitaufgelösten Absorptionmessungen der Metastabilen unter analytischen Bedingungen könnte die Hypothese der Entstehung des zweiten Arsen-Peaks untermauert werden.

Literatur

- [1] G. Schwedt, T. Schmidt, and O. Schmitz, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*. Wiley, 2016.
- [2] E. A. G. Zagatto, F. J. Krug, H. Bergamin F, S. S. Jørgensen, and B. F. Reis, “Merging zones in flow injection analysis: Part 2. determination of calcium, magnesium and potassium in plant material by continuous flow injection atomic absorption and flame emission spectrometry,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 104, pp. 279–284, Feb. 1979.
- [3] W. Silva Lyra, V. B. dos Santos, A. G. G. Dionízio, V. L. Martins, L. F. Almeida, E. Nóbrega Gaião, P. H. G. D. Diniz, E. C. Silva, and M. C. U. Araújo, “Digital image-based flame emission spectrometry,” *Talanta*, vol. 77, pp. 1584–1589, Mar. 2009.
- [4] K. W. Jackson and T. M. Mahmood, “Atomic absorption, atomic emission, and flame emission spectrometry,” *Anal. Chem.*, vol. 66, pp. 252–279, June 1994.
- [5] R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray, and C. E. Taylor, “Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements,” *Anal. Chem.*, vol. 52, pp. 2283–2289, Dec. 1980.
- [6] J.-P. Goullé, L. Mahieu, J. Castermant, N. Neveu, L. Bonneau, G. Lainé, D. Bouige, and C. Lacroix, “Metal and metalloid multi-elementary icp-ms validation in whole blood, plasma, urine and hair: Reference values,” *Forensic Science International*, vol. 153, pp. 39–44, Oct. 2005.
- [7] G. A. Jenner, H. P. Longerich, S. E. Jackson, and B. J. Fryer, “Icp-ms – a powerful tool for high-precision trace-element analysis in earth sciences: Evidence from analysis of selected u.s.g.s. reference samples,” *Chemical Geology*, vol. 83, pp. 133–148, June 1990.
- [8] R. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners, Third Edition*. CRC Press, 2013.
- [9] Q. He, Z. Zhu, and S. Hu, “Flowing and nonflowing liquid electrode discharge microplasma for metal ion detection by optical emission spectrometry,” *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 49, pp. 249–269, Apr. 2014.
- [10] P. Jamróz, K. Gręda, P. Pohl, and W. Żyrnicki, “Atmospheric pressure glow discharges generated in contact with flowing liquid cathode: Production of active species and application in wastewater purification processes,” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 34, pp. 25–37, Jan. 2014.

- [11] K. Greda, S. Burhenn, P. Pohl, and J. Franzke, "Enhancement of emission from indium in flowing liquid anode atmospheric pressure glow discharge using organic media," *Talanta*, vol. 204, pp. 304–309, Nov. 2019.
- [12] J. M. Carey and J. A. Caruso, "Electrothermal vaporization for sample introduction in plasma source spectrometry," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 23, pp. 397–439, Jan. 1992.
- [13] T. Kántor and M. T. C. de Loos-Vollebregt, "Carrier gas flow optimization for an end-on type of electrothermal vaporizer used for sample introduction in plasma source spectrometry," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 58, pp. 1901–1916, Nov. 2003.
- [14] W. B. Robbins and J. A. Caruso, "Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis," *Anal. Chem.*, vol. 51, pp. 889A–898A, July 1979.
- [15] P. Pohl, "Hydride generation - recent advances in atomic emission spectrometry," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 23, pp. 87–101, Feb. 2004.
- [16] P. Smrkolj and V. Stibilj, "Determination of selenium in vegetables by hydride generation atomic fluorescence spectrometry," *Analytica Chimica Acta*, vol. 512, pp. 11–17, June 2004.
- [17] Y. Yu, Z. Du, M. Chen, and J. Wang, "Atmospheric-pressure dielectric-barrier discharge as a radiation source for optical emission spectrometry," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, pp. 7909–7912, Sept. 2008.
- [18] Y. Cai, S.-H. Li, S. Dou, Y.-L. Yu, and J.-H. Wang, "Metal carbonyl vapor generation coupled with dielectric barrier discharge to avoid plasma quench for optical emission spectrometry," *Anal. Chem.*, vol. 87, pp. 1366–1372, Jan. 2015.
- [19] Y.-L. Yu, Y. Cai, M.-L. Chen, and J.-H. Wang, "Development of a miniature dielectric barrier discharge-optical emission spectrometric system for bromide and bromate screening in environmental water samples," *Analytica Chimica Acta*, vol. 809, pp. 30–36, Jan. 2014.
- [20] S. A. Ahmad, M. H. Khan, and M. Haque, "Arsenic contamination in groundwater in bangladesh: implications and challenges for healthcare policy," *Risk management and healthcare policy*, vol. 11, pp. 251–261, Nov. 2018.
- [21] WHO, *Guidelines for Drinking-water Quality, FOURTH EDITION*. World Health Organization, 2011.

- [22] I. Trandafir, V. Nour, and M. E. Ionica, "Determination of tin in canned foods by inductively coupled plasma-mass spectrometry," *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 21, no. 3, pp. 749–754, 2012.
- [23] Y. Fiamegos, M. Vahcic, H. Emteborg, J. Snell, G. Raber, F. Cordeiro, P. Robouch, and B. de la Calle, "Determination of toxic trace elements in canned vegetables. the importance of sample preparation," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 85, pp. 57–66, Dec. 2016.
- [24] L. Martinu and D. Poitras, "Plasma deposition of optical films and coatings: A review," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 18, pp. 2619–2645, Nov. 2000.
- [25] A. G. Whittaker, E. M. Graham, R. L. Baxter, A. C. Jones, P. R. Richardson, G. Meek, G. A. Campbell, A. Aitken, and H. C. Baxter, "Plasma cleaning of dental instruments," *Journal of Hospital Infection*, vol. 56, pp. 37–41, Jan. 2004.
- [26] A. von Keudell, *Einführung in die Plasmaphysik*. Vorlesungsskript Ruhr-Universität Bochum, 2017.
- [27] A. Fridman, *Plasma Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
- [28] K. H. Becker, U. Kogelschatz, K. H. Schoenbach, and R. J. Barker, *Non-Equilibrium Air Plasmas at Atmospheric Pressure*. Boca Raton, FL : CRC Press, 2004.
- [29] H. Boettner, J. Waskoenig, D. O'Connell, T. L. Kim, P. A. Tchertchian, J. Winter, and V. Schulz-von der Gathen, "Excitation dynamics of micro-structured atmospheric pressure plasma arrays," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, p. 124010, Mar. 2010.
- [30] F. D. Klute, A. Michels, A. Schütz, C. Vadla, V. Horvatic, and J. Franzke, "Capillary dielectric barrier discharge: Transition from soft ionization to dissociative plasma," *Anal. Chem.*, vol. 88, pp. 4701–4705, May 2016.
- [31] A. V. Nastuta, I. Topala, C. Grigoras, V. Pohoata, and G. Popa, "Stimulation of wound healing by helium atmospheric pressure plasma treatment," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, p. 105204, Feb. 2011.
- [32] S. Bekeschus, A. Schmidt, K.-D. Weltmann, and T. von Woedtke, "The plasma jet kinpen - a powerful tool for wound healing," *Clinical Plasma Medicine*, vol. 4, pp. 19–28, July 2016.

- [33] G. Daeschlein, T. von Woedtke, E. Kindel, R. Brandenburg, K.-D. Weltmann, and M. Jünger, “Antibacterial activity of an atmospheric pressure plasma jet against relevant wound pathogens in vitro on a simulated wound environment,” *Plasma Processes Polym.*, vol. 7, pp. 224–230, Mar. 2010.
- [34] J. B. Park, S. J. Kyung, and G. Y. Yeom, “Plasma etching of sio₂ using remote-type pin-to-plate dielectric barrier discharge,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 083302, Oct. 2008.
- [35] Z. Fang, Y. Qiu, Y. Sun, H. Wang, and K. Edmund, “Experimental study on discharge characteristics and ozone generation of dielectric barrier discharge in a cylinder-cylinder reactor and a wire-cylinder reactor,” *Journal of Electrostatics*, vol. 66, pp. 421–426, July 2008.
- [36] J. Yan, A. El-Dakrouri, M. Laroussi, and M. C. Gupta, “121.6 nm radiation source for advanced lithography,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 20, pp. 2574–2577, Nov. 2002.
- [37] A. P. Thorne, *Spectrophysics [by] Anne P. Thorne*. London, New York: Chapman and Hall; Wiley, 1974.
- [38] Andor, “An introduction to the iccd camera,” tech. rep., Andor.
- [39] J. Schulze, E. Schüngel, Z. Donkó, D. Luggenhölscher, and U. Czarnetzki, “Phase resolved optical emission spectroscopy: a non-intrusive diagnostic to study electron dynamics in capacitive radio frequency discharges,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, p. 124016, Mar. 2010.
- [40] K. Dittmann, D. Drozdov, B. Krames, and J. Meichsner, “Radio-frequency discharges in oxygen: II. spatio-temporally resolved optical emission pattern,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, pp. 6593–6600, Oct. 2007.
- [41] M. E. Sigman, C. D. Clark, R. Fidler, C. L. Geiger, and C. A. Clausen, “Analysis of triacetone triperoxide by gas chromatography/mass spectrometry and gas chromatography/tandem mass spectrometry by electron and chemical ionization,” *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 20, pp. 2851–2857, Oct. 2006.
- [42] A. Schütz, F. D. Klute, S. Brandt, S. Liedtke, G. Jestel, and J. Franzke, “Tuning soft ionization strength for organic mass spectrometry,” *Anal. Chem.*, vol. 88, pp. 5538–5541, May 2016.
- [43] B. Welz and M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry, Third Edition*. WILEY-VCH Verlag GmbH, Dec. 1998.

- [44] J. Dědina and I. Rubeška, “Hydride atomization in a cool hydrogen–oxygen flame burning in a quartz tube atomizer,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 35, pp. 119–128, Jan. 1980.
- [45] T. Matoušek, J. Dědina, and A. Selecká, “Multiple microflame quartz tube atomizer – further development towards the ideal hydride atomizer for atomic absorption spectrometry,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 57, pp. 451–462, Mar. 2002.
- [46] J. Kratzer and J. Dědina, “In situ trapping of stibine in externally heated quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 60, pp. 859–864, July 2005.
- [47] O. Duben, J. Boušek, J. Dědina, and J. Kratzer, “Dielectric barrier discharge plasma atomizer for hydride generation atomic absorption spectrometry—performance evaluation for selenium,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 111, pp. 57–63, Sept. 2015.
- [48] J. Kratzer, J. Boušek, R. E. Sturgeon, Z. Mester, and J. Dědina, “Determination of bismuth by dielectric barrier discharge atomic absorption spectrometry coupled with hydride generation: Method optimization and evaluation of analytical performance,” *Anal. Chem.*, vol. 86, pp. 9620–9625, Oct. 2014.
- [49] P. Novák, J. Dědina, and J. Kratzer, “Preconcentration and atomization of arsane in a dielectric barrier discharge with detection by atomic absorption spectrometry,” *Anal. Chem.*, vol. 88, pp. 6064–6070, June 2016.
- [50] P. Zurynková, J. Dědina, and J. Kratzer, “Trace determination of antimony by hydride generation atomic absorption spectrometry with analyte preconcentration/atomization in a dielectric barrier discharge atomizer,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 1010, pp. 11–19, June 2018.
- [51] B. Welz and T. Guo, “Formation and interpretation of double peaks in flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 47, pp. 645–658, May 1992.
- [52] M. Straka, S. Burhenn, K. Marschner, S. Brandt, U. Marggraf, J. Dědina, J. Franzke, and J. Kratzer, “Novel designs of dielectric barrier discharge hydride atomizers for atomic spectrometry,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 146, pp. 69–76, Aug. 2018.
- [53] A. Rahman, A. P. Yalin, V. Surla, O. Stan, K. Hoshimiya, Z. Yu, E. Littlefield, and G. J. Collins, “Absolute uv and vuv emission in the 110–400 nm region from

- 13.56 mhz driven hollow slot microplasmas operating in open air,” *Plasma Sources Science and Technology*, 2004.
- [54] V.-D. Hodoroaba, V. Hoffmann, E. B. M. Steers, and K. Wetzig, “Investigations of the effect of hydrogen in an argon glow discharge,” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 15, no. 9, pp. 1075–1080, 2000.
- [55] S. Burhenn, J. Kratzer, F. D. Klute, J. Dĕdina, and J. Franzke, “Atomization of arsenic hydride in a planar dielectric barrier discharge: Behavior of as atoms studied by temporally and spatially resolved optical emission spectrometry,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 152, pp. 68–73, Feb. 2019.
- [56] I. Kolev, A. Bogaerts, and R. Gijbels, “Influence of electron recapture by the cathode upon the discharge characteristics in dc planar magnetrons,” *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, vol. 72, p. 056402, Dec. 2005.
- [57] L. Juhászová, S. Burhenn, L. Sagapova, J. Franzke, J. Dĕdina, and J. Kratzer, “Hydride generation atomic absorption spectrometry with a dielectric barrier discharge atomizer: Method optimization and evaluation of analytical performance for tin,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 158, p. 105630, Aug. 2019.
- [58] S. Burhenn, J. Kratzer, J. Dĕdina, and J. Franzke, “Influences of voltage shape and discharge gas on the temporally and spatially resolved emission characteristics of tin in a planar dielectric barrier discharge,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, p. 105695, Sept. 2019.
- [59] S. Burhenn, J. Kratzer, M. Svoboda, F. D. Klute, A. Michels, D. Veža, and J. Franzke, “Spatially and temporally resolved detection of arsenic in a capillary dielectric barrier discharge by hydride generation high-resolved optical emission spectrometry,” *Anal. Chem.*, vol. 90, pp. 3424–3429, Mar. 2018.
- [60] Z. Zhu, S. Zhang, Y. Lv, and X. Zhang, “Atomization of hydride with a low-temperature, atmospheric pressure dielectric barrier discharge and its application to arsenic speciation with atomic absorption spectrometry,” *Anal. Chem.*, vol. 78, pp. 865–872, Feb. 2006.

Abbildungsverzeichnis

1.	Gleichgewicht aus Abstoßung gleicher Ladungen und Diffusion entlang des Dichtegradienten	5
2.	Schematische Darstellung der Produktion von Ladungsträgern in einem gasgefüllten Spalt zwischen zwei Elektroden.	9
3.	Paschen-Kurven für H_2 , N_2 , Ne, Ar, He und Luft, aus [27]	11
4.	Entstehung einer Elektronenlawine mit negativer Raumladungszone am Kopf.	12
5.	Bildung eines positiven Streamers. Der Streamer pflanzt sich durch Photoionisation von der Anode zur Kathode fort.	13
6.	Streamer-getriebene Zündung einer dielektrisch behinderten Entladung. Nachdem der Streamer die Kathode erreicht hat, bilden sich Raumladungszonen aus, die das elektrische Feld abschwächen bis die Entladung erlischt.	15
7.	Vereinfachtes Ersatzschaltbild der Kapazitäten einer dielektrisch behinderten Entladung.	16
8.	Beispiele für unterschiedliche Konstruktionsweisen von DBDs. Neben der Parallelplattenkonstruktion existierten beispielsweise noch a) kapillarförmige DBDs, b) Pin-zu-Platte-DBDs und c) Zylindrische DBDs. Das Dielektrikum ist grau eingefärbt.	18
9.	Emission unter Abgabe eines Photons und Absorption unter Aufnahme eines Photons der Energiedifferenz $E_j - E_i$	20
10.	Bevölkerung des Zustands E_j und Übergang in den Zustand $E_{j'}$ unter Abgabe eines Photons der Energie $E_j - E_{j'}$	20
11.	Potentialverlauf eines Molekül bei der Annäherung zweier Atome. V_d entspricht der Dissoziationsenergie des Moleküls und r_0 dem Gleichgewichtsabstand.	22
12.	Energetische Zustände des Wasserstoffmoleküls. Zunächst wird der höherenergetische gebundene Zustand AB^* angeregt. Dieser wird in den ungebundenen Zustand $A + B$ entvölkert. Die emittierte Strahlung ergibt ein Kontinuum.	24
13.	Beugungsbedingung an einem Gitter.	25
14.	Abgebildet ist der Aufbau eines Czerny-Turner Spektrographen.	26
15.	Schematischer Aufbau einer iCCD-Kamera. Photonen lösen aus einer Photokathode Photoelektronen aus, die in einer Mikrokanalplatte vervielfältigt werden und auf auf einen Phosphorschirm treffen. Das so emittierte Licht wird mit einem CCD-Chip gemessen.	27

-
16. Funktionsweise der phasenaufgelösten Emissionsspektroskopie mit einer iCCD-Kamera. Der um das Delay verschobene Triggerzeitpunkt definiert den Start der Messung mit einer definierten Gatebreite. Es werden periodisch Signale auf dem CCD-Chip akkumuliert bis das Ende der Erfassungszeit erreicht ist. 28
 17. Schematischer Aufbau eines analytischen Absorptionsexperiments. Das Licht aus der Hohlkathodenlampe wird durch den Analyten im Quarzrohratomisierer abgeschwächt und mit Hilfe eines Photomultipliers gemessen. Die Abschwächung ist proportional zur Konzentration des zugeführten Analyten. 30
 18. Foto einer kapillarförmigen dielektrisch behinderten Entladung 32
 19. Zeitlich aufgelöster Emissionsverlauf einer kapillarförmigen DBD in Helium mit einer Spannung von 4kV. A und D zeigen zusätzlich die zeitlichen Positionen des Verschiebungs- und Plasmastroms. Bildausschnitt entnommen aus [30]. 33
 20. Foto der DBD mit planarer Elektrodenkonfiguration. Die Elektroden sind noch nicht kontaktiert. 34
 21. Schematische Darstellung eines Hydridgeneratorsystems. Die Analytlösung oder Blindlösung reagiert mit der reduzierenden Lösung in einer Reaktionsschlange. Durch das Zusetzen von Gas wird das Reaktionsprodukt in einen Tropfenabscheider gespült. Das entstehende Hydrid-Wasserstoff-Gemisch wird über einen Trockner in die Entladung eingeleitet. 36
 22. Foto einer planaren DBD mit kammförmigen Elektroden. Die Kontakte sind noch nicht angelötet. 38
 23. Experimenteller Aufbau zur Messung der Absorption des Plasmas in der kammförmigen planaren DBD. Der Lichtstrahl einer Hohlkathodenlampe wird durch den Entladungskanal geleitet und anschließend mit einem Photomultiplier gemessen. 38
 24. Vergleich des Absorptionssignals für Arsen bei der planaren DBD mit Kammstruktur (schwarz) und kompakter Elektrode (rot). 40
 25. Experimentelle Anordnung für die Messung der Plasmaemission. Der Analyt wird mit dem Entladungsgas in das Plasma gespült. Dieses wird durch das Anlegen einer Spannung an die kammförmigen Elektroden erzeugt. Das vom Plasma ausgesendete Licht wird mit Hilfe einer optischen Faser mit einem kommerziellen Gitterspektrometer gemessen. 42
 26. Übersichtsspektrum einer planaren DBD mit kammförmigen Elektroden in Argon mit einem Fluss von 100 ccm bei 14,5 kV und 25 kHz. 42

27. Variation der angelegten Spannung zwischen 4,1 und 19,5 kV. Dargestellt ist die auf das jeweilige Maximum normierte Signalintensität von OH, NO, N₂ und Ar. 43
28. Das Übersichtsspektrum der planaren DBD mit kammförmigen Elektroden bei angeschaltetem Hydridgenerator bei gleicher Integrationszeit zeigt eine deutlich niedrigere Intensität, als das Plasma in reinem Argon (siehe Abbildung 26). Im Bereich zwischen 200 und 450 nm befindet sich ein Kontinuum, verursacht durch Emission von Wasserstoff. 45
29. Bei Änderung der Wasserstoffbeimischung steigt zunächst das Signal des Wasserstoff-Kontinuums an und fällt anschließend ab. Das Emissionssignal der Argon-Linie fällt kontinuierlich. Der Gesamtfluss wird dabei konstant auf 100 ccm gehalten und die Spannung beträgt 17,5 kV. Die Intensität ist normiert auf das jeweilige Maximum. 46
30. Energieschemata des Wasserstoff-Moleküls und der relevanten Argon metastabilen Zustände. Durch den Stoß von Argon Metastabilen mit dem Wasserstoff Molekül entstehen zwei Wasserstoff-Radiale mit einer kinetischen Energie E_{kin} . D_e entspricht der Dissoziationsenergie. Abbildung entnommen aus [54]. 47
31. Wird dem System Arsen zugesetzt, erscheinen im unteren Wellenlängenbereich zwischen 200 und 300 nm Arsenlinien. Die Zuordnung der Linien ist in Tabelle 1 verzeichnet. Die Arsen-Konzentration beträgt 1 ppm und angelegte Spannung 14,5 kV. Zur Verbesserung der Übersicht wurde die Intensität der Ar 750 nm Linie beschnitten. 49
32. Analog zu den Messungen in Absorption steigt das Arsenignal (schwarz) bei steigender angelegter Spannung. Das Argonsignal (rot) steigt ebenfalls, jedoch zunächst mit einem größeren Anstieg. Das Arsenignal wurde aus der Intensität der 234,98 nm und das Argonsignal aus der Intensität der 696 nm Linie bestimmt. 51
33. Abgebildet ist die Intensität der As 228,8 nm Linie in Abhängigkeit der Spannung für den Sinus- und den Rechteckgenerator. Für beide Generatoren steigt die Emissionsintensität der Arsen 228,8 nm Linie mit wachsender Spannung. 53
34. Das Absorptionssignal der 228,8 nm Linie mit dem Sinusgenerator (schwarz) wurde erneut analog zu Abbildung 24 aufgenommen. Die Intensität des Arsenignals im Plasma angeregt durch den Rechteckgenerator (rot) ist dabei höher bei deutlich kleinerer Spannung. Der Argonfluss beträgt 50 ccm. 54

35. Experimenteller Aufbau zur Messung der zeitlich und räumlich aufgelösten Emission der planaren Entladung. Das vom Plasma emittierte Licht wird durch einen Spektrographen mit einer ICCD-Kamera gemessen. Der Generator liefert den Trigger für den Start der Messung. . . . 56
36. Illustration der Abbildung auf dem CCD-Chip der Kamera. Die Abszisse entspricht einer Faltung aus räumlicher und spektraler Information. Für eine scharfe Linie kann a) eine monochromatische scharfe Abbildung erzeugt werden. Im Fall b) eines Kontinuums geht jedoch die räumliche Information in Abszissenrichtung verloren. 57
37. Bildserie der Emissionsdynamik der Argon 696,5 nm Linie in der planaren DBD mit kammförmiger Elektrodenkonfiguration in reinem Argon bei einer Rechteckspannung von 7 kV. Eine Emissionswelle breitet sich von der positiven zur negativen Elektrode aus. Nach dem Erreichen der negativen Elektrode bilden sich kontrahierte Emissionsinseln aus, die auf der Oberseite des Glases propagieren. 58
38. Bildserie der Emissionsdynamik der Argon 696,5 nm Linie in der planaren DBD mit kammförmiger Elektrodenkonfiguration in Argon mit eingeschaltetem Hydridgenerator bei einer Rechteckspannung von 7 kV. Der allgemeine Verlauf ist ähnlich zu dem Verlauf in reinem Argon, jedoch zeitlich stärker kontrahiert. 61
39. Bildserie der Emissionsdynamik des Wasserstoff-Kontinuums an Position der 228,8 nm Linie während der Blindprobe in Argon bei einer Rechteckspannung von 7 kV. Das Emissionssignal ist in x-Richtung über die Breite des Bildes verschmiert. 62
40. Bildserie der Emissionsdynamik der Arsen 228,8 nm Linie in der planaren DBD während der Zugabe von Arsenhydrid aus dem Hydridgenerator in Argon bei einer Rechteckspannung von 7 kV. Es zeigt sich ein überlagertes Signal aus dem Wasserstoffkontinuum und in x-Richtung aufgelöster Emission der Arsen 228,8 nm Linie. 63
41. Bildserie der Emissionsdynamik der Arsen 228,8 nm Linie. Diese Serie ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Intensitätsverlauf der Serie mit Arsenstandard und Blindprobe bei einer Rechteckspannung von 7 kV. Das Maximum der Emission von Arsen befindet sich bei 285 ns und ist somit zu der Emission von Ar und H₂ zeitlich verschoben. . . . 64
42. Zeitlicher Verlauf der Emissionsinseln für unterschiedliche Konditionen. 696,5 nm in reinem Argon, 696,5 nm in Argon mit eingeschaltetem Hydridgenerator, 228,8 nm As und 228,8 nm H₂ beim Durchlaufen der Blindprobe. 65

43.	Emissionsverlauf der DBD mit kammförmigen Elektroden für die a) Argonlinie in reinem Argon, b) die Argonlinie bei eingeschaltetem Hydridgenerator und c) die Arsenlinie mit subtrahiertem Untergrund.	67
44.	Simuliertes Strömungsprofil der planaren DBD. Der Gasfluss wird dabei durch den Gaseinlass oben in die DBD geleitet. Es ergibt sich ein symmetrisches flügelartiges Strömungsprofil zu beiden Seiten des Gaseinlasses.	69
45.	Termschema der wichtigsten in dieser Arbeit betrachteten Spezies. Dargestellt sind jeweils die Energieniveaus der gemessenen optischen Übergänge in eV.	70
46.	Zeitlich und räumlich aufgelöstes Emissionsprofil der planaren DBD in Helium bei 7 kV. Dargestellt sind in Reihe a) der Verlauf der He 706,5 nm Linie und in Reihe b) die N_2^+ 391 nm Linie.	71
47.	Zeitlich und räumlich aufgelöstes Emissionsprofil der planaren DBD in Helium bei 7 kV mit eingeschaltetem Hydridgenerator. Dargestellt sind in Reihe a) der Verlauf der He 706,5 nm Linie, in Reihe b) das Arsen-signal mit überlagertem H_2 Untergrund auf der 228,8 nm Linie und in Reihe c) das vom Untergrund bereinigte Arsen-signal.	73
48.	Dargestellt ist der Emissionsverlauf der DBD aufgenommen durch die kammförmigen Elektroden hindurch für die a) Heliumlinie in reinem Helium, b) der Helium Linie bei eingeschaltetem Hydridgenerator und c) die Arsen Linie mit subtrahiertem Untergrund.	75
49.	Abhängigkeit des Stoßquerschnitts von der Energie der Elektronen für Argon. Das Maximum für Anregung befindet sich bei niedrigeren Energien als das Maximum für Ionisierung. Bild entnommen aus [56].	77
50.	Vergleich der Signalhöhe von Zinn in einer Argon Entladung in Absorption mit Rechteck- (schwarz) und Sinusgenerator (rot). Das durch einen Rechteckgenerator angeregte Plasma liefert ein 2,5 mal höheres Signal, als ein durch ein Sinusgenerator angeregtes Plasma.	78
51.	Zeitlich aufgelöste Darstellung der Emission der Argon 696,5 nm Linie. Es ergeben sich drei Maxima, die jeweils von einem Dunkelbereich umgeben sind. Zur Illustration der räumlich aufgelösten Emission sind zusätzlich die Kamerabilder, aufgenommen an den jeweiligen Maxima, im Graphen platziert.	81
52.	Strom(rot)-Spannungscharakteristik(schwarz) der planaren DBD ange-regt durch den Sinusgenerator. Das Plasma zündet im Bereich des höch-sten Anstiegs der Spannung. Die Zündung teilt sich auf mehrere Plas-mapulse auf.	82

-
53. In Bild a) ist die zeitliche Entwicklung der Emission der Ar 696,5 nm Linie bei eingeschaltetem Hydridgenerator, in b) Einzelaufnahmen des Stromsignals und in c) die zeitliche Entwicklung der Emissionssignale von Argon, Wasserstoff und Zinn dargestellt. 83
54. Zeitlicher Verlauf des Emissionssignals von Argon, des Wasserstoff-Kontinuums und von Zinn im mit dem Rechteckgenerator angeregten Argonplasma. 85
55. Emissionssignale von Helium, des Wasserstoff-Kontinuums und von Zinn im mit dem Rechteckgenerator angeregten Heliumplasma. 86
56. Schnitt durch das Emissionsprofil der Sn 317,5 nm Linie aufgenommen in x-y-Ebene entlang der x-Achse bei 3 mm in y-Richtung (links) und entlang der y-Achse bei 1,5 mm in x-Richtung (rechts). 87
57. Horizontaler Schnitt durch das Emissionsprofil der Sn 317,5 nm Linie aufgenommen von der Seite in Argon (schwarz) und Helium (rot). Beide Verläufe wurden mit dem Rechteckgenerator aufgenommen. Position 0 repräsentiert die Position des Gaseinlasses. Die zugehörigen räumlich aufgelösten Bilder der Entladung sind wurden zusätzlich hinzugefügt. Zeitlich befindet sich das Maximum von Argon bei 260 ns und von Helium bei 220 ns. 88
58. Foto der verwendeten kapillarförmigen Plasmaquelle mit breiten Elektroden. Auf der Oberfläche der Kapillare sind dunkle Ablagerungen aus den durchgeführten Messungen zu erkennen. 91
59. Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur zeitaufgelösten Messung der Emission der kapillarförmigen DBD. 92
60. Konturgraph der Emissionsdynamik der Helium 388,86 nm Linie in Helium bei eingeschaltetem Hydridgenerator. Auf der Abszisse ist die Zeit in ns und auf der Ordinate die Position in der Entladung in Pixeln aufgetragen. 93
61. Konturgraph der Emissionsdynamik der N_2^+ 391 nm Linie in Helium bei eingeschaltetem Hydridgenerator. Auf der Abszisse ist die Zeit in ns und auf der Ordinate die Position in der Entladung in Pixeln aufgetragen. . 94
62. Konturgraph der Emissionsdynamik des Wasserstoffkontinuums bei 228,8 nm in Helium bei eingeschaltetem Hydridgenerator. Auf der Abszisse ist die Zeit in ns und auf der Ordinate die Position in der Entladung in Pixeln aufgetragen. 95
63. Konturgraph der Emissionsdynamik des atomaren Wasserstoffsignals bei 486,14 nm in Helium bei eingeschaltetem Hydridgenerator. Auf der Abszisse ist die Zeit in ns und auf der Ordinate die Position in der Entladung in Pixeln aufgetragen. 96

64. Spektrum der kapillarförmigen DBD aufgezeichnet mit einem kommerziellen, nicht zeitlich aufgelösten Ocean Optics USB Spektrometer. Die optische Faser wurde dabei parallel zur Kapillare in deren Öffnungsbereich eingebracht. 97
65. Konturgraph der Emissionsdynamik des Arsen signals bei 228,8 nm in Helium bei eingeschaltetem Hydridgenerator. Auf der Abszisse ist die Zeit in ns und auf der Ordinate die Position in der Entladung in Pixeln aufgetragen. 98
66. Kalibrationskurve für die zeitlich aufgelösten Messungen mit der iCCD-Kamera (rot) im Vergleich zu der Kalibrationskurve des zeitlich integrierenden Spektrometers (schwarz). Mit der Kamera konnte die mit dem Ocean Optics Spektrometer erreichten Nachweisgrenze von 74 ng mL^{-1} um drei Größenordnungen auf 93 pg mL^{-1} verbessert werden. 100
67. Ablagerungen an der Innenseite der Glaskapillare außerhalb des Elektrodenzwischenraums (oberes Bild) und zwischen den Elektroden (untere Reihe). Letztere sind durch ein Mikroskop abgebildet. 102
68. Emissionsverlauf einzelner Spezies in der Kapillarentladung ohne künstliche Hinzugabe von Wasserstoff. Der Analyt in Form von Arsenhydrid wird über eine Gasflasche eingeleitet. Die obere Abbildung zeigt die räumlich aufgelöste Emission der Entladung in 0. Ordnung. Der untere Graph ergibt sich aus dem in y-Richtung gebintten Signal für die jeweiligen Spezies. 104
69. Zeitlich aufgelöster Emissionsverlauf der Arsen 234,98 nm Linie für 5 kV (schwarz), 6 kV (rot) und 7 kV (blau) ohne Hinzugabe von Wasserstoff. 106
70. Zeitlich aufgelöster Emissionsverlauf der Arsen 234,98 nm Linie bei (schwarz) und ohne (rot) Hinzugabe von Wasserstoff zum Entladungsgas aus der Arsenhydrid-Helium-Mischgasflasche. 107
71. Zeitlich aufgelöster Emissionsverlauf der Arsen 234,98 nm Linie für die Hinzugabe unterschiedlicher Flüsse von Wasserstoff von 1 ccm (schwarz), 5 ccm (rot), 10 ccm (blau) und 15 ccm (grün). 108
72. Übersichtsspektren zu drei verschiedenen Zeitpunkten im Entladungszyklus. Bei 200 ns befindet sich das *early plasma*, bei 250 ns das spektral integrierte Emissionsmaximum und bei 300 ns der *afterglow*. 109
73. Spektrum aufgenommen mit dem Kymera Gitterspektrograph und der kapillarförmigen Entladung bei 7 kV. Dabei wurde das Signal ab 300 ns für 500 ns aufintegriert. Die Konzentration von As im Gasgemisch beträgt 1,25 ppm. 110

A. Anhang

A.1. Publikationsverzeichnis

Im Rahmen dieser Arbeit sind die nachfolgend aufgeführten Publikationen entstanden:

Als Erstautor:

Influences of voltage shape and discharge gas on the temporally and spatially resolved emission characteristics of tin in a planar dielectric barrier discharge

Sebastian Burhenn, Jan Kratzer, Jiri Dedina, Joachim Franzke

Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2019

Atomization of arsenic hydride in a planar dielectric barrier discharge: Behavior of As atoms studied by temporally and spatially resolved optical emission spectrometry

Sebastian Burhenn, David Klute, Jiří Dědina, Joachim Franzke

Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2019

Spatially and Temporally Resolved Detection of Arsenic in a Capillary Dielectric Barrier Discharge by Hydride Generation High-Resolved Optical Emission Spectrometry

Sebastian Burhenn, Jan Kratzer, Milan Svoboda, David Klute, Antje Michels, Damir Veža, Joachim Franzke

Analytical Chemistry, 2018

Als Co-Autor:

Enhancement of emission from indium in flowing liquid anode atmospheric pressure glow discharge using organic media

Krzysztof Greda, Sebastian Burhenn, Pawel Pohl, Joachim Franzke

Talanta, 2019

Hydride generation atomic absorption spectrometry with a dielectric barrier discharge atomizer: Method optimization and evaluation of analytical performance for tin

Lucie Juhászová, Sebastian Burhenn, Linda Sagapova, Joachim Franzke, Jiri Dedina, Jan Kratzer

Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2019

Characterization of dielectric barrier discharges for analytical chemistry

David Klute, Alexander Schütz, Sebastian Brandt, Sebastian Burhenn, Pascal Vogel, Joachim Franzke

Journal of Physics D-Applied Physics, 2018

Novel designs of dielectric barrier discharge hydride atomizers for atomic spectrometry

Marek Straka, Sebastian Burhenn, Karel Maschner, Sebastian Brandt, Ulrich Marggraf, Jiří Dědina, Joachim Franzke, Jan Kratzer

Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2018

A.2. Konferenzverzeichnis

Bei den nachfolgenden Konferenzbeiträgen handelt es sich jeweils um Vorträge.

Detection and quantification of arsenic in a dielectric barrier discharge with spatial and temporal resolution

DPG Frühjahrstagung 2019, München, Deutschland

Reaction processes of arsenic compounds in a dielectric barrier discharge observed by optical emission spectrometry

SciX 2018, Atlanta, USA

Spatio-temporal detection of arsenic in a dielectric barrier discharge by optical emission spectroscopy

SciX 2017, Reno, USA

Space and time resolved quantification of arsenic by optical emission spectroscopy in a dielectric barrier discharge

CESPC 2017, Sveti Martin na Muri, Kroatien

Spatio-temporal development of a dielectric barrier discharge for analytical applications

EWCPs 2017, St. Anton, Österreich

Danksagung

Hiermit möchte ich mich herzlichst bei allen bedanken, die mich während dieser Arbeit unterstützt haben. Dabei danke ich

- Herrn PD Dr. Joachim Franzke als Doktorvater für die Möglichkeit zur Promotion. Es war immer schön jemanden zu haben, der sowohl Begeisterung bei Erfolgen teilt, als auch ein offenes Ohr für Probleme hat. Die zahlreichen Diskussionen im Flur auf dem Boden waren dabei stets eine Bereicherung.
- Herrn Prof. Dr. Manfred Bayer für die Übernahme des zweiten Gutachtens und dem Interesse an der Arbeit.
- Jan Kratzer für die Unterstützung bei der chemischen Seite dieser Arbeit und für die intensive Zeit in Prag, sowie in Dortmund.
- meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe Miniaturisierung. Ihr habt mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden und für eine tolle Arbeitsatmosphäre gesorgt.
- meiner Familie und meinen Freunden, insbesondere meiner Freundin Angela für die seelische Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit und das Korrekturlesen.