

Miniaturisierte Plasmasysteme zur Flüssigkeitsanalyse

Von der Fakultät für Elektrotechnik
und Informationstechnik der
Technischen Universität Dortmund
genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften

von
Sven Tombrink,
Bochum

Hauptreferent: Prof. Dr. A. Neyer
Korreferent: P.D. Dr. J. Franzke
Tag der mündlichen Prüfung: 11.01.2013

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2006 bis 2009 am Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften - ISAS - e.V.. In den folgenden drei Jahren wurde dieses Schriftstück neben dem Arbeitsalltag fertiggestellt. Angeleitet wurde die Arbeit von P.D. Dr. J. Franzke vom ISAS und von Prof. Dr. A. Neyer vom Arbeitsgebiet Mikrostrukturtechnik der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik an der Technischen Universität Dortmund. Den Rahmen bildete ein DFG gefördertes Forschungsprojekt. Für das Zustandekommen und die Finanzierung des Projekts und dieser Arbeit sei allen Beteiligten an dieser Stelle gedankt.

Herrn P.D. Dr. J. Franzke und Prof. Dr. A. Neyer danke ich für die interessante Themenstellung, die vielfältigen Anregungen, die hervorragende Betreuung dieser Arbeit und die außerordentlich guten Arbeitsbedingungen.

Für die vielen fruchtbaren Diskussionen, Ideen und die gute Zusammenarbeit möchte ich meinen beiden langjährigen Bürokollegen Dr. Marco Becker und Antje Michels danken. Auch mir war es eine Ehre!

Dr. Richard Heming danke ich für die Bereitstellung der Generatoren für meine Experimente und darüber hinaus für eine tolle Zeit bei der Summerschool 2008 in Bad Honnef.

Das Arbeitsklima und die Bereitschaft zu Kooperationen waren am ISAS und am Arbeitsgebiet Mikrostrukturtechnik stets hervorragend. Daher möchte ich an dieser Stelle allen Kollegen, Studenten und Praktikanten danken. Insbesondere danke ich Ulrich Marggraf, der mir stets bei der Herstellung meiner Mikrostrukturen mit Rat und vor allem Tat zur Seite stand, sowie Dr. Alex von Bohlen und Maria Becker für die hochauflösenden REM- und EDX-Aufnahmen. Dr. Peter Lampen möchte ich für die freundliche, kompetente und lehrreiche Einstiegshilfe bei MatLab danken. Allen Mitarbeitern der elektrischen und feinmechanischen Werkstatt des ISAS danke ich für alle stets genau nach meinen Wünschen und außerordentlich schnell und exakt ausgeführten Arbeiten. Für die Erstellung der für die Photolithographieschritte gebrauchten Masken möchte ich Petra Sauerland danken. Meiner Diplomandin Saskia Müller möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen, da sie in großem Maße zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Auch allen hier nicht namentlich genannten sei dennoch ausdrücklich gedankt.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Freundin Claudia, die mir während meiner Zeit als Doktorand stets mit viel Liebe und Geduld zur Seite stand. Meinen Eltern, meiner Schwester Imke und meinen Freunden danke ich, dass sie mich fortwährend unterstützt und an das Gelingen meiner Arbeit geglaubt haben.

Vielen Dank!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Auf Plasmen basierende Verfahren zur Flüssigkeitsanalyse	1
1.2	μ TAS	3
1.3	Stand der Technik: μ -Plasmen zur Flüssigkeitsanalyse	5
1.4	Ziel und Struktur der Arbeit	9
2	Optische Emissionsspektroskopie an Plasmen	11
2.1	Plasmen	11
2.1.1	Klassifizierung von Plasmen	13
2.1.2	Kollisionseffekte	17
2.1.3	Strom-Spannungs-Charakteristik einer Gasentladung	20
2.1.4	Struktur der Glimmentladung	25
2.1.5	Paschengesetz und Ähnlichkeitsgesetze	27
2.2	Dielektrisch behinderte Entladungen (DBD)	29
2.2.1	RF-Plasma ($\alpha - Mode$)	32
2.2.2	LF-Plasma ($\gamma - Mode$)	32
2.3	Optische Emissionsspektroskopie (OES)	34
2.3.1	Elektromagnetische Strahlung	34
2.3.2	Energieübergänge in Atomen	38
2.3.3	Energieübergänge in Ionen	41
2.3.4	Energieübergänge in Molekülen	41
2.4	Eingesetzte Spektrometer	41
3	Design und Herstellung der Mikrostrukturen	45
3.1	Photolithographische Prozessschritte zur Mikrostrukturierung	45
3.1.1	Vorbehandlung der Substrate	46
3.1.2	Belackung	48
3.1.3	Softbake	51
3.1.4	Rehydrierung AZ1505 und AZ1518	52
3.1.5	Belichtung	52

3.1.6	Post Exposure Bake	56
3.1.7	Entwicklung	56
3.1.8	Hardbake	57
3.1.9	Messungen	58
3.2	Umkopieren der Folien- auf Chrom-Glasmasken	59
3.3	Herstellung der PDMS-Chips	60
3.3.1	PDMS - das Material	60
3.3.2	Herstellung der SU8-Vorformen für PDMS-Chips	62
3.3.3	Abformung	63
3.3.4	Bonding	64
3.4	Anschluss der Chips	68
3.4.1	Fluidikkopplung	68
3.4.2	Elektrische Kopplung	70
3.4.3	Justage des optischen Systems	72
4	Plasmen in Mikrofluidikchips	75
4.1	Direkt gekoppeltes 3-Fluss-System in PDMS	76
4.2	DBD im Chip	85
4.3	DBD als 2-Fluss-System in PDMS-Chip	90
5	DBD in Glaskapillaren	97
5.1	Aufbau und Betrieb	98
5.1.1	Plasma außerhalb der Kapillare	99
5.1.2	Flüssigkeit als Masseelektrode	102
5.1.3	Konzeption der Anodenseite	103
5.1.4	Plasma innerhalb der Kapillare	104
5.1.5	Verwendung einer definierten externen Atmosphäre	107
5.1.6	Vorbereitende Arbeiten zu einem transportablen System	110
5.2	Elektrische Charakterisierung der Entladung	111
5.3	Nachweis von Natrium als Analytsubstanz	116
5.3.1	Unterschiedliche Materialien für die Masseelektrode	121
5.3.2	EDX-Analyse der Systemkomponenten	122
5.4	Einfluss Fließgeschwindigkeiten und Eindringtiefen des Drahts	124
5.5	Variation der Elektrolytlösungen	127
5.5.1	Vergleich unterschiedlicher Elektrolytlösungen	127
5.5.2	Einfluss der Elektrolytkonzentration	128
5.6	Analyse weiterer Elemente	129

6 Zusammenfassung und Ausblick	133
Literaturverzeichnis	137
Lebenslauf	151
Anhang	153

Abkürzungsverzeichnis

A_{nm}	Einsteinkoeffizienten für spontane Emission
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
α	Erster Townsendscher Koeffizient = Gasverstärkungskoeffizient
Å	Ångström = $1/10nm$
B_{mn}	Einsteinkoeffizienten für induzierte Absorption
B_{nm}	Einsteinkoeffizienten für stimulierte Emission
c_{vak}	Vakuum-Lichtgeschwindigkeit
COC	Cyclo-Olefin-Copolymer
D	Räumlicher Abstand der Elektroden
d	Räumliche Ausdehnung des Kathodenfalls
DBD	Dielectric Barrier Discharge, dielektrisch behinderte Entladung
DC	Direct Current, Gleichspannung
DMF	Dimethylformamid, organisches Lösungsmittel
DNQ	DiazoNaphthoQuinon, photoempfindliche Komponente des positiven Photo- lacks
DRIE	Deep Reactive Ion Etching, Bosch-Verfahren
e	Elementarladung = $1,602 \cdot 10^{-19} C$
e^-	Symbol für Elektron
EBR	Edge bead remove = Randentlackung
ELCAD	Electrolyte as a Cathode Discharge

ϵ	Permittivität
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante = $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$
ϵ_r	Relative Permittivität = ϵ/ϵ_0
ESI	Electrospray Ionisation
ESR	Electron Spin Resonance
η	Dynamische Viskosität
eV	Elektronenvolt = $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
FOC	Fab-on-a-Chip
γ	Zweiter Townsendscher Koeffizient
γ_{Ion}	Zweiter Townsendscher Ionisierungskoeffizient für durch Ionen hervorgerufene Ionisierung
$\gamma_{Metastabil}$	Zweiter Townsendscher Ionisierungskoeffizient für durch Metastabile hervorgerufene Ionisierung
$\gamma_{Neutral}$	Zweiter Townsendscher Ionisierungskoeffizient für durch Neutralteilchen hervorgerufene Ionisierung
γ_{Photon}	Zweiter Townsendscher Ionisierungskoeffizient für Photoionisation
GBL	Gamma-butyrolacton
GDE	Gas Discharge Electrolysis
h	Plancksches Wirkungsquantum
$h\nu$	Energie eines Photons
Hg	Quecksilber
HMDS	Hexamethyldisilazan $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$
ICP	Inductive Coupled Plasma, induktiv gekoppeltes Plasma
IMS	Ionenmobilitätsspektrometer
IR	Infrarote Strahlung ($> 700 \text{ nm}$)

ITO	Indium Tin Oxide, Indium Zinn Oxid, transparente leitfähige Schicht
K	Dimensionierungsfaktor
K_B	Boltzmann Konstante
κ	Ionisierungsgrad
λ_D	Debye-Länge
λ_{frei}	Mittlere freie Weglänge
LEd-SpEC	Liquid Electrode Spectral Emission Chip
LF	Low Frequency, Oszillationen im kHz -Bereich
LiGA	Lithographie Galvanik Abformung
LOC	Lab-on-a-Chip
LOD	Limit Of Detection, Nachweisgrenze
LS-APGD	Liquid Sampling Atmospheric Pressure Glow Discharge
M	Symbol für neutrales Teilchen
M^*	Symbol für angeregtes Teilchen
M^+	Symbol für positiv geladenes Ion
M^-	Symbol für negativ geladenes Ion
M_2	Symbol für Dimer
m_e	Masse des Elektrons = $9,10910^{-31} kg$
m_i	Masse eines Ions
MEMS	Mikroelektromechanische Systeme
MS	Massenspektrometer
μTAS	Miniaturized Total chemical Analysis System
N_0	Anzahl der anfänglich bei $x = 0$ vorliegenden Elektronen
N_α	Anzahl der nach der Wegstrecke x in der Elektronenlawine erzeugten Ladungsträgerpaare

N_D	Teilchen innerhalb des Volumens der Debye-Kugel
n_e	Elektronendichte
n_i	Ionendichte
n_{Luft}	Brechungsindex Luft
N_n	Anzahl der Atome im angeregten Zustand
n_n	Neutralteilchendichte
NaCl	Natriumchlorid
Na	Natrium
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
$\bar{\nu}$	Wellenzahl [$1/cm$]
OES	Optische Emissionsspektroskopie
ω	Frequenz des Wechselfelds
ω_{pe}	Plasmafrequenz = Plasmafrequenz der Elektronen
ω_{pi}	Plasmafrequenz der Ionen
p	Druck
Pb	Blei
PC	Polycarbonat
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEB	Post Exposure Bake = Backschritt nach Belichtung
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, Abscheideverfahren
PMMA	Polymethylmethacrylat, Plexiglas
POM	Polyoxymethylen, ugs. Delrin, Material für den PDMS-Vergussrahmen
ppb	Parts Per Billion, ein Teilchen unter einer Milliarde Teilchen
ppm	Parts Per Million, ein Teilchen unter einer Million Teilchen

<i>ppt</i>	Parts Per Trillion, ein Teilchen unter einer Billion Teilchen
REM	Raster Elektronen Mikroskop (engl. SEM)
RF	Radio Frequency, Oszillationen im <i>MHz</i> -Bereich
ρ_0	Gasdichte
SF ₆	Schwefelhexafluorid
σ	Wirkungsquerschnitt
σ_t	Totaler Wirkungsquerschnitt
<i>slm</i>	Standardliter pro Minute
T_e	Elektronen-Temperatur
τ	Mittlere Stosszeit eines Elektrons
U_B	Zünd- oder Durchbruchspannung
U_Q	Quellenspannung
UV	Ultraviolette Strahlung ($< 200 \text{ nm}$)
\dot{V}	Volumenstrom
VIS	Sichtbare Strahlung, Licht ($400 - 700 \text{ nm}$)
VOC	Flüchtige organische Verbindungen, volatile organic compound
<i>X</i>	Symbol für neutrales Teilchen als zwischenzeitlichem Reaktionspartner
XPS	Photoelektronenspektroskopie
z_{i-}	Gesamtanzahl negativer Ionen
z_{j+}	Gesamtanzahl positiver Ionen

Abbildungsverzeichnis

2.1	Einordnung von Laborentladungen	14
2.2	Wirkungsquerschnitte zur Ionisierung von Helium durch Elektronenstoß	21
2.3	Anordnung zur Erzeugung von Niederdruckplasmen	22
2.4	Strom-Spannungs-Charakteristik einer Neonentladung	23
2.5	Struktur einer Glimmentladung	26
2.6	Paschenkurven für verschiedene Gase	28
2.7	Verschiedene Anordnungen für dielektrisch behinderte Entladungen	30
2.8	Prinzip des Zündungsmechanismus einer homogenen DBD im LF-Betrieb	33
2.9	Schematische Darstellung für allgemeine Energieübergänge	34
2.10	Elektromagnetisches Spektrum und Kategorisierung der Spektroskopie	36
2.11	Termschema von Natrium	39
2.12	Prinzipskizze eines Czerny-Turner-Spektrometers	43
3.1	Schema zur Prozessierung von Positiv- und Negativphotolacken	48
3.2	Schleuderkurven AZ1505, AZ1518, SU8-2, SU8-50	50
3.3	Parameter für den Belackungsprozess	51
3.4	Abhängigkeit der Belichtungsdosis von Lackschichtdicke für SU8	53
3.5	Belichtungsprobleme durch Randwulst	55
3.6	Kopiervorgang einer Photomaske	60
3.7	Reaktionsschema für additionsvernetzendes PDMS	62
3.8	Photos zum Abformprozess von PDMS	63
3.9	Bohren von Anschlusslöchern in eine Glasplatte	66
3.10	Mikropositioniersystem auf inversem Mikroskop	67
3.11	Ferrulen zum Halten der Kapillaren über den Glaslöchern	69
3.12	Erster Adapter von Luer-Spritzenkanüle zu Kapillare	70
3.13	Lift-off Prozess zur Herstellung von Elektroden	71
3.14	Lichtweg von Plasma zu Spektrometer, erste Variante	72
3.15	Vergussrahmen für PDMS mit Faserhalterung	73
4.1	Laborplasma mit Edelgas zur Bestimmung des <i>pd</i> -Produkts	75

4.2	Erstes Chipdesign: Layout für direktes Plasma zwischen Flüssigkeitsfronten	76
4.3	Erstes Chipdesign: Prinzip der Trennung von Gas- und Flüssigkeitsstrom	78
4.4	Erstes Chipdesign: Prinzip der fluidischen und elektrischen Anschlüsse	80
4.5	Zweites Chipdesign: Layout	82
4.6	Zweites Chipdesign: Prinzip der Ausrichtung elektrischer zu fluidischer Strukturen	82
4.7	Drittes Chipdesign: Layout .Metalldrähte zur direkten Kontaktierung im Chip	83
4.8	Viertes Chipdesign: Design und Photo zu DBD in Chip	86
4.9	Viertes Chipdesign: Designunterschiede der DBD-Chips	87
4.10	Viertes Chipdesign: Plasma in DBD-Chip bei Gasbetrieb	88
4.11	Viertes Chipdesign: Fotos zum Unterschied durch Verpolung der Elektroden	89
4.12	Viertes Chipdesign: Fotos zu DBD mit HCl in Chip als Zweiflussystem	90
4.13	Viertes Chipdesign: DBD mit destilliertem Wasser und Helium im Chip als Zweiflussystem	91
4.14	Viertes Chipdesign: Spektrum einer Entladung im Chip mit destilliertem Wasser	92
4.15	Fünftes Chipdesign: Layout	93
4.16	Fünftes Chipdesign: Chip betrieben mit He und Di-Wasser	93
4.17	Fünftes Chipdesign: Elektrospray im Chip	94
4.18	PDMS-Chips nach Verwendung mit Plasma	95
5.1	Referenz: Experimenteller Aufbau eines atmosphärisches Plasmajets	97
5.2	Aufbau des ersten Kapillarsystems	98
5.3	Verbindung Kapillare zu Spritze, elektrisch isolierte Ausführung	99
5.4	Plasmazustand außerhalb der Kapillare	100
5.5	Nicht stabiles Spektrum einer DBD außerhalb der Kapillare	101
5.6	Plasma über flüssiger Masseelektrode	102
5.7	Sequenz mehrerer Spektren eines Plasmas außerhalb der Kapillare zu flüssiger Masseelektrode	103
5.8	REM-Aufnahme: durch Plasmafilamente beschädigter Polyimidmantel	104
5.9	Justierungshalter Kapillarplasma	105
5.10	Photo des experimentellen Aufbaus zu Plasmen in einer Kapillare	106
5.11	Plasmabetrieb in Kapillare und Gasblasen in Kapillare	107
5.12	Kapillarplasma mit Helium als umgebener Atmosphäre	108
5.13	Spektren eines parasitären He-Plasmas außerhalb der Kapillare	109

5.14	Aufbau zur Vermeidung eines parasitären He-Plasmas außerhalb der Kapillare	109
5.15	Spektrum einer mit portablem Generator EFD30 durchgeführten Messung	111
5.16	Stark vereinfachtes Ersatzschaltbild für den Kapillarplasma-Aufbau	112
5.17	Mögliche Positionierung des Lastwiderstands für Kapillarplasma	113
5.18	Strommessungen Kapillarplasma, Widerstand hinter Plasma	114
5.19	Elektrische Parameter für Kapillarplasma	115
5.20	Spektren zur Kalibrationsmessung	118
5.21	Vergleich nicht gefilterter und gefilterter Spektren	119
5.22	Vergleich von zeitlich aufgelösten Spektren	119
5.23	Kalibrierung einer Messung mit NaCl als Analyt in 1 M HCl als Elektrolyt	120
5.24	Verschiedene Materialien der Masseelektrode	121
5.25	Plasmabetrieb mit Kupfer als Masseelektrode	122
5.26	EDX-Aufnahme von Araldite-Kleber	123
5.27	Natriumkontamination des deionisierten Wassers (EDX-Messung)	124
5.28	Spektren zu verschiedenen Eintauchtiefen und Fließgeschwindigkeiten . .	125
5.29	Einfluss von Eindringtiefen der Masseelektrode und verschiedener Fließgeschwindigkeiten auf Na-Emission	126
5.30	Vergleich von Salz- zu Salpetersäure als Elektrolyt	127
5.31	Einfluss verschiedener Elektrolytkonzentrationen	128
5.32	Kalibration verschiedener weiterer Elemente	130

Tabellenverzeichnis

2.1	Ähnlichkeitsparameter für elektrische Gasentladungen	29
2.2	Die atomaren Quantenzahlen	38
2.3	Nomenklatur für Hauptquantenzahlen bei Molekülen	41
3.1	Parameter zum Softbake mit allen verwendeten Photolacken	52
3.2	Belichtungsparameter aller verwendeter Photolacke	54
3.3	Parameter zum PEB für SU8-Lacke	56
3.4	Entwicklungsparameter aller verwendeter Photolacke	57
3.5	Hardbakeparameter für SU8-Lacke	58
4.1	Durchflussmenge für verschiedene Spritzentypen	78
4.2	Erstes Chipdesign: Fotos zu Trennflächen zwischen Gas und Flüssigkeiten	79
4.3	Spezifische Widerstände für verwendete NaCl-Lösungen	79
4.4	Erstes Chipdesign: Elektrische Kenndaten für verwendete NaCl-Lösungen	81
4.5	Nullsymmetrische Generatoren	84
5.1	Integrationszeiten, Iterationen und Gewichtungsfaktoren für verschiedene Analytkonzentrationen	117
5.2	Weitere untersuchte Elemente	129
5.3	Einordnung der Ergebnisse	131
6.1	Hochspannungsgeneratoren für DBD	153

1 Einleitung

Metalle und Metallverbindungen begegnen uns überall im täglichen Leben. In der entsprechenden Dosis sind beispielsweise Natrium, Kalzium, Kalium oder Magnesium lebensnotwendig, da sie essenzielle Bestandteile unseres Stoffwechsels darstellen [1]. Hingegen gibt es andere Metalle wie Quecksilber oder Blei, die bereits in sehr geringen Mengen hochgradig toxisch wirken. Wie zahlreiche Umweltkatastrophen und deren Folgen rund um den Globus zeigen, setzen wir uns durch unsere westliche Lebensweise in zunehmendem Maße der Gefahr aus, mit diesen gefährlichen Stoffen in hoher Konzentration in Kontakt zu kommen [2, 3]. Daher kommt der Analytik eine immer größere Bedeutung zu. Mit ihr ist es auf der einen Seite möglich, giftige Stoffe am Ort der Einbringung in unsere Umwelt zu detektieren sowie Richtlinien und Schwellwerte festzusetzen und zu überprüfen. Beispiel dafür ist die Untersuchung von Abwässern von Industrieanlagen und Gewässern hinsichtlich ihrer Schwermetallbelastungen [4, 5, 6]. Auf der anderen Seite kann die Analytik dazu eingesetzt werden, die unmittelbare Umwelt des Verbrauchers zu kontrollieren und ihn so zu schützen, wie dies beispielsweise bei Trinkwasseranalysen Anwendung findet [7, 8].

1.1 Auf Plasmen basierende Verfahren zur Flüssigkeitsanalyse

Zur Flüssigkeitsanalyse bzw. zur Analyse verflüssigter Feststoffproben wenden moderne Forschungseinrichtungen, Laboratorien wie umwelt- und materialwissenschaftliche Institute und große Industriekonzerne oft auf Plasmen basierende Verfahren an [5, 9]. Mit ihnen ist es möglich für zahlreiche Substanzen auch noch geringste Stoffmengen an Kontaminationen nachzuweisen. Großer Vorteil ist u.a. die Messgeschwindigkeit solcher Apparaturen. Innerhalb einer einzelnen Messung kann bei der Wahl eines geeigneten Messgeräts simultan eine Aussage über den Gehalt mehrerer Analyten einer Probe gemacht werden.

Meist handelt es sich bei den Plasmaquellen um induktiv gekoppelte Plasmen (ICP), die mit verschiedenen Technologien zur Trennung und Detektion zusammenspielen. Dazu

wird die Flüssigkeit zunächst über Elektrophorese oder ähnliche Verfahren in ihre einzelnen Fragmente zerlegt und dabei aufkonzentriert. Anschließend werden die separierten Bereiche über eine Zerstäubung durch ein Elektrospray (ESI) oder einen Ultraschallzerstäuber in das ICP transportiert [10, 11]. Das ICP besteht üblicherweise aus einem mit Argon durchströmten Rezipienten. In diesen wird durch eine außen angebrachte Spule elektromagnetische Energie eingekoppelt, ohne dass es zu einer Berührung zwischen Elektroden und dem Analyten kommt. Die Spule wird dabei mit einem Hochfrequenzgenerator im 10 MHz -Bereich versorgt. Es entsteht ein heißes Argonplasma, welches die in der Flüssigkeit befindlichen Moleküle dissoziiert und angeregt oder sogar ionisiert. Als Folge dessen kann die emittierte Strahlung beispielsweise über optische Emissionsspektroskopie (OES) analysiert [12] oder die Molekülfragmente einem Massenspektrometer (MS) zugeführt und ausgewertet werden [13]. Abhängig von den zu messenden Elementen befinden sich die derzeit maximal erreichbaren Nachweisgrenzen von ICP gekoppelt mit OES etwas oberhalb des Bereichs $\mu\text{g/g}$ (ppt , 10^{-12}), in Kopplung mit MS um einen Faktor von etwa 100 darunter. Der Betrieb einer solchen Anlage ist allerdings durch einen hohen Anschaffungspreis und hohe Betriebskosten aufgrund des großen Energiebedarfs von $1 - 2\text{ kW}$ und Argonverbrauchs von $12 - 20\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ relativ kostspielig. Darüber hinaus bestehen bei diesem Verfahren Stabilitätsprobleme der Messwerte durch eine inhomogene Teilchengröße im Plasma. Zudem besteht durch die Komplexität der Anlage die Notwendigkeit, teures Fachpersonal für die Bedienung einzusetzen.

Ein anderes auch im Rahmen der Ultrapurenanalyse von Flüssigkeiten eingesetztes Verfahren ist die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) in Flamm- oder Graphitrohröfen [14]. Hier wird die Probe mittels einer Gasflamme oder durch starkes Erhitzen in einem Graphitrohr verdampft und dabei atomisiert. Licht, welches von einer breitbandigen Lichtquelle - meist Hohlkathodenlampen oder spezielle Gasentladungslampen - emittiert wird, durchquert diesen Dampf und wird in der Atomwolke durch Strahlungsabsorption abgeschwächt. Detektiert wird das transmittierte Licht meist über einen Monochromator mit nachgeschaltetem Photomultiplier. Über das Verhältnis zwischen emittierter und transmittierter Lichtleistung bei diskreten Wellenlängen kann auf die Anwesenheit und die Konzentration der Analytspezies geschlossen werden.

Beide oben beschriebenen Verfahren sind zwar sehr genau und auch vielseitig einsetzbar. Durch die Größe und das Gewicht der Geräte können allerdings keine Vor-Ort-Analysen durchgeführt werden, was in vielen Fällen aber zwingend erforderlich ist. Es besteht demnach ein Bedarf an einfach zu bedienenden, tragbaren und kostengünstigen Geräten zur Flüssigkeitsanalyse. Die Konzeption und der Aufbau eines solchen Systems sind Zielsetzung dieser Arbeit.

1.2 μ TAS

Die Entwicklung von Komponenten für tragbare Analysensysteme ist eine von vielen Aufgaben der Miniaturisierung. Im μ TAS (Miniaturized Total chemical Analysis System) oder auch LOC (Lab-on-a-Chip) genannten Bereich werden verschiedene Mechanismen, wie z.B. Trenn- und Mischtechniken sowie Bauteile wie Trenn- und Verbindungskanäle, unterschiedlichste Detektoren und Aktoren parallel auf dem sehr kleinen Raum eines Chips von oft unter 10 cm^2 hergestellt und miteinander kombiniert [15].

Die erste Erfindung, von der in diesem Zusammenhang berichtet wurde, ist ein miniaturisierter Gaschromatograph, der 1979 auf einem Siliziumwafer hergestellt wurde. Er wurde mit etablierten Photolithographie- und Ätztechniken aus der Mikroelektronik hergestellt und brachte ein Probenzufuhrsystem, eine Trennsäule und einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor auf einem Chip zusammen [16]. Zu diesem Zeitpunkt bestand aber das Problem, dass die klassischen Detektoren wegen ihrer Größe nicht kompatibel zu den kleinen Systemen waren, weshalb der Prozess der Miniaturisierung zunächst für etwa zehn Jahre stagnierte. Erst 1990 wurde die Idee der μ TAS geboren [17], die das enorme Potential dieser Technologie zeigte und der Welt vorgestellt wurde. Zahlreiche, vorrangig europäische Forschergruppen entwickelten fortan Verfahren für Prozeduren, die zuvor nur im Labormaßstab durchgeführt werden konnten. Sie zeigten damit, dass verkleinerte Systeme zahlreiche Vorteile bieten [18]:

- Der Verbrauch von Reagenzien und Proben kann durch sehr kleine Kanalvolumina extrem verringert werden.
- Wegen eines geringen Gewichts und kleiner, kompakter Bauform können portable Geräte entwickelt werden. Es ergibt sich damit die Möglichkeit, Vor-Ort-Analysen durchführen zu können. So brauchen Proben nicht mehr in einem kostenintensiven Prozess in spezielle Laboratorien gebracht werden.
- Es können schnelle Analysezeiten bedingt durch kleine Diffusionslängen erreicht werden.
- Durch die Parallelisierung gleichartiger Systeme ist die Durchführung von Hochdurchsatz-Analysen möglich.
- Die Kosten pro Chip können durch den Einsatz paralleler Bearbeitungsschritte im Batch oft stark reduziert werden. Es ergibt sich die Möglichkeit zur Massenherstellung. Oberste Priorität hat allerdings die chemische, biologische und physikalische Verträglichkeit zwischen Probe und Chipmaterial. Ggf. können kostengünstige Polymermaterialien zum Einsatz kommen.
- Es ist eine hervorragende Prozesskontrolle aufgrund schneller Systemantwortzeiten möglich. So kann z.B. die Temperatur einer stark exothermen chemischen Reaktion

im Chip in wenigen Millisekunden ermittelt und die Energiezufuhr oder Kühlleistung geregelt werden.

- Durch ein großes Oberflächen-/Volumenverhältnis ist eine außerordentlich schnelle Energiezu- und -abfuhr möglich.
- Studien an chemischen, biologischen und radioaktiven Proben sind wegen deutlich kleinerer Probenvolumina und geringerer Energien sehr viel sicherer.

Besonders durch neue Anwendungen im Bereich der Life Sciences und Genforschung erlebte die Miniaturisierung ab Mitte der 90er Jahre einen großen Aufschwung. So ist der Einsatz von mikrofluidischen Chips heute teilweise unverzichtbar, wie das Beispiel eines Einzelzell-Analysechips zeigt. Werden normalerweise Zellkulturen in Petrischalen behandelt und dabei ihr kollektives Verhalten untersucht, so kann durch den gezielten Einsatz von Elektroden im Mikrofluidikchip eine einzelne Zelle im Kanal gehalten und das Verhalten eines Individuums separat betrachtet werden [19, 20, 21, 22].

Mikrofluidische Systeme werden nicht nur für analytische Zwecke eingesetzt. Auch chemische Reaktionen können mit ihrer Hilfe besonders fein gesteuert und deutlich sicherer und sparsamer gemacht werden. Die Mischung von Flüssigkeiten in Mikroreaktoren geschieht vorrangig durch Diffusion. Chips dieser Art werden analog zu "Lab-on-a-Chip" dann "Fab-on-a-Chip" genannt [23, 24].

Des enormen Potentials der Mikrosystemtechnik ist sich auch das Bundesministerium für Bildung und Forschung bewusst. Es fördert seit einiger Zeit dementsprechende Forschung und Entwicklung [25].

Die bedeutendsten Veröffentlichungen der vergangenen zehn Jahre sind u.a. in [26, 27, 28, 29, 30] zusammengefasst. Diese Review-Paper sind insbesondere gut als Einstieg für Neulinge in dem Feld geeignet.

Materialien und Verarbeitung Auf Grundlage der Fertigung von Halbleiterbauelementen in integrierten elektronischen Schaltungen wurden in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts zunächst MEMS (Mikroelektromechanische Systeme) wie Druck- und Beschleunigungssensoren entwickelt [31, 32], einige Zeit später dann auch μ TAS Komponenten. Zur Fertigung konnten bekannte und gut verstandene Verfahren wie Lithographie-, Ätz-, Depositions- und Verbindungstechniken angewandt werden. Man erkannte bald, dass monolithische Chips aus Silizium für einige Anwendungen nicht immer einsetzbar sind, insbesondere dann, wenn es z.B. darum geht, optische Detektion im sichtbaren Bereich durchzuführen, hohe Spannungen an den Chip anzulegen oder wenn das Probenmaterial nicht biologisch oder chemisch kompatibel zu Silizium ist. Als Alternative wurde zunächst Glas als Basismaterial entdeckt, das sich mit teils ähnlichen Methoden wie Silizium bearbeiten lässt [33]. Sowohl für optische Analysen als auch in Hinsicht auf

seine Eigenschaften als Isolator, seine hohe mechanische Stabilität und seine Kompatibilität zur Probe fällt heute sowie auch in Zukunft in vielen Fällen die Wahl auf Glas als Grundwerkstoff für Mikrochips.

Für einige Anwendungen lassen sich besonders in der Prototypenentwicklung deutlich kostengünstigere Chips durch Abformtechniken herstellen. Im Spritzguss- oder Heißprägeprozess werden thermoplastische Werkstoffe, wie z.B. PMMA (Polymethylmethacrylat), PC (Polycarbonat) oder COC (Cyclo-Olefin-Copolymer), erhitzt. Abhängig vom Verfahren liegt die Temperatur dabei knapp über der Glasübergangstemperatur (Heißprägen) oder noch darüber (Spritzguss). Anschließend wird das heiße Material in eine Vorform gepresst [34, 35]. Nach dem Abkühlen entformt man das erstarrte Bauteil und verklebt es mit einer Deckelplatte [36]. Es lassen sich ebenso wie bei Glas auch mit dieser Technik bei Bedarf direkt Elektroden im Chip integrieren [37]. Das Ergebnis ist ein Mikrochip, der über Durchführungen zu den Kanalstrukturen an seine Umwelt angeschlossen werden kann.

Noch schneller und im Fall der Prototypenentwicklung oft günstiger lassen sich Mikrochips aus PDMS (Polydimethylsiloxan), einem Silikonelastomer, herstellen [38]. Das anfangs flüssige Material wird auf eine strukturierte Vorform gegossen, verteilt, thermisch ausgehärtet und danach entformt. Durch einen Behandlungsschritt mit einem Sauerstoffplasma wird die Oberfläche modifiziert und die strukturierte PDMS-Schicht kann auf Glas oder auf eine weitere Lage PDMS gebondet werden, um geschlossene Kanalstrukturen zu erhalten. Da dieses Verfahren auf der einen Seite lediglich wenige Stunden beansprucht und auf der anderen Seite oft für Vorversuche eingesetzt wird, wird es Rapid-Prototyping genannt. Die zugrunde liegende Technologie ist die Abgusstechnik. Viele im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Strukturen basieren auf diesem Herstellungsprozess.

1.3 Stand der Technik: μ -Plasmen zur Flüssigkeitsanalyse

Um Flüssigkeiten hinsichtlich ihrer Schwermetallbelastung zu charakterisieren und dabei die oben angesprochenen Vorteile der Verkleinerung nutzen zu können, versuchen zahlreiche Forschergruppen seit einiger Zeit Plasmaquellen zu miniaturisieren. Die Verkleinerung von Plasmen bringt noch einen ganz anderen, überaus wichtigen Vorteil mit sich: Wird der Abstand der Elektroden einer Niederdruckentladung minimiert, so ist es nach den Ähnlichkeitsgesetzen möglich, in einem höheren Druckbereich arbeiten zu können (siehe Abschnitt 2.1.5). Der Betrieb bei Atmosphärendruck macht die Verwendung einer Vakuumpumpe überflüssig. Erst damit wird es möglich, ein einfach transportables,

auf Plasmatechnik basierendes Analysesystem herzustellen.

Die Gruppe um Ichiki setzte ein solches auf einem Keramikchip basierendes ICP bei Atmosphärendruck für die Untersuchung von Flüssigkeiten ein [39]. Im Gegensatz zu großen ICP-Anlagen konnte das von ihnen entwickelte Plasma mit einer Leistungsaufnahme von 50 W und einem Argon-Fluss von $0,7\text{ slm}$ betrieben werden. Eine Wasserkühlung des Chips war nicht notwendig. Es konnte allerdings nur eine Nachweisgrenze von 5 ppm für Na in einer NaCl-Lösung erreicht werden, wobei der Proben-transport extern über ESI erfolgte. Der Vergleich dieser Nachweisgrenze mit der von Minayewa und Hopwood, die auf Grundlage eines miniaturisierten ICPs reine Gasanalysen durchführten und bei einer Leistungsaufnahme von $0,5$ bis 20 W eine Nachweisgrenze im unteren *ppb*-Bereich erhielten, zeigt, dass der Proben-transport in das Plasma die Achillesferse eines solchen Systems darstellt [40, 41, 42].

Genau dieses Problem ist bei Plasmen mit Elektrolyt-Elektroden deutlich abgeschwächt. Ihre Ursprünge gehen zurück auf die Erfindung von Gubkin, der im Jahr 1887 im Zusammenhang der Elektrochemie mit einer Apparatur zur Metallabscheidung auf elektrolytischen Flüssigkeiten Experimente durchführte und dazu eben diese Flüssigkeit als Elektrode bemühte [43]. Erst in der Mitte des 20sten Jahrhunderts wurde diese Entdeckung von Couch und Brenner wieder neu aufgegriffen [44]. Sie waren die ersten, die der Meinung waren, dass das damals noch GDE (Gas Discharge Electrolysis) genannte Verfahren zur Atom-Spektrometrie und damit zur Analyse von Flüssigkeiten verwendet werden könnte. 1993 waren es Cserfalvi et. al., die GDE erstmalig zur Bestimmung von Metallen in Flüssigkeiten benutzten [45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57]. Die dazu verwandte Apparatur besteht aus einem Rohr, durch das die zu analysierende, aufgrund der Zugabe von Schwefelsäure leitfähig gemachte Flüssigkeit zugeführt wird. Aus dem oben offenen Ende des Rohrs fließt die Flüssigkeit in ein mit einer Kathode elektrisch kontaktiertes Reservoir, sodass dort eine leitfähige Verbindung entsteht. Über dem offenen Ende des Rohrs ist im Abstand von $1 - 5\text{ mm}$ eine 3 mm breite, rund geschliffene Anode angebracht. Wird zwischen den Elektroden eine Spannung von über 500 V angelegt, so entsteht zwischen Flüssigkeit und Anode ein Plasma, welches über OES analysiert werden kann. Mit dieser Anordnung wurden vorrangig Alkali- und Schwermetalle detektiert und Nachweisgrenzen im *ppm*-Bereich ermittelt. Seit 1993 gehen Cserfalvi et. al. davon aus, dass der zugrunde liegende Effekt des Probeneintrags in das Plasma ein Sputtering der Flüssigelektrode ist. In den folgenden Jahren wurde die Elementbestimmung über Flüssigelektrodenplasmen von zahlreichen wissenschaftlichen Gruppen immer weiter erforscht, oft mit sehr ähnlichen Anordnungen zu der von Cserfalvi et. al.. Die Bezeichnung für derartige Systeme wurde zu ELCAD (Electrolyte as a Cathode Discharge) geändert. Hinsichtlich ihrer Nachweisgrenze, die elementabhängig ist und im Fall von

Natrium, Lithium und Kalium deutlich unter 1 ng/g liegt [58, 59, 60, 61, 62, 63], wurden leistungsfähigere Systeme entwickelt. Für den Übergang der Flüssigkeit aus der flüssigen in die gasförmige Phase wurde ein Elektrospray als Schlüsselmechanismus vermutet. Alle ELCAD-Systeme haben gemeinsam, dass die zu analysierende Flüssigkeit nicht komplett verbraucht wird, sondern ein Teil in ein Reservoir abfließt. Eine von Marcus und Davis entwickelte Modifikation ist LS-APGD (Liquid Sampling Atmospheric Pressure Glow Discharge) [64, 65, 66]. Die Probenflüssigkeit fließt durch eine Stahlkapillare, die als Kathode kontaktiert wird. Am Auslass der Kapillare wird in einigen mm Abstand eine als Anode dienende Elektrode angebracht. Fließt die Flüssigkeit in Richtung Anode, so zündet ein Plasma und die Flüssigkeit wird vollständig verbraucht. Vorteil dieses Verfahrens ist, dass mit geringerer Fließgeschwindigkeit gearbeitet werden kann als bei konventioneller ELCAD. Die Autoren nehmen eine thermische Verdampfung als Grund für den Übergang in die Gasphase an.

Beispiele für Mikroplasmaanwendungen mit flüssigen Elektroden, die als Mikrofluidikchip ausgelegt sind, zeigen die Ansätze von Wilson und Gianchandani [67], Jenkins et. al. [68, 69] und Banno et. al. [70].

2002 benutzten Wilson und Gianchandani konventionelle MEMS-Techniken für den Aufbau ihres Glimmentladungssystems und nannten es LEd-SpEC (Liquid Electrode Spectral Emission Chip). Die Vorrichtung benutzt zwei in Glas geätzte Flüssigkeitskanäle, die aufeinander zulaufen und durch eine $2,5 \text{ mm}$ breite, hydrophobe Barriere im mittleren Bereich voneinander getrennt sind. Die zu analysierende Flüssigkeit, die über zwei Reservoirs in die Kanäle gespeist wird, kann sich also nicht berühren. In den Kanälen sind Platinelektroden integriert, die die Entladung zwischen den Flüssigkeitsfronten mit Gleichspannung (DC) aufrecht erhalten. Ströme von $2,5 \text{ mA}$ sind hier vergleichsweise wenig, wenn die Nachweisgrenze im ppm -Bereich auch deutlich höher liegt als bei vergleichbaren Systemen. Großer Nachteil ist, dass es sich um ein statisches System handelt und daher keine Verbindung mit Trenntechniken der Mikrosystemtechnik möglich ist. Als verantwortlicher Mechanismus für den Probentransport in das Plasma wird Sputtering angenommen.

Der 2001 erstmals von Jenkins et. al. vorgestellte Mikrochip arbeitet mit der geringsten Flussrate von $100 \mu\text{L}/\text{min}$ unter allen bislang bekannten ELCAD-Anwendungen. Er besteht aus einem in Glas geätzten Dreikanalsystem. Durch einen mit einem Flüssigkeitsreservoir verbundenen Kanal wird die zu analysierende Flüssigkeit transportiert, durch einen weiteren Kanal wird Gas in den Chip geleitet. An dem Punkt, an dem Gas und Flüssigkeit zusammentreffen, ergibt sich ein paralleler Fluss in den Ausgangskanal. Im Gaskanal befindet sich eine als Anode geschaltete Elektrode, deren Ende in einem Abstand von $300 \mu\text{m}$ zur Gas-Flüssigkeitsgrenzfläche positioniert wird. Eine Kathode ist in das Flüssigkeitsreservoir gelegt. Wird eine mit 100 Hz gepulste Gleichspannung an den Elektroden

angelegt, so kann eine Entladung mit einer elektrischen Leistungsaufnahme von 70 mW aufrecht erhalten werden, was vergleichsweise sehr wenig zu anderen Anwendungen ist. Allerdings ist das Plasma aufgrund von Salzablagerungen an den Kanal-Seitenwänden nicht stabil, sodass es zu hohen Intensitätsspitzen bei optischen Auswertungen kommt und sich damit eine hohe Nachweisgrenze von 230 ppm ergibt. Auch hier sehen die Autoren ein Sputtering der flüssigen Kathode als wahrscheinlichsten Mechanismus für den Übertrag aus der Flüssigkeit in das Plasma an.

Der Ansatz von Banno et. al. ist das erste kommerzialisierte System in diesem Zusammenhang. Es wird seit 2006 von der Firma Micro Emission Ltd., Nomi City, Japan vertrieben und ist insbesondere für die Analyse von mit Schwermetallen belasteten Boden- und Gewässerproben konzipiert. Das System basiert auf einem Mikrochip aus Glas, bei dem zwei Kammern durch einen in der Mitte verjüngten Kanal verbunden sind. Die zu analysierende Flüssigkeit fließt in den Kanal, sodass die Kanäle vollständig damit gefüllt sind. Durch Anlegen einer direkten Spannung an den beiden Kammern fließt ein elektrischer Strom durch den Kanal, dessen Dichte im dünnsten Bereich am höchsten ist. Hier ist damit auch die joulesche Wärmeentwicklung am größten und die Flüssigkeit verdampft lokal. Es entsteht ein Plasma in der Gasblase, das durch OES charakterisiert werden kann. Großer Vorteil bei dieser Methode ist, dass die entstehende Gasblase lediglich Teilchen aus der Flüssigkeit enthält und damit stark aufkonzentriert ist. Sie ist nicht wie in allen anderen hier beschriebenen Systemen durch Umgebungsluft oder zugeleitete Gase verunreinigt. Auch hier besteht der Nachteil, dass keine Möglichkeit zur Verbindung zu gängigen μTAS -Komponenten vorliegt, da das System in sich gekapselt ist.

Eine detaillierte Übersicht über Plasmen zur Flüssigkeitsanalyse mit flüssigen Elektroden gibt das Reviewpaper von Webb und Hieftje [71]. Hier wird eine große Schwäche dieser Systeme beschrieben: Um einen stabilen Betrieb gewährleisten zu können, muss mit relativ hohen Fließgeschwindigkeiten gearbeitet werden. Das bedeutet auf der einen Seite, dass dabei große Mengen an wertvoller Probenflüssigkeit benötigt werden und auf der anderen Seite viel kostenintensiv zu entsorgender Abfall entsteht. In den meisten Systemen liegt die Fließgeschwindigkeit über 4 mL/min . Je kleiner der Kanalquerschnitt gewählt wird, desto kleiner ist auch das pro Zeiteinheit erforderliche Volumen. Gleichzeitig verkleinert sich die Kathodenfläche und damit auch der Strom bei gleichbleibender Stromdichte. Die einzubringende Systemleistung lässt sich somit auch verringern. Kleinere Flussraten bringen noch einen anderen ganz entscheidenden Vorteil mit sich: es besteht eine Möglichkeit, das Mikroplasma mit gängigen Trenntechniken der Mikrosystemtechnik in einem Aufbau zu verbinden.

1.4 Ziel und Struktur der Arbeit

Ziel der Arbeit war die Entwicklung eines portablen Mikroanalyzesystems für Flüssigkeiten auf Basis eines Plasmas zur Detektion von Schwermetallen. Aufgrund der oben beschriebenen Probleme vergangener Arbeiten wurde dabei besonderer Wert auf möglichst geringe Probenmenge und Durchlaufgeschwindigkeit gelegt. Insgesamt wurden zur Realisierung zwei Ansätze verfolgt: ein chipbasiertes System und ein System, welches aus Standardkomponenten der Analysetechnik aufgebaut war. Nach der Betrachtung der theoretischen Grundlagen von Plasmen und OES im folgenden Kapitel 2 werden in Kapitel 3 technologische Schritte zur Herstellung der chipbasierten Mikroanalyzesysteme vorgestellt. Verschiedene Vorgehensweisen, um ein Plasma mit Flüssigelektroden in einem Chip zu erzeugen, werden in Kapitel 4 dargestellt. Ein stabiles System zur Flüssigkeitsanalyse konnte zum Schluss mit einem Plasma innerhalb einer Quarzglas Kapillare realisiert werden. Der Aufbau, Betrieb und die Charakterisierung dieses Systems sind Thema von Kapitel 5. Eine Zusammenfassung und ein Ausblick schließen die Arbeit mit Kapitel 6 ab.

2 Optische Emissionsspektroskopie an Plasmen

Für alle in dieser Arbeit durchgeführten Flüssigkeitsanalysen wurden spektroskopische Methoden herangezogen, die ihre optischen Signale aus den Lichtemissionen von Analyt-
atomen, -molekülen und -ionen bezogen. Die grundlegenden physikalischen Zusammen-
hänge werden in diesem Kapitel erläutert und die technischen Hilfsmittel erklärt.

2.1 Plasmen

Wird einem festen Körper genügend Wärme zugeführt, so geht sein Aggregatzustand meist zunächst in den flüssigen und bei weiterer Wärmezufuhr in den gasförmigen Zustand über. Wird dem Gas weiter Energie zugeführt, so findet Ionisation meist durch Stöße von geladenen Teilchen mit Neutralteilchen statt, bei denen Elektronen aus der Hülle ihrer Atome oder Moleküle gelöst werden. Die zugeführte Energie kann dabei vielfältiger Art sein. Künstlich wird die Energiezufuhr meist über die Einkopplung elektrischer oder magnetischer Felder erreicht. Ist die Anzahl der elektrisch geladenen Teilchen so groß, dass diese das Verhalten des Systems wesentlich beeinflussen, spricht man nach der 1928 erfolgten Namensgebung des Nobelpreisträgers Irving Langmuir von einem Plasma (griechisch *πλάσμα*: das Gebilde, das Geformte) [72] und damit neben fest, flüssig und gasförmig dem vierten Aggregatzustand der Materie [73]. Im Allgemeinen ist dieses Maß erreicht, wenn das Medium, welches bei geringen Feldstärken ein guter Isolator ist, als elektrischer Leiter betrachtet werden kann und das Gemisch - im Gegensatz zum idealen Gas - ein kollektives Verhalten aufweist [74, 75].

Über 99% der sichtbaren Materie des Universums, wie z.B. Fixsterne oder intergalaktische Materie, liegen im Plasmazustand vor. Im Gegensatz dazu gibt es auf der Erde relativ wenige natürlich vorkommende Plasmen. Natürliche terrestrische Plasmen im Bereich atmosphärischen Drucks sind u.a. Blitze oder im Unterdruckbereich der Ionosphäre, der Randschicht der Atmosphäre, das Nordlicht, welches durch Ionisation und Anregung

von Gasteilchen durch Sonnenwinde und ihre Ablenkung im Magnetfeld der Erde entsteht [76].

Fließt ein Strom durch ein Plasma als leitfähiges Medium zwischen zwei Elektroden, wird dieser Effekt allgemein als Gasentladung bezeichnet. Der Name Gasentladung ist geschichtlich bedingt, da erste Forschungen und Erfahrungen im Zusammenhang mit Funke und Blitz gemacht wurden. Trotz der Missverständlichkeit des Begriffs, da es sich nicht zwangsläufig um einen plötzlichen Elektrizitätsübergang handeln muss, sondern damit auch ein kontinuierlicher Vorgang beschrieben werden kann, wurde der Name weiter beibehalten. Im Gegensatz zum Ladungstransport in metallischen Leitern, bei dem sich unter normalen Bedingungen nur Elektronen im sogenannten Elektronengas zwischen ortsfesten Ionen bewegen, kommt im Plasma ein Stromfluss durch zwei Komponenten zustande. Neben der Bewegung der Elektronen von Kathode zur Anode fließen im Plasma auch die nicht ortsfesten Ionen im elektrischen Feld zwischen den Elektroden in entgegengesetzter Richtung. Dabei kommt es zu zahlreichen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen im Plasma untereinander und mit dem das Plasma begrenzenden Raum (Elektroden und Innenwände von Druckkammern). Viele Elementarprozesse, die im Plasma auftreten, sind mittlerweile physikalisch und elektrotechnisch sehr gut verstanden. Die zum Verständnis dieser Arbeit wichtigsten von ihnen werden in Abschnitt 2.1.2 vorgestellt. Da das Zusammenspiel dieser Prozesse aber außerordentlich komplex sein kann, ist es oft schwierig das Verhalten eines Plasmas vorherzusagen und zu modellieren. Zur theoretischen Beschreibung ist daher immer die exakte Angabe möglichst vieler Systemparameter erforderlich. Die Diversität der Prozesse stellt aber keinen Nachteil, sondern einen großen Vorteil dar, da mit ihr zahlreiche Anwendungen möglich sind. Auf Erkenntnissen zu Gasentladungen basieren einige signifikante Entdeckungen der modernen Physik. So baut z.B. die Atomtheorie zu großen Teilen auf ihren Ergebnissen auf (Bestimmung von Ladung und Masse des Elektrons [77], Formel zur Bestimmung der Spektrallinien von Wasserstoff [78]). Der Quantentheorie lieferten Gasentladungen wichtige Voraussetzungen (Bestimmung der Anregungs- und Ionisationsenergien für Quecksilber [79] als Vorarbeit zur Bestimmung des Planckschen Wirkungsquantums [80]). Begleiteffekte bei Experimenten mit Gasentladungen führten zu wichtigen Entdeckungen (z.B. Röntgenstrahlung [81]).

Auch in der heutigen Zeit und der Zukunft kann mit künstlich erzeugten Plasmen eine Vielzahl wissenschaftlicher und industrieller Anwendungen aus den unterschiedlichsten Bereichen bedient werden. Beispiele dafür sind

- Glimmentladungen in Leuchtstoffröhren [82], Glimmlampen [83] und Plasmabildschirmen [84]
- plasmabasiertes Schneiden und Schweißen [85]
- Pumpentladungen von Gaslasern, z.B. HeNe-Laser [86], Stickstofflaser [87], CO₂-

Laser [88], Argon-Ionen-Laser [89], Excimerlaser [90]

- Werkstoffbearbeitung, wie Trockenätzen (z.B. DRIE) [91, 92], Beschichten (z.B. PECVD) [93] und Oberflächenmodifikationen [94, 95]
- Plasmaschalter mit SF₆-Unterbrechung [96]
- Anregungsquellen für die Massenspektroskopie [97]
- Energieerzeugung durch Kernfusion [98]

oder, wie in dieser Arbeit behandelt,

- plasmabasierte Gas- oder Flüssigkeitsanalysen

2.1.1 Klassifizierung von Plasmen

Aufgrund der vielen unterschiedlichen Formen gibt es zahlreiche Wege, nach denen Plasmen eingeteilt und charakterisiert werden können.

Druck

Wird der Druck und damit die Teilchendichte einer Entladung verringert, wird umgekehrt proportional dazu der Abstand der Teilchen zueinander erhöht und damit die mittlere freie Weglänge, die ein Teilchen zurücklegen kann, ohne mit einem anderen Teilchen wechselzuwirken. Daher hat der Druck großen Einfluss auf die Vorgänge innerhalb des Plasmas. Unterschieden werden

- Niederdruckplasmen (Leuchtstoffröhren [82])
- Normal- oder Atmosphärendruckplasmen (dielektrisch behinderte Gasentladung z.B. für Oberflächenbehandlungen [94, 95], Plasma-TV [84] oder analytische Zwecke [97])
- Hochdruckplasmen (z.B. Quecksilberdampfampe, eingesetzt als Höhensonne "Original Hanau", 1904 Dr. Richard Küch [99])

Trotz eines Druckunterschieds von vielen Größenordnungen können die Prozesse, die im Plasma ablaufen, die gleichen sein. Dieses Verhalten wird im Kapitel 2.1.5 ausführlich beschrieben.

Teilchendichten und Ionisierungsgrad

Eine weitere wichtige Kenngröße eines Plasmas ist die Anzahl seiner verschiedenen Bestandteile pro Volumeneinheit. Die meisten künstlich im Labor erzeugten Plasmen weisen ein niedriges Verhältnis zwischen Ladungsträgern (Ionen und Elektronen) zu Neutralteilchen (Atome, Moleküle und Radikale) auf. Der sogenannte Ionisierungsgrad

$$\kappa = \frac{n_e}{n_i + n_n} \quad (2.1)$$

bei dem n_e die Elektronendichte, n_i die Ionendichte und n_n die Neutralteilchendichte bezeichnet, liegt hier meist in der Größenordnung $\kappa = 10^{-4} \dots 10^{-6}$. Im Fall von $\kappa = 1$ liegt ein vollständig ionisiertes Plasma vor. Ist $\kappa \ll 1$, so ist die Rede von einem schwach ionisierten Plasma.

Temperaturen

Die Energie der einzelnen Teilchen wird häufig als Temperatur oder Geschwindigkeit mit der Einheit Elektronenvolt (eV) oder Kelvin (K) bezeichnet. Sie kann unterschiedlich auf die einzelnen Komponenten des Plasmas verteilt sein und muss auch innerhalb einer Komponente nicht denselben Wert haben. Mathematisch kann die Energieverteilung innerhalb einer Komponente mit Hilfe von Verteilungsfunktionen (z.B. Maxwell-Boltzmann) ausgedrückt werden. Auch die Temperatur ist eine wesentliche Eigenschaft des Plasmas, die zu seiner Charakterisierung herangezogen werden kann. Plasmen, bei denen die Elektronentemperatur sich wesentlich von der der Ionen unterscheidet, werden als Nichtgleichgewichtsplasmen, nicht thermische Plasmen oder kalte Plasmen bezeichnet. Um genau diese Art von Plasmen geht es in dieser Arbeit.

Im Zusammenhang mit dem oben bereits angesprochenen Druck als Plasmaparameter zeigt Abbildung 2.1 eine Übersicht für die Temperatur-Dichte-Verhältnisse für einige ausgewählte Plasmen aus Technik und Natur.

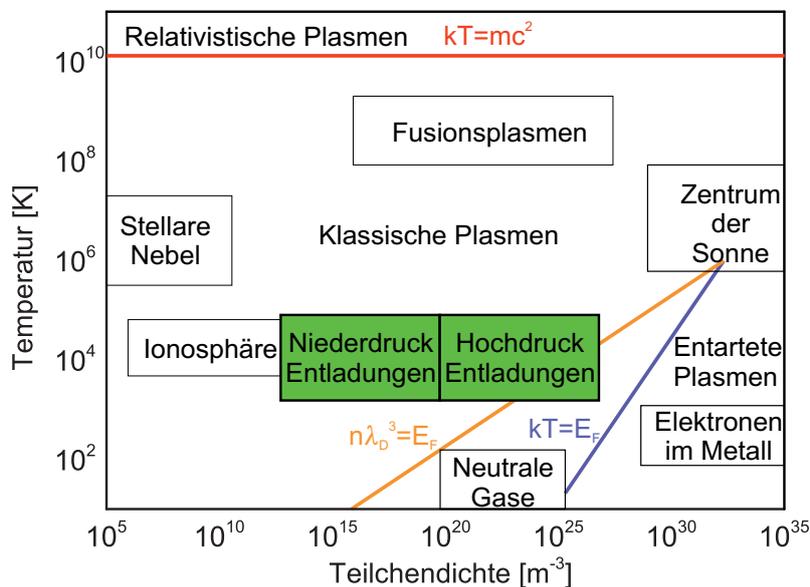


Abbildung 2.1: Einordnung von Laborentladungen in das Dichte-Temperatur-Diagramm nach [100], Darstellung modifiziert. In grün besonders hervorgehoben sind die Entladungstypen, mit der sich die vorliegende Arbeit befasst.

Quasineutralität, Plasmafrequenz und Debye-Länge

Als Vielteilchenkollektiv gesehen erscheint ein Plasma elektrisch neutral, da sich in ihm gleich viele positive und negative Ladungsträger im räumlichen und zeitlichen Mittel weitgehend kompensieren. Es gilt

$$n_e + \sum n_i z_{i-} = \sum n_j z_{j+} \quad (2.2)$$

wobei n_e die Anzahl der Elektronen, $\sum n_i \cdot z_{i-}$ die Ladungsträgeranzahl der negativen Ionen und $\sum n_j \cdot z_{j+}$ die Ladungsträgersumme positiver Ionen bedeutet. In diesem Zusammenhang ist die Rede von Quasineutralität [101, 102]. Große elektrische Felder - hervorgerufen durch Coulomb-Kräfte - sind der Grund dafür, dass Raumladungen direkt durch Ausgleichsströme neutralisiert werden. Charakteristische Frequenz für ständig im Plasma stattfindende Ausgleichsvorgänge ist die Plasmafrequenz. Nimmt man an, dass sich die Elektronen um die positiv geladenen Ionen bewegen, während diese wegen ihrer sehr viel größeren Masse und damit Trägheit ortsfest verharren, so hat sie die Größe

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon_0 m_e}} \cdot \sqrt{n_e} = konst \cdot \sqrt{n_e} \quad (2.3)$$

ω_{pe} Plasmafrequenz der Elektronen

e Elementarladung

n_e Anzahldichte der Elektronen

ε_0 elektrische Feldkonstante

m_e Masse eines Elektrons

Rücktreibende Kraft der Elektronen wird dabei durch das elektrische Potentialfeld der positiven Ionen erzeugt. Wie der Formel zu entnehmen ist, hängt die Plasmafrequenz lediglich von der Elektronendichte n_e ab.

Abhängig von der Frequenz des von außen eingeprägten elektrischen Felds bewegen sich allerdings auch die Ionen. Daher gibt es analog zur Plasmafrequenz, die streng genommen die Plasmafrequenz der Elektronen ist, die Ionen-Plasmafrequenz [103]. Für einfach positiv geladene Ionen ist sie definiert durch

$$\omega_{pi} = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon_0 m_i}} \cdot \sqrt{n_i} \quad (2.4)$$

ω_{pi} Plasmafrequenz der Ionen

n_i Anzahldichte der Ionen

m_i Masse eines Ions

Die Frequenz der Ionen ist bei vermehrt einfach positiv geladenen Ionen im Plasma um den Faktor $\sqrt{\frac{m_i}{m_e}}$ kleiner als die der Elektronen, was maßgeblichen Einfluss auf das

Verhalten von Plasmen bei Hochfrequenzanregungen hat, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben wird. Wichtig für einen stabilen Betrieb eines Plasmas ist die Voraussetzung, dass ein Elektron weit weniger häufig in Teilchenkollisionen verwickelt ist als es mit seiner Plasmafrequenz oszilliert:

$$\omega_{pe} \cdot \tau \gg 1 \quad (2.5)$$

ω_{pe} Plasmafrequenz
 τ Stosszeit eines Elektrons

Gleichartig zur zeitlichen Betrachtung lassen sich auch bei räumlicher Betrachtung charakteristische Größen ermitteln: Aus mikroskopischer Sichtweise beobachtet fällt auf, dass innerhalb eines hinreichend kleinen Volumenelements mit dem Radius der Debye-Länge λ_D Abweichungen von der Quasineutralität auftreten, da die Ladungsträger innerhalb dieses Volumens nicht mehr durch sie umrandende entgegengesetzt geladene Teilchen abgeschirmt werden. Der Radius dieses Volumens kann über die Poisson- und erste Maxwellgleichung ermittelt werden und beträgt unter der Annahme, dass die Elektronentemperatur T_e aufgrund ihrer höheren Mobilität sehr viel größer ist als die der Ionen

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B}{e^2}} \cdot \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} = konst \cdot \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} \quad (2.6)$$

λ_D Debye – Länge
 k_B Boltzmann Konstante
 T_e Elektronen – Temperatur
 n_e Anzahldichte der Elektronen

Es wird deutlich, dass die Debye-Länge nur direkt durch die Temperatur und Teilchendichte der Elektronen bestimmt wird. Das elektrische Potential einer Ladung ist nicht mehr ausschließlich durch das Coulomb-Potential $\sim \frac{1}{r}$ bestimmt, sondern superponiert effektiv zum Debye-Potential, welches mit $\sim \frac{1}{r} \cdot e^{-\frac{r}{\lambda_D}}$ abfällt. Wenn der mittlere Abstand zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Teilchen r_0 beträgt, befinden sich

$$N_D = n \cdot \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 \quad (2.7)$$

Teilchen innerhalb des Volumens der Debye-Kugel. Es handelt sich um ein ideales Plasma, wenn gilt $N_D \gg 1$. Die Debye-Länge (und direkt damit verbunden das Volumen der Debye-Kugel) stellt eine fundamentale Eigenschaft des Plasmas dar. Ein ionisiertes Gas darf nur dann als Plasma bezeichnet werden, wenn die Debye-Kugel klein ist bezogen auf die Größe des Gesamtsystems, die Debye-Länge also klein gegenüber der Abmessung

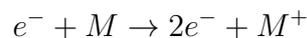
der Entladung ist.

2.1.2 Kollisionseffekte

Warum Plasmen solch komplexe Gebilde sind, hat unter anderem den Hintergrund, dass die unterschiedlichen Teilchen auf so viele verschiedene Arten aufeinander einwirken können. Grundlegend wird bei den Wechselwirkungsprozessen zwischen elastischen und unelastischen Kollisionen unterschieden. Elastische Wechselwirkungen sind von Gasen her bekannt, wo die miteinander interagierenden Teilchen lediglich Bewegungsenergie nach dem Impulserhaltungssatz miteinander austauschen. Bei Entladungen, wie sie hier betrachtet werden, sind meist Elektronen an Kollisionen beteiligt. Aufgrund ihrer sehr viel kleineren Masse im Vergleich zu der von Atomen, Molekülen oder Ionen, führen elastische Stöße zu keiner signifikanten Energieänderung beider kollidierender Spezies. Elektronen akkumulieren daher auf ihrem beschleunigten Weg durch das Feld solange kinetische Energie, bis diese für unelastische Stöße ausreicht [104]. Zugleich ist die ausbleibende Energieänderung der "schweren" Teilchen Grund dafür, warum die Elektronentemperatur elektrisch erzeugter Laborplasmen sehr viel höher ist als die dieser Teilchen und solche Plasmen nicht im thermischen Gleichgewicht sind. Bei unelastischen Stößen hingegen führt ein Energieübertrag zwischen den wechselwirkenden Teilchen zu einer Änderung ihrer internen Energie. Zu dieser Gattung von Kollisionen zählen nachfolgend aufgeführte Vorgänge [102]. Hier seien nur die häufigsten und für diese Arbeit relevanten erklärt.

Ionisierung

Trifft ein Elektron (e^-) auf ein neutrales Teilchen (M) und hat es ausreichend viel Energie, kann es zur Ionisierung kommen.



Meist ist es das am schwächsten an ein Atom oder Molekül gebundene Elektron, welches aus seinem Verbund gelöst wird und dabei ein positiv geladenes Ion hinterlässt. Die dafür erforderliche Energie (Ionisierungsenergie) ist elementabhängig und vom stoßenden Elektron aufzubringen. Für Helium liegt sie z.B. bei $24,6\text{ eV}$, die Werte für eine Mehrfachionisierung sind deutlich höher ($40,9\text{ eV}$ für Helium, um ein zweites Elektron vom Ion auszulösen). Dieser Prozess ist dafür verantwortlich, dass eine Entladung erhalten bleibt, denn hier werden Ladungsträger, die an anderer Stelle verloren gehen, generiert. Eine Ionisierung muss allerdings nicht zwangsläufig durch Stoß mit einem Elektron herrühren, sondern kann auch durch thermische Prozesse oder Photoionisation stattfinden. Auch ist

es möglich, dass ein neutrales Teilchen durch Anlagerung eines Elektrons negativ geladen und damit ionisiert wird.

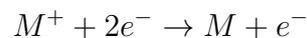
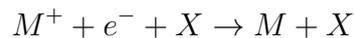


Rekombination

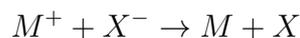
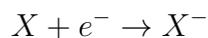
Die Rekombination ist der Umkehrprozess zur Ionisierung. Es wäre anzunehmen, dass ein Rekombinationsprozess vorrangig folgendermaßen abläuft:



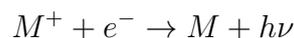
Bei obigem Schema bleibt allerdings die Impuls- und Energiebilanz der Teilchen unberücksichtigt, weshalb Mechanismen wie die Dreierstoß-Rekombination, zweistufige Prozesse oder Strahlungsrekombination deutlich häufiger vorkommen. Bei der Dreierstoß-Rekombination übernimmt entweder ein drittes Teilchen (X) oder ein zweites Elektron den Überschuss an kinetischer Energie.



Es liegt auf der Hand, dass diese Art der Rekombination für höhere Drücke wahrscheinlicher ist, da mehr Neutralteilchen als Reaktionspartner vorliegen. Ein zweistufiger Prozess erfolgt nach folgendem Prinzip: Ein neutrales Teilchen vereinigt sich mit einem Elektron und wird zum negativ geladenen Ion. Danach gleichen sich bei Wechselwirkung zwischen positivem und negativem Ion die Ladungen aus.



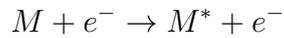
Eine weitere Form der Rekombination ist die Strahlungsrekombination.



Bei dieser Wechselwirkung wird die überschüssige kinetische Energie als Photon ($h\nu$) abgestrahlt.

Anregung

Atome und Moleküle besitzen ganz bestimmte Energiezustände, die sie umkreisende Elektronen einnehmen können. Eine anschauliche Vorstellung ist, dass sich die Elektronen auf sogenannten Bahnen bewegen. Sie können bei Kollision mit einem externen Elektron auf eine Bahn höherer Energie gelangen. Dieser Prozess wird Anregung genannt.



In welchen Anregungszustand das Teilchen gelangt, hängt von der Energie des auftreffenden Elektrons ab. Wie die Ionisierung ist auch die Anregung mit Hilfe von thermischer Energie oder Strahlung möglich. Weiterhin kann ein angeregtes Teilchen ionisiert werden. Die dazu nötige Energie entspricht dann der Differenz aus Ionisierungsenergie und Energie des angeregten Teilchens.

Relaxation

Der entgegengesetzte Effekt zur Anregung ist die Relaxation oder Abregung. Hier gelangt ein Elektron spontan von einem höheren Zustand auf einen niedrigeren, begleitet von einer Energieabgabe in Form eines Photons.



Bestimmte Übergänge, welche über die Auswahlregeln festgelegt sind, sind allerdings verboten. Die Energie des abgestrahlten Photons hängt von den Energiewerten des Teilchens vor und nach der Relaxation ab und korrespondiert über die Frequenz direkt mit einer Wellenlänge (Linie), die im sichtbaren Bereich als Farbe wahrgenommen werden kann. Dieser Prozess ist der Grund für die Leuchterscheinungen eines Plasmas und beantwortet die Frage, warum mit optischer Emissionsspektroskopie Komponenten eines Gases bestimmt werden können. Eine genauere Erklärung der Interaktion zwischen Materie und Strahlung ist unter Kapitel 2.3 zu finden.

Metastabile und Penning-Ionisierung

Bei Atomen und Molekülen existieren Energiezustände, von denen eine Relaxation sehr unwahrscheinlich ist. Solche Energiezustände werden Metastabile genannt. Gelangen im Normalfall die Atome oder Moleküle nach ca. 10^{-8} s wieder in den Grundzustand zurück, so sind metastabile Zustände deutlich langlebiger. Hier kann der Zustand über eine Zeitdauer bis in den Millisekundenbereich gehalten werden. Sehr viel wahrscheinlicher als der Sprung vom metastabilen in einen tiefer liegenden Zustand ist der Umweg über die

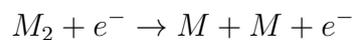
Interaktion mit anderen Teilchen, wie bei der Penning-Ionisierung [105]:



In diesem Fall gibt das im metastabilen Zustand befindliche Atom oder Molekül seine Energie an einen Stoßpartner ab, dessen Ionisierungsenergie unterhalb der Metastabilen liegt. Je näher diese beiden Energien beieinander liegen, desto effektiver ist der Energieübertrag.

Dissoziation

Durch Kollisionen mit Elektronen kann es dazu kommen, dass Molekülverbände aufgebrochen werden. Dieser Vorgang wird Dissoziation genannt. Für den Fall eines Dimers M_2 lässt sich folgendes Schema dazu annehmen:



Wirkungsquerschnitte

Jeder der oben angesprochenen Kollisionseffekte besitzt im Plasma eine bestimmte Wahrscheinlichkeit σ . Diese ist in starkem Maße abhängig von der Energie des stoßenden Elektrons. Abbildung 2.2 zeigt eine Wahrscheinlichkeitsfunktion für das Beispiel der Ionisierung von Helium [106, 107, 108, 109].

Unterhalb von 26 eV ist die Wahrscheinlichkeit für eine Ionisierung von Helium nahezu null. Sie steigt danach im logarithmischen Diagramm rapide an, bis sie bei etwa 115 eV ein Maximum erreicht. Elektronen mit höheren Energien ionisieren Helium wieder weniger häufig. Die Wahrscheinlichkeitsfunktionen für andere Kollisionseffekte haben eine ähnliche Form, aber stark differierende Werte. Die Summe aller Wirkungsquerschnitte wird totaler Wirkungsquerschnitt σ_t bezeichnet. Anschaulich dargestellt gibt dieser an, wie häufig ein Elektron auf seinem Weg durch das Plasma mit anderen Teilchen wechselwirkt. Bezogen wird dies auf die mittlere freie Weglänge λ_{frei} , bestimmt durch die Gasdichte ρ .

$$\lambda_{frei} = \frac{1}{\rho\sigma_t} \quad (2.8)$$

2.1.3 Strom-Spannungs-Charakteristik einer Gasentladung

Ein System bestehend aus zwei parallelen Plattenelektroden, die sich in einem mit Gas gefüllten abgeschlossenen Raum niedrigen Drucks befinden, ist eine klassische Anordnung für Experimente mit Niederdruckentladungen. Eine solche Anordnung ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

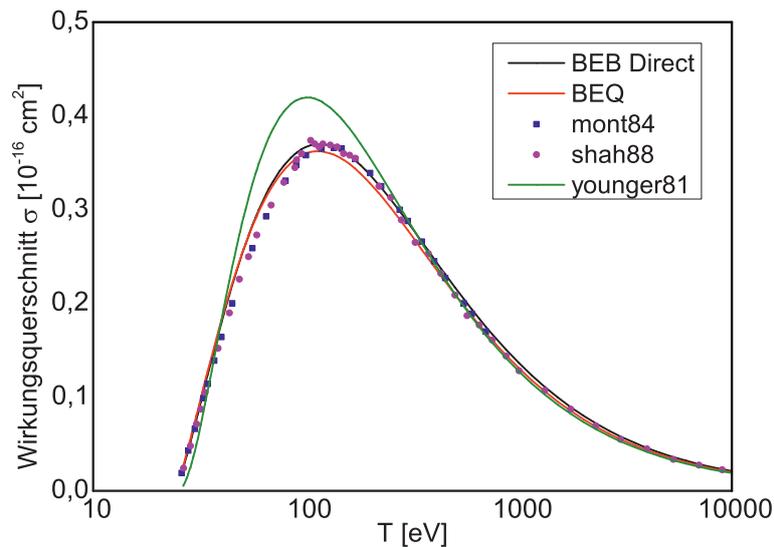


Abbildung 2.2: Wirkungsquerschnitte zur Ionisierung von Helium durch Elektronenstoß nach (BEB Direct und BEQ [106]), (younger81 [109]), (shah88 [108]), (mont84 [107]), Darstellung modifiziert. Mit zunehmender Elektronenenergie steigt die Wahrscheinlichkeit für eine Kollision zunächst an, fällt ab einem bestimmten Punkt aber wieder ab.

Wird eine Gleichspannung (DC , U_Q) an den Elektroden angelegt, so kann über eine Spannungsmessung auf einem in Reihe geschalteten, ohmschen Vorschaltwiderstand R auf den im System fließenden Strom i geschlossen werden. Der Vorschaltwiderstand hat dabei nicht nur die Aufgabe als Messwiderstand zu agieren, vielmehr erlaubt er als Spannungsteiler eine Regelung des Entladestroms. Bei einer Erhöhung des eingespeisten Stroms ergibt sich für Neon als Prozessgas in dieser Anordnung eine Gasentladungskennlinie, wie sie Abbildung 2.4 zu entnehmen ist. Die einzelnen Bereiche dieser Kennlinie sollen nachfolgend kurz erklärt werden.

1)-2) Wird die Spannung langsam erhöht, so lässt sich zunächst ein sehr kleiner Strom im Bereich von $10^{-18} A$ messen. Zwei hauptsächliche Faktoren tragen in diesem Stadium zum Stromfluss zwischen den Elektroden bei: zum einen verursacht ionisierend wirkende kosmische Strahlung die Generierung von Ladungsträgern (Ionen und Elektronen) im Gasvolumen. Zum anderen werden Elektronen durch den photoelektrischen Effekt an den mit Licht beleuchteten Elektroden erzeugt. Die Ladungsträger werden an den entgegengesetzt geladenen Elektroden abgesaugt und es fließt damit ein Strom.

2)-3) Wird dem Stromfluss eine weitere Erhöhung zugelassen, so geht er bei Steigerung der Spannung zunächst in Sättigung, da die Ladungsträgererzeugung ausschließlich von der extern herbeigeführten, in Sättigung befindlichen Ionisierung abhängt. Wie Abbildung

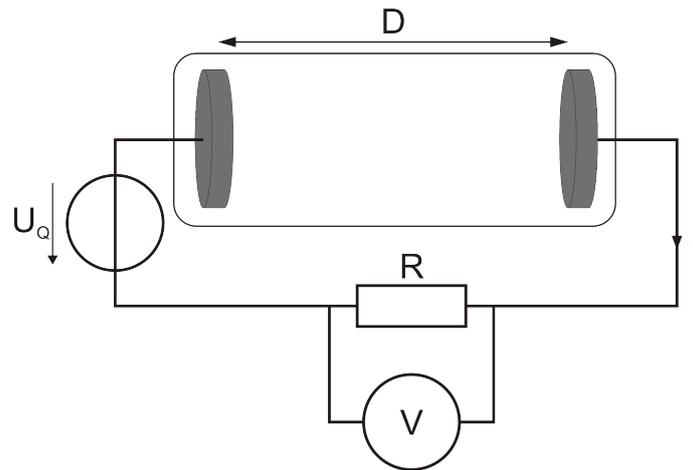


Abbildung 2.3: Anordnung zur Erzeugung von Niederdruckplasmen. Die mit der Spannungsquelle U_Q betriebene Entladung besteht aus zwei parallelen elektrisch leitfähigen Platten im Abstand D , zwischen denen eine Entladung gezündet werden soll. Im Fall einer Entladung fließt ein Strom i , welcher über den Widerstand R gemessen werden kann.

2.4 mit dem blauen Teil des Graphen zeigt, bringt eine Bestrahlung der Elektroden mit UV-Licht eine Erhöhung des Stroms um mehrere Größenordnungen mit sich (Photoionisation) [110].

3)-4) Wird der Strom weiter erhöht, so steigt die Spannung immer langsamer an, bis sie im Punkt 4) schließlich stagniert. Die Energie der im Feld beschleunigten Elektronen reicht aus, um ihrerseits Ionisierungen im Gasvolumen zu erzeugen. Der erste Townsendsche Ionisierungskoeffizient α gibt in diesem Zusammenhang an, wie viele Ladungsträgerpaare ein Elektron pro Wegstrecke erzeugen kann.

$$N_\alpha = N_0 \cdot e^{\alpha x} \quad (2.9)$$

Daher wird α auch als Gasverstärkungskoeffizient bezeichnet. Er ist abhängig von der mittleren freien Weglänge, dem elektrischen Feld, der Gasart und der Energie der Elektronen.

Neu gebildete Ionen, aber auch Photonen, metastabile Teilchen oder schnelle Neutralteilchen schlagen ihrerseits Elektronen aus der Kathode heraus und tragen so ebenfalls zum Stromfluss bei. Hier ist der zweite Townsendsche Ionisierungskoeffizient γ ein Maß dafür, wie viele Sekundärelektronen jedes einzelne dieser Teilchen aus der Kathode herauslösen kann.

$$\gamma = \gamma_{Ion} + \gamma_{Photon} + \gamma_{Metastabil} + \gamma_{Neutral} \quad (2.10)$$

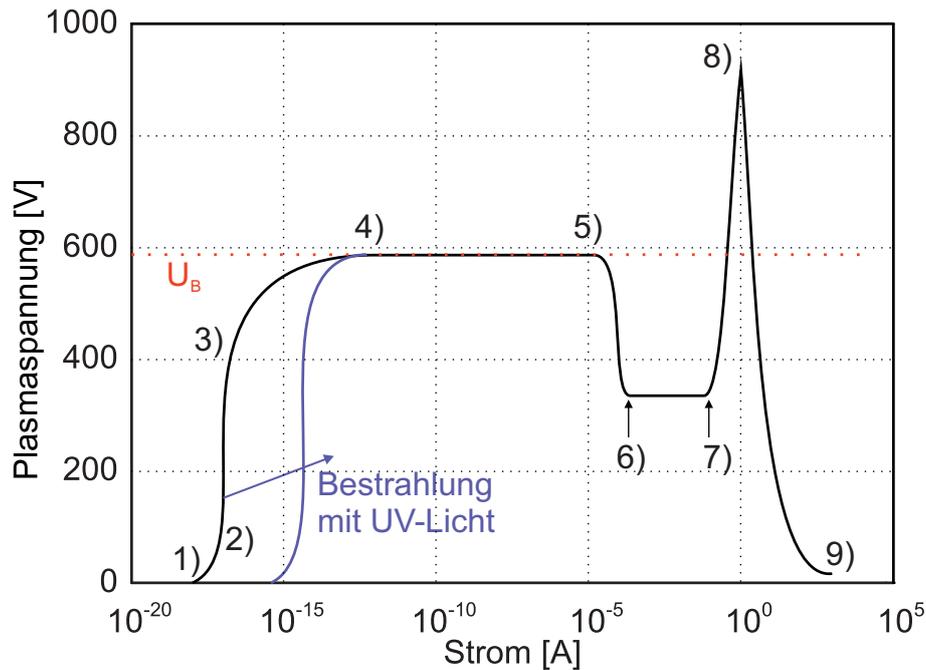


Abbildung 2.4: Strom-Spannungs-Charakteristik einer Neonentladung nach [110], Darstellung modifiziert. Die Abbildung ist gültig für ein Entladungssystem mit planparallelen Elektroden. 1)-5): Townsend-Entladung, 5)-8): Glimmentladung, 8)-9): Bogenentladung.

Er ist insbesondere abhängig vom Elektrodenmaterial und den Energien der stoßenden Teilchen [111]. Die Anzahl N der insgesamt neu gebildeten Elektronen ergibt sich nach

$$N = \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)} \quad (2.11)$$

Grundsätzlich werden unselbstständige und selbstständige Entladungen unterschieden. Ist in Gleichung 2.11 der Faktor $\gamma \cdot (e^{\alpha d} - 1) < 1$, so wird die Entladung noch fremd herbeigeführt und ist daher unselbstständig. Da sich sehr wenige Teilchen im angeregten Zustand befinden, tritt noch keine Leuchterscheinung auf. Entladungen dieser Art werden daher auch als Dunkelentladungen bezeichnet.

4)-5) Um eine selbstständige Entladung zu erhalten, müssen Primärelektronen durch eine mindestens gleich große Anzahl von Sekundärelektronen durch α - und γ -Prozesse reproduziert werden. Dieser Zustand ist erreicht, wenn die Spannung auf einen Wert der Zündspannung U_B steigt. Die über Gleichung 2.11 beschriebene Reihe konvergiert nun nicht mehr sondern divergiert mit

$$\gamma \cdot (e^{\alpha d} - 1) > 1 \quad (2.12)$$

und der direkt proportionale Strom steigt sprunghaft an. Eine Ionisierung durch die oben angesprochenen, externen Quellen hat keinen erkennbaren Einfluss mehr auf den Strom- und Spannungsverlauf. Dies ist daran zu erkennen, dass der schwarze und der blaue Graph in Abbildung 2.4 im Punkt 4) zusammenlaufen. Einige wenige Ladungsträger, die sich an den Wänden der Entladungsröhre ablagern, reduzieren Ladungsträgerverluste durch eine elektrostatische Linsenwirkung, die das Plasma an der Kathode im Zentrum der Entladungsröhre zusammendrückt. Dieser Effekt bleibt auch bei größeren Stromstärken erhalten und verstärkt sich sogar weiter. Ist der Widerstand als regelbares Bauteil ausgelegt, so lässt sich der Strom ohne Anpassung der Systemspannung bis auf etwa $10^{-5} A$ erhöhen, ohne dass sich die Spannung ändert. Fehlt hingegen der Widerstand, so kommt es in der niederohmigen Schaltung direkt zu einem Durchschlag. In diesem Fall ist die Zündspannung gleich der Durchschlagspannung [111]. Auch dieser Bereich zählt zum Townsend-Regime und es ist noch keine deutliche Lichtemission erkennbar.

5)-6) Wird der Strom weiter erhöht, so fällt die Spannung plötzlich stark ab. Der Widerstand der Entladung reduziert sich drastisch. Das Plasma geht vom nicht leitenden in den leitenden Zustand über. Fiel im Bereich 1)-4) der Großteil der Systemspannung noch über der Entladungsstrecke ab, so fällt sie nun zum überwiegenden Teil über dem in Reihe geschalteten Vorschaltwiderstand ab, er wird zum Strom begrenzenden Bauteil. In diesem als subnormale Glimmentladung bezeichneten Zustand wird die Entladung mit einem elementabhängigen, charakteristischen Leuchten sichtbar.

6)-7) Im Bereich der normalen Glimmentladung liegt ein stabiler Zustand vor. Es sind charakteristisch leuchtende Bereiche erkennbar, auf die im Abschnitt 2.1.4 genauer eingegangen wird. Spannung und Stromdichte bleiben unabhängig von der Form der Elektroden bei einer Stromerhöhung um bis zu drei Größenordnungen konstant, was mit einer radialen Verbreiterung des Plasmas nach außen erklärt werden kann.

7)-8) Ist die gesamte Fläche der Anode bei weiterer Stromerhöhung mit dem Plasma belegt, so erhöht sich die Stromdichte zwangsläufig. Zeitgleich verkürzt sich der Kathodenfall (siehe Abschnitt 2.1.4) und Feldstärke und Spannung steigen wieder weiter an. Dieser Bereich wird als anomale Glimmentladung bezeichnet.

8)-9) Die Erhöhung der Stromdichte führt zu einer starken Aufheizung der Kathode, sodass die thermische Elektronenemission aus der Kathode hauptsächlicher Produktionsmechanismus neuer Ladungsträger wird. Die Spannung bricht auf einige wenige Volt zusammen, da die Leitfähigkeit des Plasmas deutlich ansteigt. Gleichzeitig erhöht sich die

Stromstärke auf Werte jenseits der 100 A. Im Zusammenhang mit ihrem Erscheinungsbild wird diese Art von Entladung Bogenentladung genannt, die Leuchterscheinung heißt Lichtbogen.

2.1.4 Struktur der Glimmentladung

Glimmentladungen weisen eine schichtartige Struktur mit hellen und dunklen Bereichen auf. Primärer Grund für dieses unsymmetrische Erscheinungsbild sind die verschiedenen Beweglichkeiten von leichten Elektronen und trägen Ionen im elektrischen Feld der Entladung. Diese bringen die Ausbildung von Raumladungszonen in bestimmten Bereichen und damit verbunden positionsabhängige elektrische Felder mit sich. Der Längsschnitt einer Glimmentladung, sowie die Verläufe von Strahlungsintensität, Spannung, elektrischer Feldstärke und Raumladungsdichte sind in Abbildung 2.5 schematisch skizziert. Die Eigenschaften und Entstehungsursachen der einzelnen Bereiche sollen im Folgenden erklärt werden.

Entlang ihrer rotationssymmetrischen Achse der Entladungsröhre von Kathode zu Anode betrachtet, ist in der Entladung zunächst ein schmaler, dunkler Bereich - der Astonische Dunkelraum - zu erkennen. Hier schlagen an der Kathode auftreffende Ionen Elektronen aus dem Elektrodenmaterial. Diese Sekundärelektronen werden im starken elektrischen Feld beschleunigt. Der Astonische Dunkelraum weist folglich die höchste Feldstärke der Entladung auf. Die Energie der Elektronen reicht zunächst noch nicht aus, Teilchen anzuregen oder sie zu ionisieren. Daher bleibt dieser Bereich dunkel.

Es folgt ein heller Bereich, die Glimmhaut der Kathode. Einige Elektronen sind gerade so stark beschleunigt worden, dass ihre Energie der Anregungsenergie der im Plasma befindlichen Neutralteilchen entspricht und es nach der Anregung zur Relaxation verbunden mit der Emission von Photonen kommt.

Im anschließenden dunklen Bereich, dem Hittorfschen Dunkelraum, werden die Elektronen weiter beschleunigt. Sie besitzen eine zu große Energie, um Anregungen zu ermöglichen, da der Wirkungsquerschnitt für Anregungen sinkt (siehe Abschnitt 2.1.2). Am Ende des Bereichs haben sie schließlich genug Energie, um über Stoßionisation eine Ionisationslawine in Gang zu setzen.

Die Vervielfältigung der Ladungsträger wird deutlich im negativen Glimmlicht, der Region des Plasmas mit der größten Strahlungsintensität. In diesem Bereich findet neben der Ladungsträgererzeugung auch Anregung statt, was die Leuchterscheinung erklärt. Da die Ionen sehr viel träger sind als die Elektronen, kommt es am kathodenseitigen Rand des negativen Glimmlichts zu einer starken Anhäufung positiv geladener Teilchen und damit zur Entstehung eines starken elektrischen Felds. Das dazugehörige Potential zwi-

mit etwa homogener Leuchtkraft. Es kann allerdings auch vorkommen, dass die positive Säule in einzelne Schichten unterteilt ist. Dieses Phänomen ist auf Instabilitäten im Plasma zurückzuführen. Der Abstand dieser Teilgebiete gibt dann ungefähr Aufschluss über die mittlere freie Weglänge der Elektronen. In der positiven Säule ist die Anzahl von positiven und negativen Ladungsträgern etwa gleich. In der Literatur wird dieser Bereich oft als "Plasma-Bulk" bezeichnet. Die Existenz der positiven Säule ist für den Betrieb der Entladung nicht maßgeblich. Wenn die Elektroden näher zusammen gebracht werden oder der Druck der Entladung verringert wird, verkleinert sie sich lediglich [75].

Im Anschluss an die positive Säule folgt das Anodenglimmlicht. Das elektrische Feld steigt im Vergleich zur positiven Säule an, sodass die Lichtemission stärker erscheint. Schließlich nimmt das elektrische Feld so kleine Werte an, dass die Elektronen kurz vor der Anode nicht mehr so stark beschleunigt werden können, um Teilchen anzuregen. Daher zeigt der Anodendunkelraum genannte Bereich keine Leuchterscheinungen.

2.1.5 Paschengesetz und Ähnlichkeitsgesetze

Wie bereits zuvor angesprochen, sind Plasmen oft unersetzliche Detektoren für Elemente und molekulare Fragmente. Früher war es unumgänglich aufwendige Vakuumtechnik zu benutzen, wenn auf Plasmen basierende Analysen durchgeführt werden sollten. Das machte portable Systeme nahezu unmöglich. Es stellt sich demnach die Frage, wie es machbar ist, Plasmen, die sonst bei Niederdruck betrieben werden, zu verkleinern und sie zeitgleich bei ähnlicher oder besserer Leistungsfähigkeit unter Atmosphärendruck betreiben zu können. Grundstein zur Antwort auf diese Frage wurde 1889 von Paschen gelegt [112], der anhand von Experimenten mit Luft, Kohlendioxid und Wasserstoff zeigte, dass die Durchbruch- oder Zündspannung U_B zwar abhängig vom verwendeten Gas ist, sie aber als eine Funktion $\psi(p \cdot D)$ vom Teilchenabstand (also dem Druck p) multipliziert mit einem räumlichen Abstand D entlang der Entladungsachse dargestellt werden kann. Dieser Zusammenhang ist als Paschengesetz bekannt. Die entsprechenden, praktisch ermittelten Paschenkurven sind für einige stellvertretende Gase in Abbildung 2.6 gezeigt.

Alle diese Kurven haben im hier veranschaulichten Bereich gemeinsam, dass sie für niedrige Werte der Abszisse in Richtung höherer Werte zunächst stark abfallen, dann bei etwas größeren Werten für $p \cdot D$ ein Minimum erreichen und bei noch größeren Werten der Abszisse etwa linear ansteigen. Im Bereich kleiner Werte für $p \cdot D$ liegen hohe Durchschlagspannungen U_B vor, da nur wenige Gasteilchen für eine Ionisierung zur Verfügung stehen. Entladungen, die in diesem Bereich stattfinden, werden Nahdurchschläge bezeichnet. Im anschließenden Bereich befinden sich die tiefsten Punkte der Kurven. Die minimalen Durchschlagspannungen liegen für die hier demonstrierten Gase im Bereich zwischen 0,6

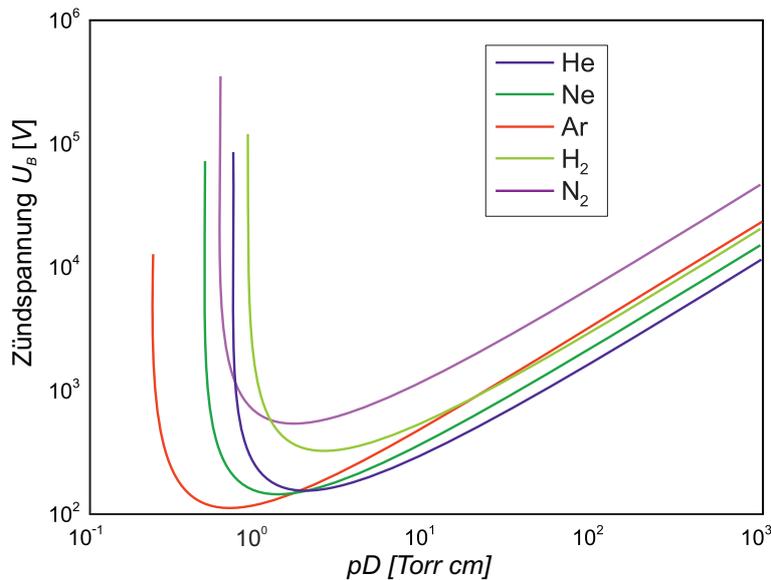


Abbildung 2.6: Paschenkurven für verschiedene Gase nach [113], Darstellung modifiziert.

und $3 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$. Wie Abbildung 2.6 zeigt, sind die Werte der minimalen Durchschlagspannungen stark vom verwendeten Gas abhängig und liegen für Argon bei ca. 100 V , für Stickstoff hingegen bei ca. 500 V . Für größere Werte von $p \cdot D$ sinkt entweder die elektrische Feldstärke durch Vergrößerung des Abstandes D bei konstanter Spannung oder die mittlere freie Weglänge zwischen den Gasteilchen wird durch Vergrößerung des Drucks p reduziert. Beide Effekte resultieren in einer höheren Durchschlagspannung. Die experimentell ermittelten Werte können durch folgende Formel beschrieben werden:

$$U_B = \frac{B \cdot pD}{\ln(A \cdot pD) - \ln[\ln(1 + \gamma^{-1})]} \quad (2.13)$$

Sie kann aus der Townsendschen Zündbedingung hergeleitet werden [111]. Die Abhängigkeit vom Gas wird dabei über die Konstanten A und B ausgedrückt. γ ist der zweite Townsendsche Koeffizient, über welchen - wie bereits oben beschrieben - besonders die Abhängigkeit des Elektrodenmaterials eingeht.

Basierend auf dem Paschengesetz wurden die Ähnlichkeitsgesetze entwickelt [75]. Diese besagen unter anderem, dass zwei gleichartig aufgebaute Entladungen gleiche Charakteristika aufweisen, wenn der Druck mit einem Faktor K verändert wird und die Dimensionen der Entladung gleichzeitig mit dem Faktor $\frac{1}{K}$ angepasst wird. Soll so beispielsweise eine Entladung, die bei $p_1 = 30 \text{ mbar}$ und einer Länge des Kathodenfalls von $d_1 = 800 \mu\text{m}$ betrieben wird, bei Atmosphärendruck $p_2 = 1 \text{ bar}$ aufrechterhalten werden, so ergibt sich ein Skalierungsfaktor von $K = \frac{p_2}{p_1} = 33\frac{1}{3}$. Um gleiche Verhältnisse einzustellen, muss die Entladung um den Faktor $\frac{1}{K}$ verkleinert werden, sodass die

Ausdehnung des Kathodenfalls $d_2 = \frac{d_1}{K} = 24 \mu\text{m}$ betragen muss [114]. Wie an diesem Beispiel zu sehen ist, können über geeignete Skalierung gleichartige Gasentladungen erhalten werden, auch wenn sich einzelne Parameter der Entladung danach signifikant unterscheiden. So ist es möglich, von Ergebnissen bereits bestehender Gasentladungssysteme auf das Verhalten noch nicht entwickelter Systeme zu schließen, Vorhersagen anzustellen und Gasentladungen zu klassifizieren. Die Ähnlichkeitsgesetze zeigen weiterhin, dass der Vergleich zweier Entladungen nicht zwangsläufig linear über einen einzelnen Parameter stattfindet, sondern teilweise auch über reduzierte Parameter erfolgen kann, wie hier mit dem pd -Produkt gezeigt. Tabelle 2.1 gibt einen kurzen Überblick über die Ähnlichkeitsgesetze und Umrechnungsfaktoren.

Parameter	Relation	Ähnlichkeitsparameter
lineare Dimension	$d_1 = K \cdot d_2$	
Spannung	$U_1 = U_2$	U, I, T
Stromstärke	$I_1 = I_2$	
Gastemperatur	$T_1 = T_2$	
mittlere freie Weglänge	$\lambda_1 = K \cdot \lambda_2$	$\frac{E}{p}, p \cdot d$
Gasdichte	$N_1 = \frac{N_2}{K}$	
Gasdruck	$p_1 = \frac{p_2}{K}$	
elektrisches Feld	$E_1 = \frac{E_2}{K}$	

Tabelle 2.1: Ähnlichkeitsparameter für elektrische Gasentladungen nach [114], Darstellung modifiziert.

2.2 Dielektrisch behinderte Entladungen (DBD)

Eine dielektrisch behinderte Gasentladung (DBD), nach [115] auch "stille Entladung" genannt, wird in einer Entladungsanordnung erzeugt, bei der die Elektroden durch ein Dielektrikum voneinander getrennt sind und der direkte ohmsche Stromfluss damit behindert wird. Der Energieübertrag muss demnach überwiegend kapazitiv über die isolierende Schicht erfolgen. Bis auf dieses entscheidende Detail kann der prinzipielle Aufbau dem der Abbildung 2.3 entsprechen.

G. C. Lichtenberg führte 1778 die ersten Experimente mit dielektrisch behinderten Entladungen durch [116]. Doch erst 1857 zeigte Werner von Siemens mit der Erzeugung von Ozon aus Luft oder Sauerstoff eine erste sinnvoll nutzbare Anwendung [117]. Lange Zeit wurden DBDs ausschließlich zur Erzeugung von Ozon und dessen Erforschung

eingesetzt [118]. Auch heute wird das Verfahren z.B. zur Reinigung von Flüssigkeiten [119] und Gasen (z.B. Stickoxide und VOCs) [120, 121, 122] angewandt, doch gibt es nun zusätzlich eine große Vielfalt weiterer Anwendungen in Gebieten mit industriellem und wissenschaftlichem Hintergrund. Eine hervorragende Übersicht über aktuelle Applikationen bieten die Veröffentlichungen von Kogelschatz et. al. [123, 124] und Meyer et. al. [125]. So sind DBDs mitunter in Eximer-Lampen (eingesetzt beispielsweise in der Lichtwerbung [126]), der Oberflächenbeschichtung, -aktivierung und -säuberung [127, 128, 129, 130, 131], in Gaslasern als Anregungsquelle [132] und in Ionisierungsquellen für Life-Science-Anwendungen [97] zu finden. Für die Plasmadiagnostik, wie sie in dieser Arbeit behandelt wird, stellen sich insbesondere zwei große Vorteile heraus: zum einen können beide Elektroden durch die dielektrischen Barrierschichten bedeckt sein, und die zu analysierende Substanz kommt nicht mit den Metallelektroden in Berührung. Damit wird eine Kontaminationsquelle wirksam ausgeschlossen. Zudem erhöht die isolierende Schicht die Lebensdauer des Aufbaus, da die Metallelektroden nicht durch Sputtern abgetragen werden können. Zum anderen verfügen DBDs über eine hohe Dissoziationsrate, was besonders für Anwendungen in der Elementspektroskopie und Ionisierung für MS oder IMS wichtig ist. Die Applikation mit dem derzeit finanziell größten Anteil verbirgt sich in Plasmadisplays [84].

Abhängig vom Anwendungsfall können DBDs in den unterschiedlichsten Bauweisen hergestellt werden. In Abbildung 2.7 sind einige von ihnen stellvertretend dargestellt.

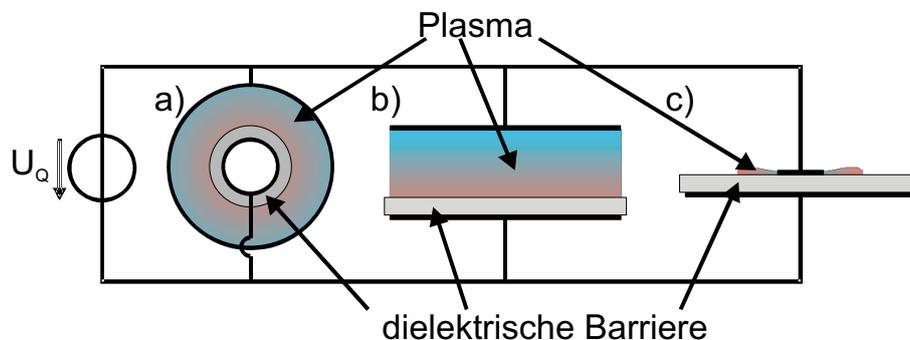


Abbildung 2.7: Verschiedene Anordnungen für dielektrisch behinderte Entladungen
 a) Volumenentladung, koaxiale Konfiguration,
 b) Volumenentladung, planare Anordnung, nur eine Elektrode beschichtet,
 c) Oberflächenentladung.

Skizze a) zeigt eine DBD in zylindrischer Konstruktionsweise, wie sie besonders häufig bei "Ozonisatoren" Verwendung findet. Vorteile des röhrenförmigen Aufbaus sind u.a. die einfache Verbindung zum Gasleitungssystem und der einfache Austausch defekter Bauelemente aus dem Reaktor-Array.

Skizze b) demonstriert einen planparallelen Aufbau. Da das Plasma senkrecht zu den Elektroden ausgebildet ist, ist hier wie auch im Fall der Zeichnung a) von einer Volumenentladung die Rede. Lichtdurchlässige elektrische Leiterbahnen (z.B. ITO) erlauben mit dieser Bauweise die Herstellung von Plasmadisplays.

In Darstellung c) ist eine Oberflächenentladung gezeigt. Hier brennt das Plasma nicht senkrecht zu Elektroden und Dielektrikum, sondern parallel zu beiden.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil von dielektrisch behinderten Entladungen ist, dass diese Art von Plasmen im nicht thermischen Gleichgewicht vorliegen. Bei Elektronendichten von typischerweise 10^{15} cm^{-3} befindet sich ihre Gastemperatur in vielen Fällen im Bereich der Raumtemperatur, was neue Applikationsfelder wie z.B. die lokale Behandlung von lebendem Gewebe nahezu zerstörungsfrei zulässt [133]. Der Grund dafür liegt in der Art der Energiezufuhr. Anders als bei der in Abschnitt 2.1.4 beschriebenen Glimmentladung ist ein Betrieb mit einer Gleichspannung nicht möglich, da der Strom über den "Kondensator" fließen muss, um ein Plasma zu ermöglichen. Der Stromfluss I setzt sich nach Maxwell immer aus zwei unabhängigen Anteilen zusammen [103]:

$$I = \iint_A (\sigma \vec{E} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}) d\vec{A} \quad (2.14)$$

Der erste Summand stellt den ohmschen Anteil des Stroms dar, der zweite den dielektrischen Verschiebungsstrom. Bei einer DC-betriebenen Glimmentladung mit blanken Elektroden ist der Strom fast ausschließlich über den reellen Fluss von Ladungsträgern, also den ersten Summanden bestimmt. Im Fall einer Barriereentladung ist der zweite Summand maßgeblich. Die Dicke und Permittivität des Dielektrikums geben die Größe des im Plasma fließenden Stroms vor [114]. Die dielektrisch behindernde Schicht muss eine hohe Spannungsfestigkeit aufweisen, um nicht durch einen Durchschlag zerstört zu werden. Außerdem sollte sie über einen geringen dielektrischen Verlustwinkel verfügen, d.h. einen möglichst hohen ohmschen Widerstand besitzen. Dadurch werden umgesetzte Wirkleistung und damit thermische Beanspruchung reduziert [111]. Als dielektrische Barrierschichten kommen meist Glas, Keramik und teilweise auch Polymere in Frage, deren relative Permittivitäten im Bereich $\varepsilon_r = 1,5 \dots 3000$ liegen.

Wenn es auf Portabilität und Energieeffizienz ankommt, können durch dielektrisch behinderte Entladungen Systeme hergestellt werden, deren Leistungsaufnahmen sich im Wattbereich und darunter befinden [125]. Der Verschiebungsstrom im Dielektrikum kann durch unterschiedliche alternierende Wechselfelder hervorgerufen werden. Gebräuchlich sind Sinus- bzw. Rechteckspannungen und Spannungspulse unterschiedlichster Frequenzen. Die Frequenz des äußerlich angelegten Felds hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Entladung. Grundsätzlich wird zwischen RF- (hohe Frequenz) und

LF-Plasmen (niedrige Frequenz) unterschieden.

2.2.1 RF-Plasma ($\alpha - Mode$)

Im Fall eines im MHz -Bereich betriebenen RF-Plasmas werden die Ladungsträger im Volumen des Rezipienten erzeugt ($\alpha - Mode$). Die Frequenz ω des äußeren Felds ist so hoch, dass die Ionen nicht mehr folgen können und ortsfest im Plasma verharren, wo hingegen die Elektronen dazu noch in der Lage sind: $\omega_{p,i} < \omega < \omega_{p,e}$. Die Folge ist die Ausbildung eines homogenen Plasmas ohne kollektive Raumladungen im Entladungsvolumen. Lediglich an den Elektroden bildet sich eine dünne Raumladungszone (der sogenannte Sheath-Layer) aus, dessen Potential (Sheath-Potential) die Elektronen davon abhält, das Plasma zu verlassen und positive Teilchen zurückzulassen. Ob die Elektroden blank vorliegen oder sie mit einer dielektrischen Schicht versehen sind, ist für die Ausbildung eines RF-Plasmas nicht relevant [75]. Um den Datenverkehr von gängigen Kommunikationsnetzen nicht zu stören, werden RF-Plasmen bei Frequenzen von $13,56 MHz$ oder ganzzahligen Vielfachen betrieben.

2.2.2 LF-Plasma ($\gamma - Mode$)

Im Fall einer LF-Entladung ist die außen anliegende Frequenz niedriger als die Ionen-Plasmafrequenz: $\omega < \omega_{p,i}$, sodass sowohl Elektronen als auch Ionen dem Feld folgen können. Die typischerweise im Bereich bis $500 kHz$ betriebenen Entladungen befinden sich im sogenannten $\gamma - Mode$, d.h. Ladungsträger werden vorrangig an den Elektroden in Form von Sekundärelektronen erzeugt. Es kommt zur Ausbreitung von Raumladungszonen und schichtförmigen Strukturen, wie sie gemäß Abschnitt 2.1.4 von Glimmentladungen her bekannt sind. In diesem Frequenzbereich betriebene Entladungen bilden den Fokus dieser Arbeit.

Bei DBDs wird über dies zwischen filamentierten und homogenen Entladungen unterschieden. 1932 erkannte Buss erstmals, dass eine DBD zwischen zwei parallelen Elektroden aus dünnen (ca. $100 \mu m$ breiten), kurzlebigen ($1 - 100 ns$) Plasmafilamenten, sogenannten Mikroentladungen oder Streamern, besteht. Er fertigte Photos (Lichtenberg-Figuren) davon an und nahm Strom und Spannung per Oszilloskop auf [134]. Die einzelnen Plasmafäden einer solchen als Streamer Breakdown bezeichneten Entladung sind zeitlich und räumlich stochastisch verteilt. Während sich eine Elektronenlawine zwischen den Elektroden ausbreitet, ist die Kathode nicht am Vorgang beteiligt [135]. Im Fall einer homogenen Entladung (Townsend Breakdown genannt) liegt das Plasma homogen über der gesamten Elektrode vor. Im Gegensatz zum Streamer Breakdown findet der homogene Townsend-Entladungsvorgang langsamer statt, außerdem sind auch die Elektroden

über γ -Prozesse daran beteiligt [135]. Eine solche homogene LF-DBD ist vergleichbar mit einer DC-Glimmentladung, allerdings ist sie nicht kontinuierlich. Ihre Funktionsweise ist in Abbildung 2.8 dargestellt [125] und wird im Folgenden beschrieben.

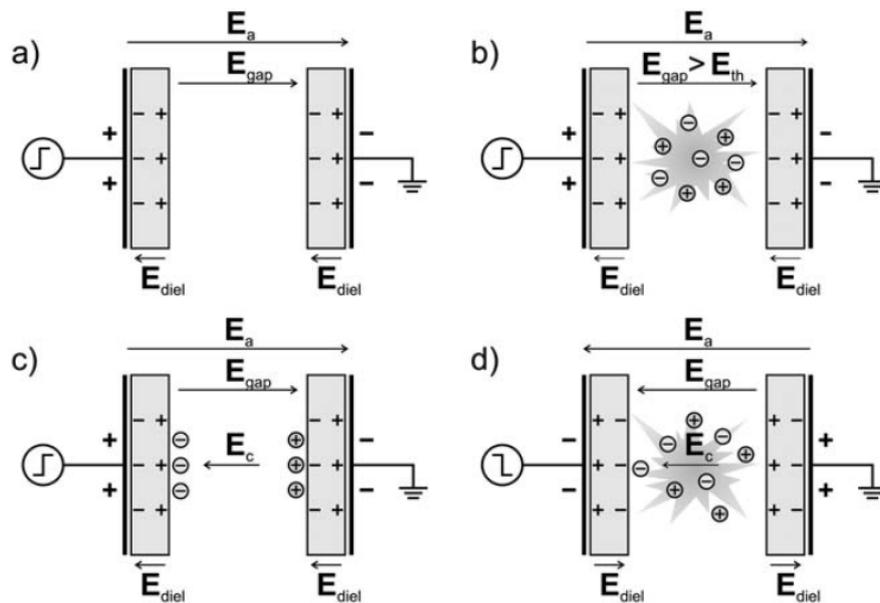


Abbildung 2.8: Prinzip des Zündungsmechanismus einer homogenen DBD im LF-Betrieb über die Dauer eines halben Zyklus, Abbildung entnommen aus [125].

Wie bei einer DC-Glimmentladung muss zunächst gemäß dem Paschengesetz eine genügend hohe Feldstärke im Entladungsraum gegeben sein, um eine Zündung zu initiieren. Ist die Spannung schließlich groß genug, finden ionisierende Teilchenkollisionen im Entladungsraum statt, und die Ladungsträger wandern zu den entgegengesetzt geladenen Elektroden. Im Fall einer DBD können sie aufgrund des isolierenden Belags nicht mit Teilchen der Elektroden rekombinieren und haften daher am Dielektrikum. Die Folge ist die Entstehung eines elektrischen Felds, welches dem äußeren E-Feld entgegenwirkt und es damit schwächt. Die Entladung erlischt darauf hin. Während der nächsten Halbwelle wird die äußere Spannung umgepolt. Sie superponiert mit der induzierten Spannung und verstärkt sich dabei, sodass die von außen angelegte Spannung nun kleiner sein kann als bei der ersten Zündung (dieser Effekt wird auch als Memoryeffekt bezeichnet). Auch hier wandern die Ladungsträger wieder zu den entgegengesetzt geladenen Elektroden und scheiden sich dort ab. Dieser Vorgang wiederholt sich nun mit jeweils verringerter Zündspannung im Vergleich zur ersten Zündung mit jeder weiteren Halbwelle. Der Strom fließt immer dann, wenn eine Spannungsänderung erfolgt. In bestimmten Fällen kann daher die Frequenz der optischen Emissionen doppelt so hoch wie die Frequenz des außen angelegten Felds erscheinen.

2.3 Optische Emissionsspektroskopie (OES)

Zur Analyse von Plasmen können neben Sondenmessungen (z.B. über Langmuir-Probes), welche nicht Thema dieser Arbeit sind, auch spektroskopische Methoden herangezogen werden. Die Grundlagen und Hilfsmittel dieser Technik sollen in den nächsten Abschnitten beschrieben werden. Aufgabe der Spektroskopie ist die Messung von elektromagnetischer Strahlung, die Atome oder Moleküle unter bestimmten Voraussetzungen freisetzen oder im umgekehrten Fall aufnehmen. Über die Zusammensetzung der Strahlung können Rückschlüsse auf die chemische Struktur oder physikalische Vorgänge der beteiligten Spezies getroffen werden. Im Falle der Energiefreisetzung ist die Detektionsmethode die Emissionsspektroskopie. Wird Strahlung aufgenommen, wird die Absorptionsspektroskopie zur Analyse verwendet. Ausgewertet wird in der Regel die Intensität von elektromagnetischer Strahlung in Bezug auf ihre Energie oder Wellenlänge. Zunächst soll geklärt werden, in welcher Weise Materie mit Strahlung interagiert.

2.3.1 Elektromagnetische Strahlung

Wie bereits in Kapitel 2.1.2 angesprochen wurde, besitzen Atome oder Moleküle nach den Gesetzen der Quantenphysik [136] grundsätzlich diskrete, gequantelte Energiewerte. Nimmt ein solches Teilchen mit dem Energiewert E_m fremde Energie auf, so erhöht sich der Energiewert um ΔE auf E_n . Da die Energiewerte gequantelt sind, muss die aufgenommene Energie ΔE von passender Größe sein, um effektiv einen Übergang hervorzurufen. Wie Abbildung 2.9 verdeutlicht, können Energieübergänge zwischen diesen Zuständen auf drei verschiedene Arten erfolgen:

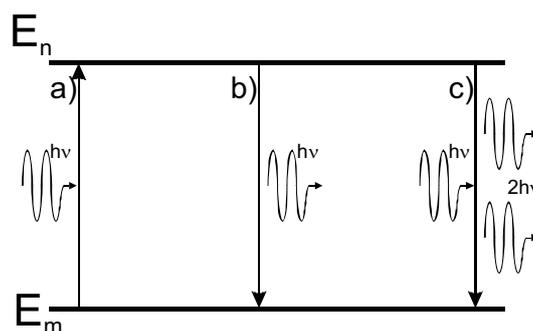


Abbildung 2.9: Energieübergänge a) induzierte Absorption b) spontane Emission c) stimulierte Emission, modifizierte Darstellung aus [137].

a) Die induzierte Absorption geschieht, wenn ein Photon mit passender Energie $h\nu = \Delta E$ von einem Atom oder Molekül absorbiert wird und dabei die innere Energie des

Teilchens ansteigt:



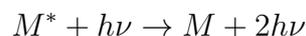
In Absorptionsmessungen wird dieser Effekt ausgenutzt, indem durch eine Differenzmessung zwischen einer Messreferenz ohne Probe und einer Messung mit Probe auf die Spezies und Menge eines Analyten geschlossen werden kann. Die Formel $h\nu = \Delta E$ zeigt, dass die Photonenenergie proportional zur Strahlungsfrequenz ist, wobei der Proportionalitätsfaktor h als plancksches Wirkungsquantum bezeichnet wird [80, 138]. Die Wellenlänge λ_{Luft} der Strahlung ist im Gegensatz zur Frequenz ν abhängig vom durchdrungenen Medium. Beide Größen sind über $\nu = c_{Vak}/(n_{Luft} \cdot \lambda_{Luft})$ miteinander verknüpft, wobei c_{Vak} die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit meint und n_{Luft} den Brechungsindex des durchdrungenen Mediums (für alle in dieser Arbeit angestellten Experimente Luft, daher wurde der Index so gewählt) angibt. Besonders im Gebiet der Infrarotspektroskopie wird bis heute noch eine weitere Größe herangezogen, um elektromagnetische Strahlung unabhängig vom Medium zu beschreiben: die Wellenzahl $\bar{\nu}$, deren Einheit $\frac{1}{cm}$ oder Kayser ist und die über $\nu = c_{Vak} \cdot \bar{\nu}$ proportional zur Frequenz ist. In dieser Arbeit wird allerdings ausschließlich die Wellenlänge in der Einheit Nanometer nm zur Angabe der Strahlung benutzt.

b) Der umgekehrte Fall ist die spontane Emission, bei der ein angeregtes Atom oder Molekül unter Aussendung von elektromagnetischer Strahlung $h\nu = \Delta E$ von Zustand n auf Zustand m zurück fällt:



Dieser Fall wird bei der in dieser Arbeit verwendeten optischen Emissionsspektroskopie ausgenutzt. Im Folgenden wird hierauf genauer eingegangen.

c) Stimulierte Emission tritt dann ein, wenn der Zustand n besonders langlebig ist und ein Photon mit passender Energie $h\nu = \Delta E$ mit einem solchen angeregten Teilchen wechselwirkt. Dabei setzt das Teilchen zwei gleiche (dem Anregungsphoton entsprechende) Photonen frei:



Dieser Effekt wird bei der Erzeugung von Laserstrahlung ausgenutzt, indem ein Teil der Strahlung meist durch Spiegeloptiken zur stimulierten Emission wiederverwendet wird.

Die Wellenlänge der mit der Materie interagierenden elektromagnetischen Strahlung kann im Bereich vieler Größenordnungen variieren [139]. Wie in Abbildung 2.10 dargestellt, betrachtet man das Spektrum elektromagnetischer Strahlung meist angefangen bei den langen Radiowellen, deren Wellenlänge in Kilometer gemessen wird, gelangt dann

über mittlere und kurze Radiowellen, Mikrowellen, Infrarot (IR)-, sichtbare (VIS)- und ultraviolette (UV)-Strahlung zu Röntgen- und Gammawellen und schließlich zur kosmischen Strahlung, deren Wellenlänge im Bereich $10^{-12} m$ und darunter liegt. Außer für den sichtbaren Bereich, der nur einen sehr kleinen Ausschnitt des Spektrums von ca. 400 bis 700 nm bildet und dessen Grenzen relativ scharf definiert sind, sind die Grenzen zwischen den anderen Regionen nicht klar festgelegt.

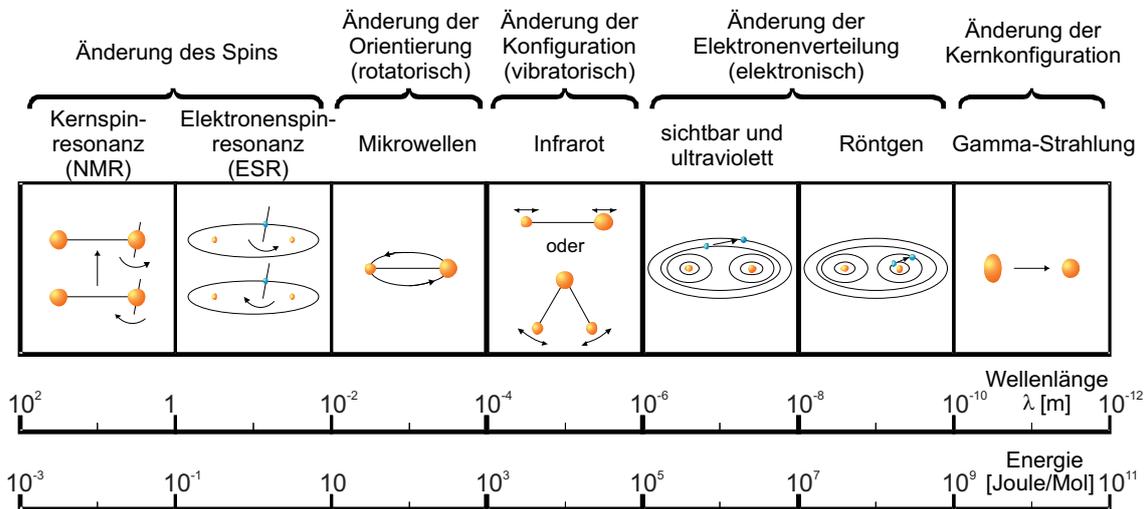


Abbildung 2.10: Das elektromagnetische Spektrum und Kategorisierung der Spektroskopie, modifizierte Darstellung aus [140].

Wie Abbildung 2.10 weiter zu entnehmen ist, sind für die Entstehung elektromagnetischer Strahlung unterschiedlicher Wellenlängenbereiche hauptsächlich verschiedene physikalische Prozesse, im Folgenden als Bewegungsarten bezeichnet, verantwortlich [141]:

- So wird radiofrequente Strahlung im Bereich von um $1 m$ Wellenlänge oft durch eine Änderung des Spins von Elektronen oder Atomen im Molekülverbund ausgelöst oder aufgenommen. Mit Messverfahren wie NMR oder ESR können in diesem Bereich spektrale Analysen durchgeführt werden, die hoch genauen Aufschluss über Molekülstrukturen geben.
- Die Mikrowellenspektroskopie kann auf Moleküle angewandt werden, welche ein permanentes Dipolmoment besitzen. Sie misst im Wellenlängenbereich um $1 mm$. Durch Absorptionsmessungen können mit dieser Methode frequenzabhängige Drehmomente entstehend durch Rotation eines Moleküls bestimmt werden und daraus ein charakteristisches Rotationsspektrum für einen Stoff gebildet werden. Da das Molekül komplett rotiert, wird es dabei stets als Ganzes untersucht und nicht wie bei NMR oder ESR nur Molekülfragmente.
- Der Wellenlängenbereich um $10 \mu m$ wird als Infrarotstrahlung bezeichnet. Diese Strahlung verursacht bei Molekülen mit inhomogener Ladungsverteilung frequenz-

abhängig verschiedene Vibrationen an einzelnen chemischen Bindungen. Durch das Vibrationsspektrum können Rückschlüsse auf die Struktur eines Moleküls gezogen werden. Neben der Infrarotspektroskopie wird in diesem Wellenlängenbereich auch die Ramanspektroskopie betrieben, mit welcher biologische, chemische und pharmazeutische Proben analysiert werden können.

- Strahlungsemissionen und -absorptionen im sichtbaren und UV-Bereich entstehen durch Elektronenübergänge von Valenzelektronen. Grundsätzlich funktioniert der Elektronenübergang bei Molekülen nach genau dem gleichen Schema wie bei Atomen. Wie weiter unten beschrieben, ist er allerdings für Moleküle deutlich komplizierter zu verstehen und vorherzusagen als für Atome. Spektroskopische Messungen im Wellenlängenbereich von 200 bis 850 nm, die auf Elektronenübergängen basieren, werden bereits seit 1860 in der analytischen Chemie verwendet und gehören damit zu den ältesten instrumentellen Methoden in diesem Feld [142]. Sie sind Hauptthema dieser Arbeit.
- Ähnlich wie im sichtbaren und UV-Bereich sind es bei der Röntgenstrahlung auch Elektronenübergänge, die zur Strahlungsinteraktion führen. Allerdings sind hier statt der Valenzelektronen Elektronen innerer "Schalen", also kernnahe Elektronen, an Übergängen beteiligt. Röntgenstrahlung ist im Wellenlängenbereich um 1 nm definiert. Röntgenanalysen beschäftigen sich in erster Linie mit der Untersuchung der Textur eines Körpers, sekundär auch mit der Analyse chemischer Bindungen oder elementarer Zusammensetzung (z.B. über XPS).
- Gammastrahlung entsteht, wenn ein durch einen radioaktiven Zerfall angeregter Atomkern relaxiert. Die Wellenlänge von Gammastrahlung bewegt sich im Bereich um 10 pm [143].

Es ist zu sehen, dass einige der oben beschriebenen Bewegungsarten nur in Molekülen entstehen können, da zwangsläufig Bindungen zwischen Atomen vorhanden sein müssen. Andere Vorgänge können sowohl bei Atomen als auch bei Molekülen stattfinden. Wie schon zuvor angedeutet, sind Molekülspektren deutlich komplexer als die Spektren von Atomen. Grund dafür ist, dass nach [144] die Bewegungsarten als unabhängig voneinander betrachtet werden können und sich die gesamte innere Energie eines Teilchens als Energiezustand E_{total} demnach aus einer Überlagerung der einzelnen Teilenergien ergibt:

$$E_{total} = E_{elektrisch} + E_{vibratorisch} + E_{rotatorisch} \quad (2.15)$$

Somit bestehen für Moleküle weit mehr mögliche Energiezustände, von denen aus (und auf die hinauf) Übergänge stattfinden können, als für Atome. Die verschiedenen Bewegungsarten differieren allerdings über mehrere Größenordnungen

$$\Delta E_{\text{elektrisch}} = \Delta E_{\text{vibratorisch}} \cdot 10^3 = \Delta E_{\text{rotatorisch}} \cdot 10^6 \quad (2.16)$$

sodass sich für Moleküle Spektren ergeben, die eine grobe Struktur durch Elektronenübergänge erhalten, eine feinere Struktur durch vibratorische Übergänge und eine noch feinere Struktur durch rotatorische Zustandsänderungen. Abhängig vom Messinstrument können die feinen Energielevel aufgelöst werden, oder sie verschmieren zu einem breiten Bereich, in dem keine Unterscheidung mehr möglich ist [140].

2.3.2 Energieübergänge in Atomen

Es ist allgemein bekannt, dass negativ geladene Elektronen einen positiv geladenen Atomkern umhüllen und die Kernladung ausgleichen, um das Atom nach außen elektrisch neutral erscheinen zu lassen. Die Elektronen dürfen nicht nach Methoden der klassischen Mechanik behandelt werden, sondern sie unterliegen den Gesetzen der Quantenmechanik. Die Schrödinger-Wellenfunktion gibt in diesem Zusammenhang für ein Atom vor, in welcher Weise die zugehörigen Elektronen den Kern umgeben. Sie bestimmt die Aufenthaltsorte der Elektronen, sogenannte Orbitale, und mögliche Energiewerte. Die Lösungen der Funktion kann durch die Quantenzahlen n , m , l und s ausgedrückt werden. Tabelle 2.2 listet diese Parameter auf, zeigt mögliche Werte und beschreibt ihre Funktion.

Quantenzahl	Erlaubte Werte	Funktion
Hauptquantenzahl n	1, 2, 3, ...	gibt das grundlegende Energieniveau an
Nebenquantenzahl l	($n-1$), ($n-2$), ..., 0	gibt die Form des Orbitals an (Namenskonvention: $0 \hat{=} S$, $1 \hat{=} P$, $2 \hat{=} D$, $3 \hat{=} F$, ...)
magnetische Quantenzahl m	$\pm l$, $\pm(l-1)$, ..., 0	gibt den Bahndrehimpuls des Elektrons an
Spinquantenzahl s	$\pm \frac{1}{2}$	gibt die Orientierung des Eigendrehimpulses des betreffenden Elektrons an

Tabelle 2.2: Die atomaren Quantenzahlen nach [140].

Während die Elektronen das Pauli-Prinzip erfüllen müssen (diese Regel sagt aus, dass zwei oder mehr Elektronen eines Atoms nicht gleichzeitig in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen), sind sie bestrebt, möglichst niedrige Energiezustände zu besetzen. Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus finden nicht willkürlich statt, sondern gehorchen bestimmten Auswahlregeln [141]. Eine übersichtliche, schematische Darstellung für Energieübergänge zwischen atomaren Energieniveaus geben die sogenannten

Termschema- oder Grotrian-Diagramme. Da in dieser Arbeit u.a. Natrium als zu analysierendes Element eingesetzt wurde, zeigt Abbildung 2.11 das Termschema dieses Elements.

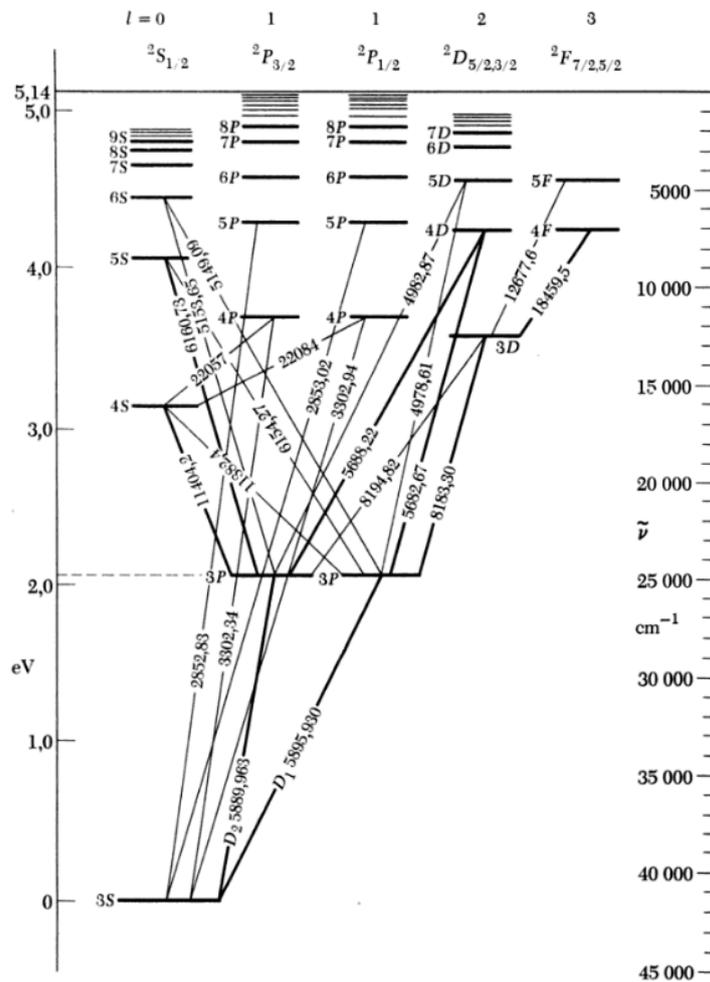


Abbildung 2.11: Termschema von Natrium, Abbildung entnommen aus [145].

In diesem Diagramm ist die Energie eines Natriumatoms (in eV und cm^{-1}) bezüglich seiner möglichen zugehörigen Quantenzustände aufgetragen. Hier symbolisieren die horizontalen Linien die diskreten Energieniveaus, angefangen im unteren Teil der Abbildung beim Grundzustand $3S$ mit zugehöriger Energie $0 eV$. Darüber liegen die angeregten Zustände, die immer dichter werden, je größer die Energie wird. Bei $5,14 eV$ wird Natrium schließlich einfach ionisiert. Bei der meist links der horizontalen Linie notierten Zahlen-Buchstabenkombination steht die Zahl für die Hauptquantenzahl n , der Buchstabe für die Nebenquantenzahl l . Um einen guten Überblick über die verschiedenen Energieniveaus zu erhalten, werden sie anhand ihrer Nebenquantenzahl der Größe nach aufsteigend getrennt und in Spalten zusammengefasst (z.B. $4S$, $4P$, $4D$ und $4F$). Die schräg verlaufenden

fenden Verbindungslinien zwischen den horizontalen Energieniveaulinien stellen die Energieübergänge mit der zugehörigen emittierten Wellenlänge in Ångström (Å) dar. Es ist zu erkennen, dass nur zwischen nebeneinander liegenden Nebenquantenzahlen gesprungen wird. Dieses Verhalten entspricht der Auswahlregel $l \pm 1$. Weiterhin ist zu erkennen, dass sich die P-Zustände des Natriumatoms in zwei energetisch sehr ähnliche Zustände aufteilen (z.B. teilt sich 3P in $3^2P_{\frac{3}{2}}$ und $3^2P_{\frac{1}{2}}$ auf), charakteristisch für ein Dublett. Explizit benannt wird das Dublett durch die hochgestellte 2 in $3^2P_{\frac{1}{2}}$ im Kopf der Abbildung 2.11. Die resultierenden Wellenlängen beim Sprung von beiden Niveaus auf den Grundzustand 3S liegen mit einer Differenz von ca. 6 Å demnach auch sehr dicht beieinander. Für viele Spektrometer ist diese Differenz nicht mehr aufzulösen, weshalb in diesem Fall nur eine einzelne Linie detektiert wird. Grund für das Dublett bei Natrium ist, dass in diesem Zustand der Spin des Elektrons die zwei Spinzustände $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ annehmen kann und so der resultierende Gesamtdrehimpuls des Atoms J durch Spin-Kopplung $\frac{3}{2}$ und $\frac{1}{2}$ sein kann [145]. Auch die D- und F-Zustände des Natriumatoms sind in zwei Spalten gemäß ihres Spins entsprechend zerlegbar, auf was der Übersichtlichkeit wegen hier verzichtet wurde.

In Abbildung 2.11 entspricht die Linienstärke der gezeichneten Verbindungslinien in etwa der Auftretswahrscheinlichkeit eines Übergangs. Je dicker die Linien gezeichnet sind, desto wahrscheinlicher ist ein solcher Übergang. Rechnerisch läßt sich die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang über die drei sogenannten Einsteinkoeffizienten für induzierte Absorption (B_{mn}), spontane Emission (A_{nm}) und stimulierte Emission (B_{nm}) angeben. So kann damit z.B. für die spontane Emission über

$$I = A_{nm}h\nu_{nm}N_n \quad (2.17)$$

A_{nm} Einsteinkoeffizienten für spontane Emission
 h plancksches Wirkungsquantum
 ν_{nm} Frequenz des emittierten Lichtquants
 N_n Anzahl der Atome im angeregten Zustand

die Intensität einer emittierten Spektrallinie vorhergesagt werden [141].

Empirische Untersuchungen zeigten, dass chemisch ähnliche Elemente ähnliche Termschemata aufweisen [145]. Das lässt sich dadurch erklären, dass nicht nur die chemischen, sondern auch die optischen Eigenschaften eines Elements von der Form der Elektronenhülle, besonders von der Konfiguration der äußersten Elektronen abhängen.

Um im Rahmen dieser Arbeit Spektren von Atomen zu deuten, wurden die Wellenlänge der Spektren mit einer Online-Datenbank [146] verglichen und so zugehörige Elektronenkonfigurationen ermittelt.

2.3.3 Energieübergänge in Ionen

Wenn ein Elektron durch Ionisation entfernt wird, wird die Bindungsenergie der übrigen Elektronen verstärkt. Als Folge arrangieren sich die Energielevel neu, die Übergänge erhalten eine größere Energie und die Frequenz des emittierten Lichts verschiebt sich in den kurzwelligen Bereich. Als Namenskonvention hat sich der Suffix I, II, III, etc. an das Elementensymbol etabliert. So bedeutet z.B. Na I atomares Natrium, Na II einfach ionisiertes Natrium Na^+ , Na III doppelt ionisiertes Natrium Na^{2+} , u.s.w.. Wenn im Rahmen dieser Arbeit Spektren von ionisierten Atomen zu deuten waren, wurden auch dazu die Elektronenkonfigurationen mit o.g. Online-Datenbank [146] ermittelt.

2.3.4 Energieübergänge in Molekülen

Wie weiter oben im Text und über Gleichung 2.15 bereits angesprochen, sind die Energieübergänge in Molekülen sehr viel komplexer als die von Atomen. Grund dafür ist, dass es nicht nur elektrische Übergänge gibt, sondern es zu einer Überlagerung mit vibratorischen und rotatorischen Zuständen kommt. Die Elektronenkonfigurationen und zugehörigen elektrischen Übergänge ergeben sich allerdings nach gleichem Muster wie für Atome. Daher ähnelt auch die Nomenklatur für Energiezustände von Molekülen der von Atomen. Wie Tabelle 2.3 zeigt, werden Hauptquantenzahl von Molekülen mit einzel-nem Elektron mit griechischen Minuskeln bezeichnet, Moleküle mit mehreren Elektronen hingegen mit griechischen Majuskeln [147].

gilt für	Werte	Nomenklatur
Atom mit einzel-nem Elektron	$l = 1; 2; 3; \dots$	$s; p; d; \dots$
Molekül mit einzel-nem Elektron	$\lambda = 1; 2; 3; \dots$	$\sigma; \pi; \delta; \dots$
Molekül mit mehreren Elektronen	$\Lambda = 1; 2; 3; \dots$	$\Sigma; \Pi; \Delta; \dots$

Tabelle 2.3: Nomenklatur für Hauptquantenzahlen bei Molekülen.

2.4 Eingesetzte Spektrometer

Das in dieser Arbeit eingesetzte Detektionsverfahren zur Substanzbestimmung in Flüssigkeiten ist die optische Emissionsspektroskopie. Im Gegensatz zu makroskopischen Plasmen, bei denen Sonden zur Bestimmung charakteristischer Größen des Plasmas eingesetzt werden können, ist die Anzahl von Detektionsmöglichkeiten bei Mikroplasmen beschränkter. Die kleinen Plasmen sind weit störanfälliger und bieten deutlich weniger Platz zum

Unterbringen von Sonden. Deshalb wird zur Analyse von Mikroplasmen oft die Emissionsspektroskopie eingesetzt, einem Verfahren, bei dem das Plasma nicht gestört wird, weil die Messung über eine räumliche Entfernung vollzogen werden kann.

Durch spektroskopische Analysen kann aber nicht nur auf das Vorhandensein von im Plasma enthaltenen Stoffen und deren Mengenverhältnisse gedeutet werden. Vielmehr lassen sich darüber auch plasmaspezifische Parameter wie Elektronendichte, Verluste sowie Teilchenenergien und -geschwindigkeiten ermitteln. Diese Kenngrößen sind wichtig für das Verständnis der Ionisations- und Anregungsmechanismen und zum Bilden eines Modells des Plasmas.

Im Rahmen dieser Arbeit kamen vorzugsweise die asymmetrisch gekreuzten Czerny-Turner-Gitterspektrometer USB2000 und USB4000 (Ocean Optics, FL, USA) mit CCD-Array als Detektoreinheit zum Einsatz. Solche Spektrometer haben zwar nicht annähernd die gleiche Auflösung und Sensitivität wie große Spektrometer mit Photomultiplier-Tube (Sekundärelektronenvervielfacher mit Sensitivität auf einzelne Photonen) oder Echelle-Spektrometer, allerdings bieten sie folgende Vorteile:

- sie sind aufgrund ihrer Größe gut in die experimentellen Aufbauten integrierbar,
- sie gewähren außerordentlich schnelle Messungen des gesamten Spektrums, da in einer einzigen Messung parallel auf eine große Anzahl von Analyten geschlossen werden kann (Multi-Element-Analyse, auch Echelle-Spektrometer),
- sie sind verhältnismäßig kostengünstig,
- sie konnten schon in diesem Stadium der Entwicklung die Erfordernis der Portabilität und des geringen Energieverbrauchs erfüllen.

Wie in Abbildung 2.12 prinzipiell gezeigt, sind die Hauptkomponenten solcher Spektrometer Spiegel, Beugungsgitter und CCD-Arrays. Ihre Funktion wird nachfolgend beschrieben.

Das vom Plasma emittierte Licht wird über einen Lichtwellenleiter aus Quarzglas mit SMA-Anschluss zum Spektrometer geführt. Auf dem Weg wird der Wellenlängenbereich unter 180 nm durch das Quarzglas herausgefiltert, da Quarzglas in diesem Bereich blockierend wirkt. Alle höheren Wellenlängen können die Glasfaser nahezu unbeschränkt passieren, bis im Infrarotbereich ab ca. 4000 nm Gitterschwingungen im Material wiederum blockierend wirken [149]. Im Spektrometer verlässt der vorgefilterte Strahl die Glasfaser und wird zur Steigerung der optischen Auflösung durch einen als Blende wirkenden Spalt verjüngt (1). Dabei verliert er aber an Intensität. Danach trifft er auf einen Hohlspiegel (2), auf dem er vertikal auf ein Beugungsgitter (3) reflektiert wird. Durch dieses Sägezahn-gitter findet abhängig von der Gitterkonstante und dem Einbauwinkel eine weitere Wellenlängenselektion statt. Das Licht wird spektral zerlegt reflektiert und gelangt nach Wellenlängen geordnet auf einen zweiten Spiegel (4), der zur Fokussierung

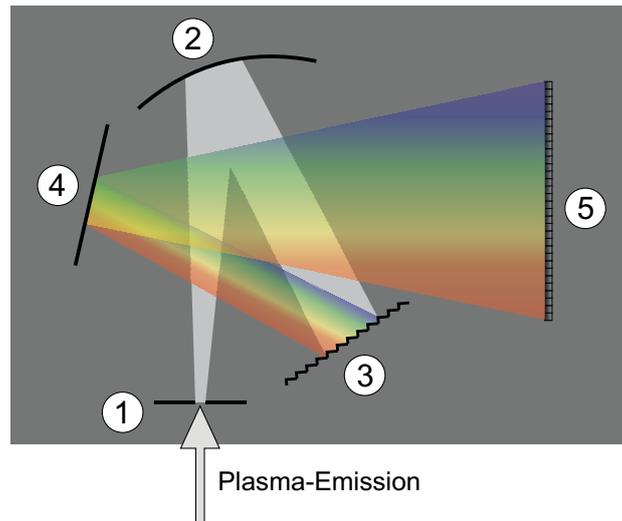


Abbildung 2.12: Prinzipskizze eines Czerny-Turner-Spektrometers, angelehnt an [148]

- 1) SMA-Faseranschluss,
- 2) Hohlspiegel zur vertikalen Kollimation,
- 3) Beugungsgitter,
- 4) Hohlspiegel zur horizontalen Fokussierung,
- 5) CCD-Detektor-Array.

auf ein eindimensionales CCD-Feld (5) gebracht wird. Es trifft demnach nur Licht eines schmalen Wellenlängenbereichs auf jedes einzelne Feld des CCD-Arrays. Nach analog-digital-Wandlung auf jedem Pixel des Arrays ergibt sich ein Wert, welcher die Intensität des einfallenden Lichts repräsentiert. Das Kollektiv all dieser Werte über ihre entsprechende Wellenlänge aufgetragen ergibt das Spektrum des Plasmas.

Die in dieser Arbeit eingesetzten Spektrometer spalten das einfallende Licht im Bereich von $200 - 850 \text{ nm}$ auf. Für ein 1×2048 CCD-Array bedeutet dies eine Auflösung von etwa 3 Pixel pro nm , was zur qualitativen Analyse oft ausreichend ist.

3 Design und Herstellung der Mikrostrukturen

Die in dieser Arbeit verwendeten Mikrofluidikchips wurden aus PDMS und aus Glas hergestellt. Da nur die Chips aus PDMS zu brauchbaren Ergebnissen führten, soll nur auf deren Fertigung eingegangen werden. Das gesamte Herstellungsverfahren sowie übergeordnete Verfahrensschritte werden in diesem Kapitel vorgestellt.

3.1 Photolithographische Prozessschritte zur Mikrostrukturierung

In diesem Abschnitt werden die Prozessschritte erklärt, die in allen photolithographischen Herstellungsprozessen dieser Arbeit gebraucht wurden. Die Mikrostrukturierung wurde besonders dafür eingesetzt, kleine Abstände zwischen Elektroden zu realisieren und damit die Ähnlichkeitsgesetze für Plasmen dahingehend auszunutzen, dass bei Atmosphärendruck gearbeitet werden kann.

Bei der Photolithographie handelt es sich um einen elementaren Prozess der Mikrosystemtechnik. In Halbleiterwerken ist es mittlerweile mittels dieser Technik möglich, Strukturen der Größe weniger Nanometer zu erzeugen, um so z.B. eine Vielzahl von Bauelementen wie Transistoren, Widerstände, etc. auf engstem Raum herzustellen und damit hochkomplexe elektrische Netzwerke aufzubauen.

Basis für einen Photolithographieprozess ist meist eine Photomaske mit einem applikationsspezifischen Design. Dieses Design wird häufig mit einer CAD-Software am PC erstellt. Externe Dienstleister, die sich auf die Herstellung von Photomasken spezialisiert haben, übernehmen die Fertigung der Masken. Sie verwenden dazu meist Laser, welche mit einer Auflösung von ca. $1\ \mu\text{m}$ in Chromschichten auf Glasplatten schreiben und damit transparente Bereiche im sonst undurchsichtigen Metall schaffen. Die Masken sind stets ein Zoll größer als die Substrate, die mit ihnen prozessiert werden sollen. Wenn in speziellen Fällen höhere Auflösungen der Strukturen gefordert sind, können Masken per Elektronenstrahl geschrieben werden. Da im Rahmen dieser Arbeit das Budget für

Photomasken gering und die Anforderungen an die Auflösung nicht hoch waren, reichte es, verhältnismäßig günstige Folienmasken einzusetzen (Drucker 9600 *dpi*, Merlin Belichtungsservice GmbH, Münster, Deutschland, für effektiv 50 μm Auflösung und JD Photo-Tools, Oldham, GB, für 8 μm Auflösung). Zum Erstellen des Designs wurde zum einen CorelDRAW (Grafiksoftware Version 12, Corel Corporation, Ottawa, Kanada), wenn besonders viele geschwungene Linien im Maskendesign verwendet wurden, zum anderen AutoCAD (CAD-Programm Version 2007, Autodesk Inc., San Rafael, USA) eingesetzt. Um die kratzempfindlichen, schwierig zu reinigenden Folienmasken zu schützen, wurden sie, wie im folgenden Kapitel 3.2 beschrieben, zunächst als Chrom-Glasmasken kopiert. Der dafür nötige Prozess war wiederum ein Photolithographieprozess. Wie alle Prozesse dieser Art wurde er im Gelblichtteil eines Reinraums durchgeführt. Das hatte einerseits den Grund, dass damit Partikelkontamination sowie Fehlbelichtung vermieden werden konnten. Andererseits reagieren Photolacke sehr sensitiv auf Luftfeuchtigkeits- und Temperaturschwankungen, daher waren konstante Umgebungsparameter, wie sie der Gelbbereich des Reinraums ganzjährig mit einer Luftfeuchtigkeit von 45 %, Temperatur von 22 °C und Partikelzahl von 1000 Partikeln pro Kubikmeter bietet, zwingend erforderlich und damit gegeben. Der Vollständigkeit halber soll erwähnt werden, dass Photolithographie nicht immer mit einer Photomaske erfolgen muss. Eine Alternative bietet das Laser-Direktschreiben, bei dem die Lackoberfläche in einem seriellen Prozess punktuell belichtet wird. Allerdings ist dies ein aufwendiger und damit kostenintensiver Prozess, der im Rahmen dieser Arbeit keine Anwendung fand und daher auch nicht weiter ausgeführt werden soll.

Kurz zusammengefasst, besteht ein Photolithographieprozess allgemein aus folgenden Prozessschritten:

1. Vorbehandlung der Substrate
2. Belackung
3. Backschritt
4. Belichtung
5. Entwicklung

Abhängig vom eingesetzten Lack unterscheiden sich die Parameter dieser Schritte wesentlich, und es kann es nötig sein, zusätzliche Prozessschritte anzuwenden.

Im folgenden Teil wird auf alle einzelnen Schritte genauer eingegangen.

3.1.1 Vorbehandlung der Substrate

Abhängig von der Anwendung werden photolithographische Schritte auf verschiedenen Substraten ausgeführt. Allgemeine Anforderungen an diese Substrate sind meist mecha-

nische Stabilität und eine glatte Oberfläche. Als bewährtes Material haben sich dafür häufig Siliziumwafer herausgestellt. Wird allerdings ein transparentes Medium z.B. für Photolithographiemasken gefordert, so fällt wie Wahl meist auf Glas. Der eigentliche Lithographieprozess findet auf photosensitivem Lack statt. Um diesem Lack optimale Haftung auf der Substratoberfläche zu geben, sind einige Vorbehandlungsschritte nötig, wie sie nachfolgend beschrieben werden:

1. Standardreinigung der Substrate mit Aceton, Isopropanol, deionisiertem Wasser und Stickstoff, bei groben Verschmutzungen mit Peroxomonoschwefelsäure oder Megaschall
2. Dehydrierung
3. Aufbringen einer Haftschrift zwischen Photolack und Substrat
4. Belichtung
5. Abblasen mit Stickstoff

Zunächst ist es wichtig, die Oberfläche gründlich zu reinigen. Erster Schritt des Prozesses ist daher stets eine Standardreinigung, bestehend aus Aceton- und Isopropanolbad gefolgt von einer Spülung mit deionisiertem Wasser und anschließender Stickstofftrocknung. Bei größeren Verschmutzungen wie z.B. Photolackresten oder sonstigen organischen Rückständen werden dem Prozess ein Bad in einem Becken mit Peroxomonoschwefelsäure (einer Mischung aus 30 prozentigem Wasserstoffperoxid und 96 prozentiger Schwefelsäure im Verhältnis drei zu eins, allgemein auch unter Caroscher Säure oder Piranha bekannt) bei 95°C über 60 min und ein Spülschritt mit deionisiertem Wasser vorgeschaltet. Optional kann eine Behandlung mit Megaschall folgen.

Zweiter Schritt ist eine Dehydrierung des Substrats, um zur Haftungsverbesserung angelagerte Wasserteilchen von der Oberfläche zu entfernen. Wie auch alle anderen in dieser Arbeit durchgeführten Heizprozesse wurde auch dieser Prozess auf einer Heizplatte (Typ 9100, Hamatech GmbH, Mühlacker, Deutschland) ausgeführt. Hier lag die Temperatur bei 160°C über 120 Minuten .

Danach folgt die Aufbringung einer Haftschrift auf dem Substrat. Verschiedene Lacke, wie sie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben werden, benötigen dabei unterschiedliche Haftschriften. Im Fall gängiger Positivlacke wird das unpolare Molekül Hexamethyldisilazan (HMDS, $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$) über die Gasphase aufgebracht [150]. Ein auf Raumtemperatur gebrachter Stickstoffstrom wird dazu durch einen Bubbler geleitet, und er nimmt dabei HMDS aus der Flüssigphase auf. Dieser angereicherte Gasstrom wird über 2 min auf die bei 140°C geheizte Substratoberfläche geführt und chemisch gebunden, sodass sich dort ein hydrophober Polymer-Monolayer (Trimethylsilicium) bildet, der zwar schlecht durch Wasser, aber gut durch Lack benetzt werden kann. Es ist ebenfalls möglich, HMDS in

flüssiger Phase aufzubringen, was in dieser Arbeit aber nicht praktiziert wurde und daher nicht weiter erklärt wird. Um den Negativ-Dicklack SU8-50 auf den Substraten haftbar zu machen, wurde in dieser Arbeit der deutlich niederviskosere SU8-2 eingesetzt. Kleine SU8-50-Strukturen hafteten dann an einer breiten SU8-2-Basis und wurden dadurch stabilisiert. Eine Übersicht über diesen Prozess gibt Kapitel 3.3.2, genau beschrieben werden die einzelnen verwendeten Prozessschritte dazu in den nachfolgenden Unterkapiteln.

Nach dem Aufbringen der Haftschrift wird das Substrat mit Stickstoff abgeblasen. Eventuell auf das Substrat gefallene Partikel, die im Belackungsprozess zu Fehlstellen im Lack führen würden, werden damit entfernt.

3.1.2 Belackung

Es gibt zahlreiche Methoden, um Lack (vielfach in der Literatur auch engl. Resist genannt) auf die zu strukturierenden Substrate aufzubringen. Grundsätzlich wird zwischen Trockenresist und flüssig aufgebrachtem Lack sowie zwischen positivem und negativem Resist unterschieden. Während Trockenresist eine Photolackfolie darstellt, die in einem Walzprozess aufgebracht wird und selbstklebend haftet, wird flüssiger Lack meist über einen Aufschleuderschnitt in einer Lackschleuder (engl. Spincoater, in dieser Arbeit: WS-400A-6NPP/Lite, Laurell Technology Corporation, North Wales, Pennsylvania, USA) auftragen. Wie Abbildung 3.1 zeigt, reagieren Positiv- und Negativlacke genau umgekehrt auf die Belichtung.

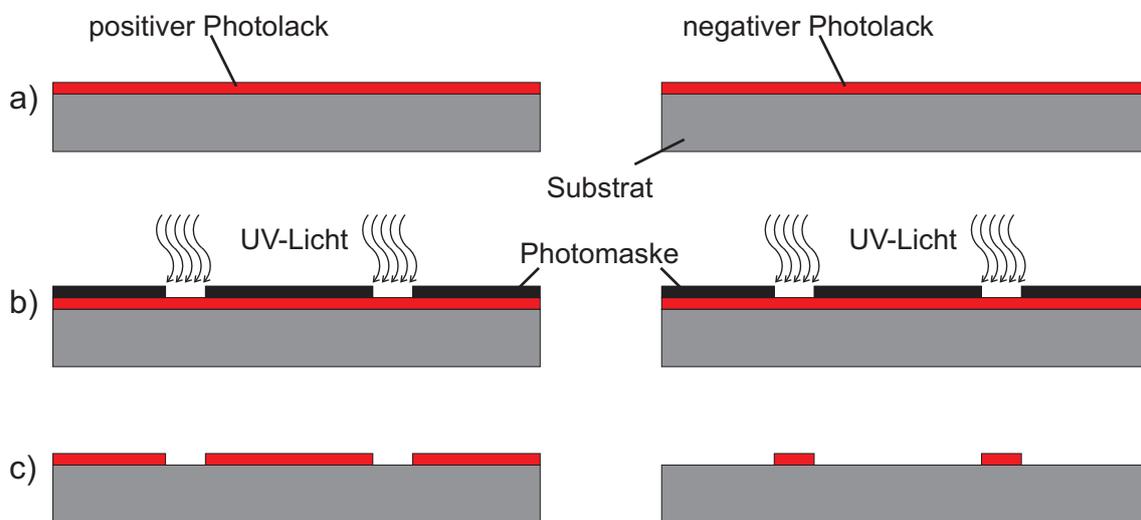


Abbildung 3.1: Schema zur Prozessierung von Positiv- und Negativphotolacken. In Punkt a) wird das Substrat mit einer Lackschicht versehen, Punkt b) zeigt den Belichtungsprozess und c) das Ergebnis. Positiver Lack zeigt das gespiegelte Ebenbild der Photomaske, während negativer Lack die Maske gespiegelt invertiert.

Positiver Lack AZ1505 und AZ1518

Bei positivem Lack lösen sich die belichteten Bereiche bei der Entwicklung auf. Es entsteht ein gespiegeltes Abbild der Maske. Hauptbestandteil des in dieser Arbeit eingesetzten Lacks AZ1505 und AZ1518 [151] (Serie AZ1500, MicroChemicals GmbH, Ulm, Deutschland) ist das Lösungsmittel PGMEA (1-Methoxy-2-propyl-acetat) welches als Verdünner zum genauen Einstellen der gewünschten Lackschichtdicke wirkt, während das Kresolharz Novolak die Basis des Lacks bildet. DiazoNaphthoQuinon (DNQ) wird als photosensitiver Bestandteil, sogenannter Photoinitiator eingesetzt. Die beiden Positivlacke unterscheiden sich lediglich in der Konzentration des Lösungsmittels. AZ1505 hat einen höheren Lösungsmittelgehalt, fließt daher besser als AZ1518 und kann deshalb als dünnere Lackschicht appliziert werden. Eine grobe Übersicht über die chemischen Vorgänge während des Lithographieprozesses mit den beiden Positivlacken finden sich in den einzelnen folgenden Unterkapiteln.

Negativer Lack SU8

Das Resultat eines Lithographieprozesses mit negativem Lack ist ein negatives gespiegeltes Abbild der Lithographiemaske im Lack. Zur Herstellung extrem hoher Lackstrukturen wurde im Rahmen dieser Arbeit der negative Dicklack SU8 (MicroChem Corp., Newton, USA) verwendet. Angelehnt an die in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts am Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelte Technologie "Lithographie Galvanik Abformung" (LiGA) [152], bei der mit Synchrotronstrahlung Strukturiefen mehrerer hundert μm bei senkrechten Seitenwänden erreicht werden können, ist die zusammen mit diesem Lack eingesetzte Technik unter dem Namen Dicklacktechnik oder auch UV-LiGA bekannt [153]. Im Gegensatz zu LiGA ist das Verfahren verhältnismäßig sehr kostengünstig, da hier ein Photolack lediglich in einem Lithographieschritt mit UV-Licht bestrahlt werden muss und auf die kostspielig zu erzeugende Synchrotronstrahlung verzichtet werden kann. SU8 gehört zu den chemisch verstärkten Resists. Er besteht ebenfalls aus drei Hauptbestandteilen: Das Epoxidharz EPON-Resin bildet die Basis, GBL (Gamma-butyrolacton) wird als organisches Lösungsmittel verwendet und ist, wie auch schon bei positiven Lacken erwähnt, für die Viskosität und daraus resultierend die effektive Lackschichtdicke verantwortlich. Als dritte Komponente wird Triaryl-Sulfonium-Salz als Photoinitiator eingesetzt. Auch für diesen Lack sind die Erklärungen der chemischen Vorgänge der einzelnen Lithographieschritte in den folgenden Abschnitten untergebracht.

Für diese Arbeit wesentliche Vorteile von SU8 sind

- seine hohe Transparenz, die es ermöglicht, dass auch tiefer gelegene Schichten im Photolack bei der Belichtung ausreichend in nur einem Belichtungsschritt belichtet werden,

- seine hohe Photoempfindlichkeit, die relativ kurze Belichtungszeiten ermöglicht,
- seine thermische Stabilität, um auch für Ofenprozesse geeignet zu sein und
- seine hohe chemische Beständigkeit, welche Reinigungsschritte auch mit aggressiven Verfahren möglich macht.

Spincoating

Um die beiden oben genannten Lacke auf die Substrate aufzuschleudern, wurden die Substrate zunächst einzeln in der Mitte des Drehtellers (Vakuumchuck) einer Lackschleuder (Spincoater) mit Vakuum angesaugt. Anschließend wurde ein definiertes Volumen an Lack in die Mitte des waagrecht liegenden Substrats gegossen und das Substrat in Rotation versetzt. Durch Zentrifugalkräfte wurde der Photolack nach außen beschleunigt, sodass er sich sehr homogen und reproduzierbar auf der Oberfläche verteilte. Ein solcher Schleudervorgang sollte so kurz wie möglich ausfallen, damit die Konzentration der sich verflüchtigenden Lösungsmittel im Lack nicht zu niedrig wird.

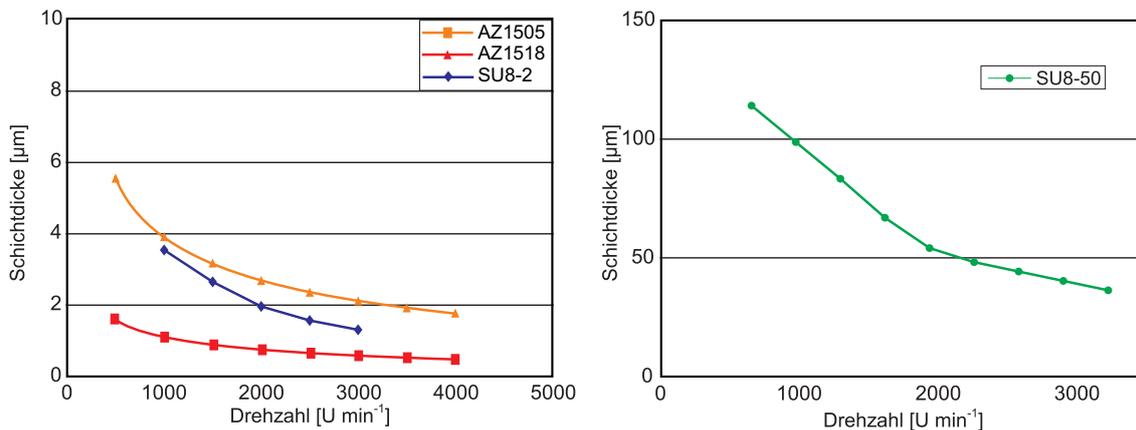


Abbildung 3.2: Schleuderkurven AZ1505 [151], AZ1518 [151], SU8-2 [154], SU8-50 [155] bezogen auf 30 s Schleuderdauer, Lack nach Softbake gemessen (Herstellerangaben, graphisch aufbereitet).

Ein Spincoatingschritt besteht hauptsächlich aus zwei Phasen: im ersten Schritt wird der Lack bei moderater Geschwindigkeit vollflächig auf dem Substrat verteilt. Anschließend wird die Drehzahl erhöht und der Lack so lange vom Substrat herunter geschleudert, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Sie ergibt sich abhängig von den Umgebungs-, Prozess- und Materialparametern, wie Viskosität des Lacks, Schleuderdauer und -geschwindigkeit sowie Luftfeuchtigkeit und -temperatur. Vom Hersteller angegebene Schleuderkurven, auch "Spin Speed Curves" genannt, geben einen guten Hinweis mit welcher Umdrehungsgeschwindigkeit agiert werden muss, um eine bestimmte Lackschichtdicke zu erzielen. Die beiden Graphen in Abbildung 3.2 zeigen die Schleuderkurven für die

in dieser Arbeit eingesetzten Lacke. Die Werte sind auf eine Schleuderzeit des zweiten Schleuderschnitts von 30 s und einen durchgeführten Backschritt bezogen.

Um eine bestimmte Lackschichtdicke zu erzielen, wurden die Substrate dementsprechend mit den folgenden, in Abbildung 3.3 verdeutlichten Parametern belackt.

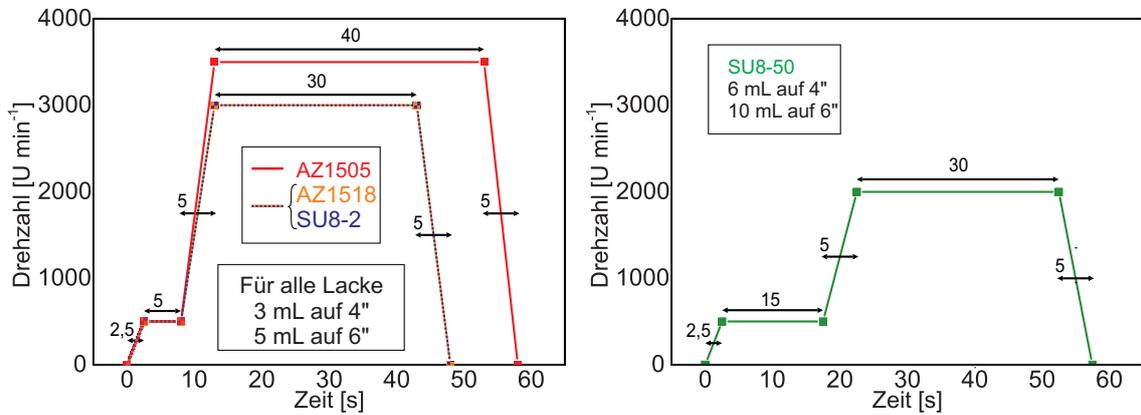


Abbildung 3.3: Parameter für den Belackungsprozess. Das linke Diagramm zeigt die Werte für dünne Lacke (AZ1518 und SU8-2) erhalten den gleichen Spinprozess, das rechte Diagramm zeigt den Drehzahlverlauf für SU8-50 als dicken Lack.

Waren die Flaschen, in denen der Photolack kühl gelagert wurde, über einen längeren Zeitraum geöffnet, so verflüchtigten sich die Lösungsmittel und der Lack veränderte seine Fließigenschaften. Um stets eine konstante Lackschichtdicke zu erhalten, mussten als Konsequenz dessen die Parameter der Belackung in Vorversuchen in regelmäßigen Abständen angeprobt und angepasst werden.

3.1.3 Softbake

Der Softbakeschritt hatte zahlreiche Gründe: Zum einen härtete er die Lackschicht an und verhinderte so ein Verkleben des Lacks mit der Photomaske im Belichtungsprozess durch eine starke Verringerung der Lösungsmittelkonzentration. Zum anderen setzte er im Fall des Lacks AZ1518 den Dunkelabtrag des Lacks im Entwicklungsprozess herunter, verbesserte die Lackhaftung auf dem Substrat und verhinderte eine Blasenbildung im Belichtungsschritt [156]. Backdauer und Temperaturrampen waren vom jeweils verwendeten Lack abhängig und sind in Tabelle 3.1 explizit aufgeführt.

Prozessschritt	AZ1505 und AZ1518	SU8-2	SU8-50
Temp. konstant	95 °C über 1 min	95 °C über 2 min	60 °C über 3 min
Temp. Rampe			60 °C auf 95 °C in 3 min
Temp. konstant			95 °C über 60 min
Temp. Rampe			60 min auf Raumtemperatur

Tabelle 3.1: Parameter zum Softbake mit allen verwendeten Photolacken.

Im Fall der dicken Lackschicht des SU8-50 mussten Rampen zum Heizen und Herunterkühlen verwendet werden, um mechanische Spannungen in der Lackschicht zu vermeiden, da daraus Risse und Adhäsionsprobleme folgen könnten. Da bei den Backschritten aus der Lackschicht Lösungsmittel ausgetrieben werden, verringert sich die Lackschichtdicke um wenige Prozent. Dieses Verhalten ist wie oben bereits angesprochen in den Schleuderkurven berücksichtigt.

3.1.4 Rehydrierung AZ1505 und AZ1518

Im Softbakeschritt wurde neben dem Lösungsmittel auch Wasser aus dem Photolack ausgetrieben, welches positiver Lack zur Photoreaktion benötigt. Daher folgte für AZ1505 und AZ1518 auf den Softbake ein Warteschritt zur Wasseraufnahme aus der Umgebungsluft. Da die Wasseraufnahme der Lackschicht ein Diffusionsprozess ist und sie nur von einer Seite - der freien Oberfläche - wirken kann, ist die Wartezeit stark abhängig von der Dicke der Lackschicht. Bei diesem Schritt war eine definierte Luftfeuchtigkeit zwischen 40 und 60% im Reinraum besonders wichtig.

3.1.5 Belichtung

Die Belichtung des Photolacks mit UV-Licht hatte den Zweck, chemische Reaktionen im Lack auszulösen und damit eine Änderung der Löslichkeit der belichteten Bereiche zu erzeugen. Die jeweils verwendete Photomaske, welche im Strahlengang zwischen UV-Lichtquelle und Photolack positioniert wurde, hatte die Aufgabe, einzelne Bereiche des Lacks gezielt dem UV-Licht auszusetzen und andere zu schützen, indem das Licht nur die transparenten Bereiche, an denen keine Chromschicht appliziert war, passieren konnte und dort nicht geblockt wurde. Abhängig vom verwendeten Photolack unterschieden sich die chemischen Reaktionen, welche von der Belichtung angestoßen wurden. Im Fall

der positiven Lacke AZ1505 und AZ1518 wird bei der Belichtung Stickstoff vom Photoinitiator DNQ abgestoßen und Wasser, welches im Rehydrierungsschritt in den Lack diffundierte, gebunden, sodass als Reaktionsprodukt eine gut lösliche Carbonsäure entsteht [157]. Die Moleküle der SU8-Lacke begannen bei der Belichtung quer miteinander zu vernetzen. Der Photoinitiator Triaryl-Sulfonium-Salz setzt dazu eine Säure frei, welche die Vernetzung ermöglicht. Zur Belichtung wurde eine Quecksilberdampfampe eingesetzt. Alle hier eingesetzten Lacke haben gemeinsam, dass sie besonders sensitiv auf die Quecksilber i-Linie (Wellenlänge 365 nm) reagieren, welche gleichzeitig die intensivste Linie des Hg-Spektrums ist.

Von entscheidender Bedeutung war die Bestrahlung des Lacks mit der korrekten Lichtdosis. Besonders bei dicken Lackschichten kann es zu dem Problem führen, dass nicht jedes Photoinitiator-Teilchen die gleiche Lichtmenge erhält, denn die Strahlung wird in den tiefer gelegenen Bereichen der Lackschicht immer stärker gedämpft. Daher sind Dicklacke wie der hier verwendete SU8-50 deutlich transparenter als dünne Lacke wie AZ1518. Falsche Belichtungsparameter führen besonders dort zu deformierten Strukturprofilen, Strukturaufweitungen bzw. zu unvollständiger Entwicklung. Folgende Abbildung 3.4 gibt für SU8 schichtdickenabhängige Belichtungs Dosen bei Belichtung mit der Quecksilber i-Linie (365 nm) an. Für verschiedene Substrate sind zusätzlich noch Faktoren einzurechnen, welche die materialspezifischen Reflektivitäten mit berücksichtigen. In dieser Arbeit wurde SU8 nur auf Siliziumsubstraten eingesetzt, sodass der Verlängerungsfaktor 1,5 in die Auswahl der Belichtungszeit einfließen musste.

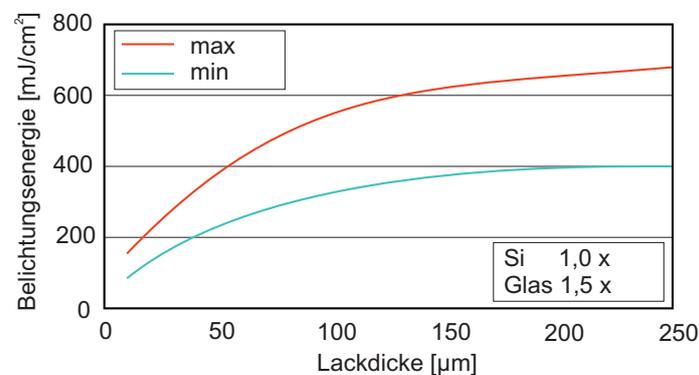


Abbildung 3.4: Abhängigkeit der Belichtungs-dosis von der Lackschichtdicke für SU8-Lacke. Für das verwendete Substratmaterial ist noch ein zusätzlicher Faktor mit einzukalkulieren (siehe unten rechts), (Herstellerangaben [155], graphisch aufbereitet).

Alle Belichtungen wurden im Rahmen dieser Arbeit stets am Mask Aligner MA6 (SÜSS MicroTec AG, Garching, Deutschland) im Kontaktbelichtungsmodus durchgeführt. Im Kontrast zur Proximity-Belichtung bot diese Belichtungsart eine sehr hohe Auflösung, da

sie vorwiegend durch Lichtbeugung im Photolack und ggf. Reflexion von der Substratoberfläche negativ beeinflusst wurde, jedoch nur sehr wenig durch eine Strahlaufweitung zwischen Maske und Lackschicht.

Vor dem Belichtungsprozess mussten einige Maßnahmen getroffen werden. Je älter der Lack wurde, desto geringer wurde die Konzentration des Photoinitiators, da thermische Zersetzung einsetzte. In regelmäßigen Abständen mussten demnach Tests stattfinden und Belichtungs Dosen angepasst werden. Auch die UV-Lampe alterte und verlor an Intensität. Daher mussten Kontrollmessungen der Lampenintensität durchgeführt und die Belichtungszeit angepasst werden, um Änderungen der Lampenintensität auszugleichen. Darüber hinaus wurden die Belichtungsmasken auf Lackrückstände von vergangenen Belichtungen kontrolliert und ggf. gereinigt.

Zum eigentlichen Belichtungsprozess wurde die Maske in einen Maskenhalter der MA6 eingespannt und so orientiert, dass die Chromschicht nach unten in Richtung Photolack zeigte. Sie wurde über eine Klemmvorrichtung automatisch fixiert. Das Substrat wurde mit der Lackseite nach oben gewandt gegenüber der Maske grob ausgerichtet und mit Vakuum angesaugt, um ein Verrutschen zu vermeiden. Danach wurde das Lampenhaus des Belichters über Maske und Substrat gefahren und mit voreingestellter Zeit belichtet. Die genauen Belichtungszeiten richteten sich nach der lack- und schichtdickenspezifischen Belichtungs dosis, welche für die einzelnen Lacke in neuwertigem Zustand in Tabelle 3.2 aufgeführt sind.

Lacktyp	AZ1505	AZ1518	SU8-2	SU8-50
Schichtdicke	530 nm	1,5 μm	2 μm	70 μm
Belichtungs dosis	100 mJ/cm ²	339 mJ/cm ²	1000 mJ/cm ²	500 mJ/cm ²

Tabelle 3.2: Parameter zu den Belichtungsprozessen aller verwendeter Photolacke.

Im Belackungsschritt kam es am Rand des Substrats zu einer Erhöhung des Lacks, der sogenannten Randwulst (edge bead), die sich dadurch ergab, dass der Lack einerseits nach außen beschleunigt, andererseits aber durch Oberflächenspannungen der Lackoberfläche auf dem Substrat gehalten wurde. Während dieser Effekt bei allen dünnen Lacken keinen maßgeblichen Einfluss hatte und daher auch dort vernachlässigt werden konnte, bildete sich bei dicken Lacken wie dem in dieser Arbeit eingesetzten SU8-50 die typisch bauchige Form aus, deren höchster Punkt ca. 40 μm über der Lackebene lag und die sich bis ca. 10 mm vom Rand des Substrats erstreckte. Die Randwulst wurde in dieser Arbeit stets entfernt, da sie im Kontaktbelichtungsprozess zu einer schlechten Auflösung bedingt durch einen zu großen Abstand zwischen Maske und Substrat geführt hätte, wie

Abbildung 3.5 verdeutlicht. Der entsprechende Prozess wird EBR (Edge Bead Remove) genannt.

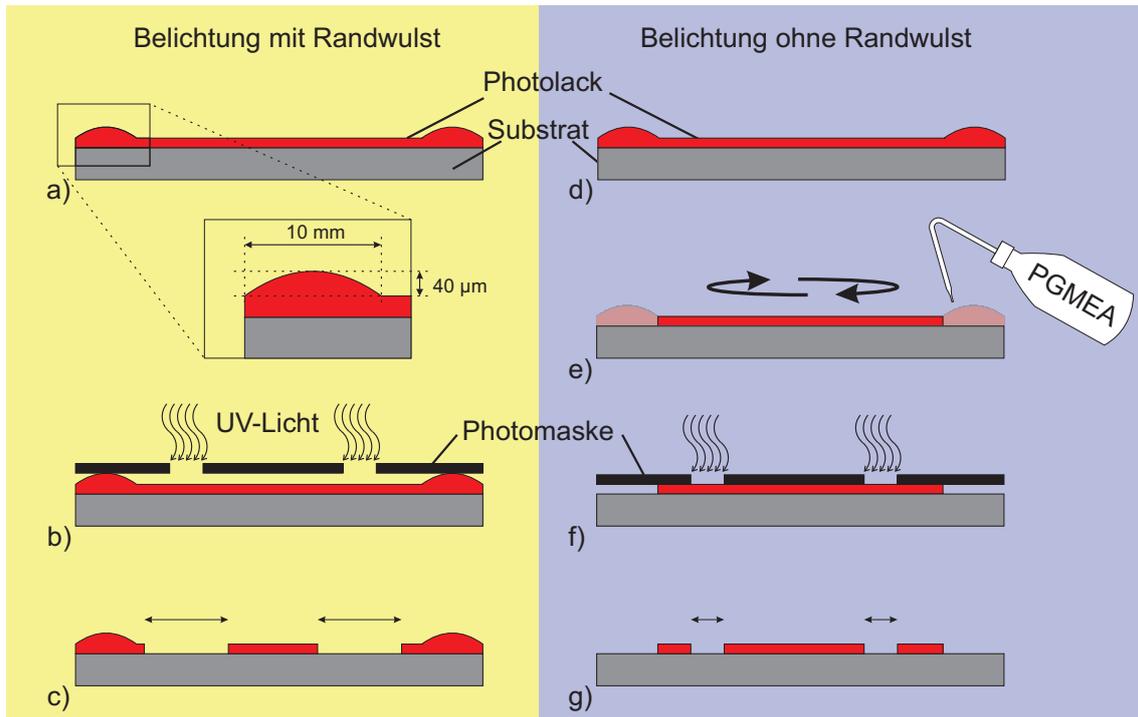


Abbildung 3.5: Belichtungsprobleme durch die Randwulst und deren Entfernung. Die Punkte a-c) zeigen die Probleme, die eine Randwulst bei der Belichtung mit sich bringt. Punkt e) zeigt die Entfernung der Wulst in einem Schleuderprozess. Unter Punkt f) und g) ist ein Lithographieschritt verdeutlicht, der zu einem guten Ergebnis führte.

Bild a) und d) zeigen eine Photolackoberfläche, wie sie für $70\ \mu\text{m}$ dicken SU8-50 direkt nach dem Schleuder-Belacken besteht. Der unter Bild a) gezeichnete Bereich zeigt eine Vergrößerung der Randwulst und stellt deren Ausmaße dar. Wird wie in Bild b) dargestellt der Lack belichtet ohne die Randwulst zu entfernen, so ergibt sich zwischen Photomaske und Lack im Zentrum des Substrats ein Abstand der Höhe der Randwulst, welcher laterale Strukturvergrößerungen mit sich bringt wie sie bei einer Proximity-Belichtung vorkommen. Das extrem dargestellte Resultat dessen ist in Bild c) zu sehen. Daher wurde die Randwulst nach Bild e) stets in einem Schleuderschnitt bei $1500\ \text{U}/\text{min}$ entfernt, indem im Bereich der Randwulst Aceton radial nach außen beschleunigt wurde. Nach dem EBR ruhte das Substrat über *12 Stunden*, um zu relaxieren und ein Verkleben mit der Photomaske zu verhindern. Unter Zuhilfenahme des EBR war nun eine Belichtung nach Bild f) durchzuführen und ein gutes Belichtungsergebnis nach Bild g) zu erhalten. Die sich daraus ergebende verkleinerte zur Prozessierung geeignete Fläche, welcher aber schon im Vorfeld in die Photomaske einkalkuliert wurde und daher nicht weiter störte.

3.1.6 Post Exposure Bake

Der Post Exposure Bake (PEB) wurde in erster Linie dafür gebraucht, die während Softbake und Belichtung entstandenen mechanischen Verspannungen des Lacks zu reduzieren. Dazu wurde der Lack bis kurz vor seine Erweichungstemperatur aufgeheizt und wieder abgekühlt. Wichtig im Vorfeld war, dass für DNQ-basierte Lacke wie AZ1505 und AZ1518 eine Wartezeit zum Ausgasen des im Belichtungsprozess entstandenen Stickstoffs eingehalten wurde, da eine starke Blasenbildung die Folge gewesen wäre. Für diese Lacke ist der PEB ein optionaler Prozess. Bei chemisch amplifizierten oder quervernetzenden Photolacken wie SU8 ist der PEB unabdingbar, da im Belichtungsprozess die chemische Reaktion lediglich eingeleitet wurde und die Quervernetzungsreaktion, bei der das Molekulargewicht des Lacks rapide ansteigt, erst durch die Wärmezufuhr des PEB geschieht. Die Parameter für SU8-Lacke sind Tabelle 3.3 zu entnehmen.

Prozessschritt	SU8-2	SU8-50
Temp. konstant	95 °C über 2 min	60 °C über 3 min
Temp. Rampe	-	60 °C auf 95 °C in 3 min
Temp. konstant	-	95 °C über 10 min
Temp. Rampe	-	120 min auf Raumtemperatur

Tabelle 3.3: Parameter zum Post Exposure Bake für SU8-Lacke.

Dem PEB folgte stets ein Warteschritt zum vollständigen Abkühlen der Substrate.

3.1.7 Entwicklung

Abhängig von der Art des Photolacks gibt es verschiedene Entwicklungsmethoden. Die meisten von ihnen finden chemisch in einem Bad oder einer Sprühanlage mit verschiedenen Entwicklerlösungen statt. Es gibt aber auch Photolacke wie Trockenresists, bei denen im Belichtungsschritt die mechanische Stabilität derart abnimmt, dass die belichteten Bereiche durch einen Wasserstrahl bei hohem Druck entfernt werden können. Alle in dieser Arbeit verwendeten Entwicklungsschritte wurden in Chemikalienbecken durchgeführt. Für die AZ-Lacke wurde dazu der Entwickler Microposit 351 (Shibley Company, Marlborough, MA, USA) im Mischungsverhältnis 1 : 5 mit deionisiertem Wasser verwendet. Die Entwicklungsrate der belichteten Bereiche liegt um zwei Größenordnungen über der von unbelichteten Bereichen (der sogenannte Dunkelabtrag), sodass die Strukturverbreiterung bei einer Entwicklung von 1 μm Lack bei optimalen Bedingungen nur ca.

10 nm betragen sollte. Für SU8 wurde die Entwicklerlösung mr-DEV 600 (micro resist technology GmbH, Berlin, Deutschland) verwendet. Die auf dem Lösungsmittel PGMEA basierende Entwicklerlösung sorgte im Tauchbad für die Auflösung der unbelichteten Bereiche. Die Entwicklungszeiten sind für die verschiedenen Lacke der Tabelle 3.4 zu entnehmen.

Lacktyp	AZ1505	AZ1518	SU8-2	SU8-50
Schichtdicke	530 nm	1,5 μm	2 μm	70 μm
Entwickler-Lösung	Microposit 351		mr-DEV 600	
Zeit	60 s	90 s	-	7 min

Tabelle 3.4: Entwicklungsparameter aller verwendeter Photolacke.

Die Zeiten dienen lediglich als Anhaltspunkte, denn die Entwicklungszeit wird nicht nur über den Lack und seine Schichtdicke bestimmt, sondern auch über die Breite der einzelnen Strukturen. So benötigen schmale Gruben einen längeren Entwicklungsschritt als breite Strukturen, da dort die Konzentration lokal höher ist. Wurde zu lange entwickelt, kam es zur Überentwicklung und damit Strukturverbreiterung, zu kurze Entwicklungsschritte führten zur Unterentwicklung und damit zu nicht freien Strukturen. Um die korrekte Entwicklungszeit für ein konkretes Maskendesign zu ermitteln, mussten daher teilweise Tests durchgeführt werden.

SU8-2 wurde im Rahmen dieser Arbeit nie entwickelt, da diese Schicht als Haftschrift für die dickere SU8-50-Schicht diente, daher fehlt für diesen Lack der Eintrag in der Tabelle.

Nach der Entwicklung wurden die Substrate gespült. Im Fall der AZ-Lacke wurde dazu deionisiertes Wasser gebraucht, für SU8 wurde Isopropanol verwendet. Anschließend wurden die Substrate in beiden Fällen mit Stickstoff abgeblasen und getrocknet.

3.1.8 Hardbake

Im speziellen Fall der PDMS-Vorformen aus SU8 war es nötig, dem Lack mechanische, chemische und thermische Stabilität zu verleihen, um den starken Beanspruchungen im Ofen-, Entformungs- und Reinigungsprozess widerstehen zu können. Dies wurde durch einen Hardbake, der bei 160 °C auf einer Heizplatte durchgeführt wurde, erreicht. Um einen Effekt zu erzielen, war es wichtig, dass die Temperatur dieses Backschrittes höher war als die des PEB, allerdings durfte die Temperatur auch nicht zu hoch gewählt werden, da der Lack zu fließen beginnt und die Strukturen verrunden. Da die Gefahr einer

Rissbildung bedingt durch eine Versprödung des Lacks und die verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Lack und Substrat bestand, war es wichtig, das Substrat langsam auf einer Heizplatte bis auf Raumtemperatur abzukühlen. Folgende in Tabelle 3.5 angegebenen Parameter wurden für den Hardbake für SU8 gewählt.

Prozessschritt	Parameter
Temp. Rampe	auf 160°C in 30 min
Temp. Rampe	160°C auf Raumtemperatur in 180 min

Tabelle 3.5: Parameter des Prozessschritts Hardbake für SU8-Lacke.

3.1.9 Messungen

Während und nach dem Lithographieprozess wurden die Strukturen auf Fehler überprüft und vermessen, um zu erörtern, ob sie für weitergehende Prozesse brauchbar waren. Zunächst wurde mit dem Mikroskop (ER60LUX, Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Deutschland) ermittelt, ob die Böden der Strukturen im Entwicklungsschritt vollständig freigestellt wurden. Die Strukturbreiten konnten sich im Lithographieprozess ebenfalls vom Idealbild der Maske unterscheiden. Dies war zum Beispiel dann der Fall, wenn bei dickem Photolack die Substratoberfläche zu viel UV-Licht reflektierte oder die Photo-maske bedingt durch eine unzureichend entfernte Randwulst bei der Belichtung einen zu großen Abstand zur Lackoberfläche hatte. Auch ein zu langer oder nicht selektiver Entwicklungsschritt mit einhergehendem zu großem Dunkelabtrag hatte eine Strukturverbreiterung zur Folge. Abhängig von der zu messenden Strukturbreite und der dementsprechenden Wahl des Objektivs ($2,5x - 100x$) wäre eine Messgenauigkeit von ca. $2\ \mu\text{m}$ möglich gewesen, was für die relativ groben, auf Basis einer Folienmaske hergestellten Strukturen aber nicht nötig war. Oft war sogar eine Bestimmung der Breite mittels Okularmaßstab des Mikroskops ohne den Gebrauch von Messsoftware möglich. Eine grobe Bestimmung der Strukturtiefe konnte ebenfalls mit dem Mikroskop erfolgen, indem auf die unterschiedlichen Ebenen fokussiert wurde und die Differenz der Werte der Mikrometerskala des Fokusrades gebildet wurde. Genauer war eine Tiefenmessung zerstörungsfrei möglich, indem Weißlichtinterferometer (NewView 5000, Zygo Corporation, Connecticut, USA und NT1000, Veeco, Plainview, NY, USA) verwendet wurden. Allerdings erforderte diese Methode stets eine gut reflektierende Oberfläche, welche nicht in allen Fällen realisierbar war. Tiefen von $100\ \mu\text{m}$ waren damit bis hinab zu einer Genauigkeit von wenigen Nanometern messbar.

Eine andere Möglichkeit, Strukturturen und darüber hinaus das Profil der Strukturen

zu bestimmen, bot die Abdrucktechnik, bei der das meist in der Zahnmedizin Anwendung findende additionsvernetzende Vinylpolysiloxan "Panasil contact plus x-light" (Kettenbach GmbH & Co. KG, Eschenburg, Deutschland) benutzt wurde. Ein Tropfen dieser Flüssigkeit wurde auf die Lackoberfläche gegeben. Sie floss trotz ihrer relativ hohen Viskosität in die Strukturen hinein, härtete dort binnen fünf Minuten aus und konnte meist ohne Rückstände entformt werden. Zwei senkrechte Schnitte mit einem Skalpell separierten einen Querschnitt und gaben unter dem Mikroskop Aufschluss über Tiefe und Geometrie des Profils. Mit dieser Panasilabformung war es ebenfalls möglich, Seitenwandrauheiten der Strukturen sichtbar zu machen, indem zunächst in einem Sputterschritt mit Gold die Oberflächenreflektivität des Abdrucks erhöht und danach mit einem Weißlichtinterferometer von der Seite gemessen wurde. Aussagen über die Seitenwandrauheiten gaben Aufschluss über das Strömungsverhalten in den Mikrofluidik-Kanälen.

3.2 Umkopieren der Folien- auf Chrom-Glasmasken

Die als Original hergestellten Folienmasken ("Väter") sind kratzempfindlich. Außerdem ist ein einfacher Säuberungsschritt von an der Maske haftendem Photolack mit Aceton bei Verwendung einer Folienmaske nicht möglich. Daher fand zum Zweck der Haltbarmachung der Masken ein Kopiervorgang der Folien- auf Chrom-Glasmasken statt. Der gesamte Prozess ist in 3.6 skizziert und weiter unten beschrieben.

Das Trägermaterial der neuen Maske war jeweils ein Zoll größer als die Substrate, die mit ihnen bearbeitet werden sollten, damit sie als Standardmasken im Belichter verwendet werden konnten. Die Glasplatten bestanden aus Soda-Lime-Glas, waren quadratisch und hatten eine Dicke von $1,5\text{ mm}$. Als erster Schritt des Kopiervorgangs wurden die Platten, wie unter Abschnitt 3.1.1 beschrieben, gereinigt. Dann folgte ein Sputterschritt in der Sputteranlage BAK 604 (OC Oerlikon Balzers AG, Balzers, Liechtenstein), bei dem nach einem Rücksputterschritt zum nochmaligen Reinigen und zur Erhöhung der Haftung des Metalls eine 200 nm dicke Chromschicht als Absorbermaterial auf die Oberfläche gesputtert wurde. Wenn schon vorprozessierte Platten des Typs "Low reflective Chrome, standard quality" (Nanofilm Inc., Westlake Village, CA, USA) gebraucht wurden, entfielen diese beiden ersten Schritte. Danach folgte ein Photolithographieschritt mit dem Photolackfilm AZ1505, wie er detailliert im Unterkapitel 3.1.2 erklärt wurde. Ob die Chromschicht an den belichteten Stellen vollkommen frei lag, wurde mit einem Kontrollschritt am Lichtmikroskop geprüft. Anschließend wurde mit deionisiertem Wasser gespült und das freie Chrom über 2 min in der Chromätzlösung "Chrome Etch 18" (OrganoSpezialChemie GmbH, Bitterfeld, Deutschland) entfernt. Es folgte nochmals eine Überprüfung mittels Lichtmikroskop, ob die Chromstrukturen vollständig geöffnet sind.

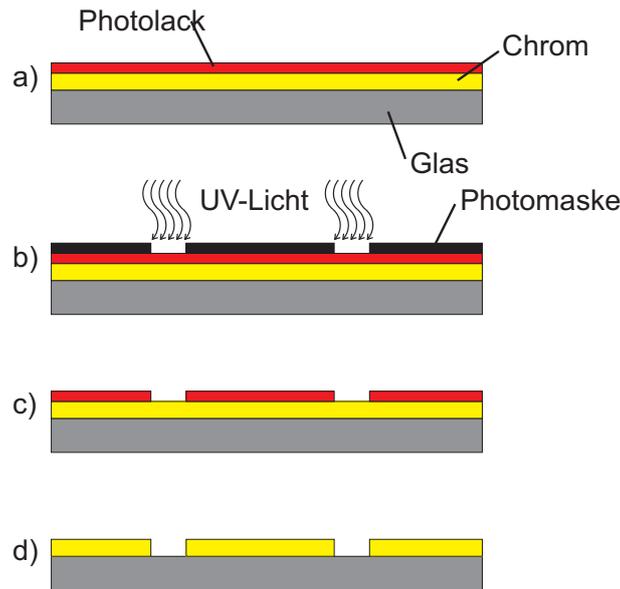


Abbildung 3.6: Kopiervorgang einer Photomaske

- a) ein Glassubstrat wird mit einer Chrom- und Lackschicht versehen,
- b) ein Belichtungsschritt überträgt die Strukturen der Originalmaske auf den Photolack,
- c) ein Entwicklungsschritt legt selektiv die Chromschicht frei,
- d) die Chromschicht wird geätzt und der Lack wird entfernt. Die Maske ist kopiert, allerdings spiegelverkehrt.

Anschließend wurde der Lack mit Aceton und dem Lackentferner AZ 100 (MicroChemicals, Ulm, Deutschland) abgetragen. Nach erneutem Spülschritt und Trocknung mittels Trockenschleuder und Stickstoffpistole war die neue, deutlich robustere Photomaske fertiggestellt. Bei solchen Umkopierprozessen ist allerdings zu beachten, dass ein spiegelverkehrtes Abbild der Maske entsteht, da die beiden Masken mit ihren Chromseiten gegenseitig aufeinander gelegt werden.

3.3 Herstellung der PDMS-Chips

3.3.1 PDMS - das Material

Chips aus Polydimethylsiloxan bieten eine der kostengünstigsten und schnellsten Varianten zur Herstellung von Mikrofluidikchips. PDMS ist ein Elastomermaterial, das aufgrund seiner extrem großen Modifikationsmöglichkeiten bei der Materialsynthese inzwischen in jedem bedeutenden Industriezweig Anwendungen gefunden hat. Das Molekül wird im allgemeinen Sprachgebrauch als Silikon bezeichnet. Es ist geprägt durch sein Rückgrat, bestehend aus einer anorganischen Sequenz von alternierenden Silizium- und Sauerstoff-

atomen [158]. An jedem Siliziumatom sind je zwei organische Methylgruppen gebunden, die das Rückgrat nach außen abschirmen und dem Molekül damit seinen hydrophoben Charakter verleihen.

Weitere Eigenschaften von PDMS, die in dieser Arbeit maßgeblichen Einfluss auf die Wahl dieses Materials hatten, sind

- seine hohe thermische Beständigkeit (bis über $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, was mit thermoplastischen Materialien nicht möglich wäre) und chemische Inertheit gegenüber vielen Substanzen, begründet durch sein stabiles Silizium-Sauerstoff-Rückgrat,
- seine sehr gute optische Transparenz, vor allem im sichtbaren Spektralbereich,
- seine Flexibilität und Strukturtreue, die eine einfache, genaue Abformung von der Vorform gestatten,
- ein hoher elektrischer Widerstand und
- sein verhältnismäßig günstiger Preis.

Bei PDMS werden grundlegend drei Vernetzungsarten unterschieden: radikalische Vernetzung, Kondensationsvernetzung und Additionsvernetzung [158].

Radikalische Vernetzung ist die älteste Methode, bei der dem Härter Peroxide zugesetzt werden, die sich bei erhöhter Temperatur in Sauerstoffradikale aufspalten. Diese Radikale spalten an den Methylgruppen ein Proton ab, sodass das PDMS-Molekül selbst radikalisch wird, weiter reagiert und so Ketten geformt werden. Bei der Reaktion schrumpft das Material und es entstehen meist toxische Spaltprodukte.

PDMS, das kondensationsvernetzend reagiert, erfordert zur Härtung Luftfeuchtigkeit. Es wird ein Organo-Zinn-Katalysator eingesetzt. Bei der Härtung entstehen Nebenprodukte, in der Regel Essigsäure, und auch hier kommt es zu einer Schrumpfung.

Additionsvernetzendes PDMS ist ein Zweikomponentensystem, das zum Polymerisieren gemischt werden muss. Das Mischungsverhältnis richtet sich nach gewünschter Elastizität und Topfzeit. Die Komponente A ist das Basismaterial, ein unvernetztes vinylterminiertes PDMS mit beigemischten Füllstoffen, wie SiO_2 -Partikeln, wodurch beispielsweise Parameter wie die Brechzahl beeinflusst werden können. Komponente B ist die Vernetzerlösung aus kurzen PDMS-Ketten, bei der teilweise Methylgruppen durch Wasserstoffatome ersetzt sind. Diese reagieren mit den Vinylgruppen der A-Komponente, sodass im Polymerisationsprozess lange PDMS-Ketten entstehen. Zum Steuern der Reaktion ist der Vernetzerlösung ein Inhibitor, dem Basismaterial ein Platinkatalysator beigemengt. Die Reaktion ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

Im Gegensatz zu beiden anderen Reaktionsarten entstehen bei der Additionsvernetzung keine Nebenprodukte, die aus dem Verbund ausgetrieben werden müssen. Außerdem schrumpft das Material beim Polymerisieren nur sehr wenig, weshalb es sich zur Abformung von Mikrostrukturen eignet. Allerdings gilt es bei der Bearbeitung von PDMS darauf

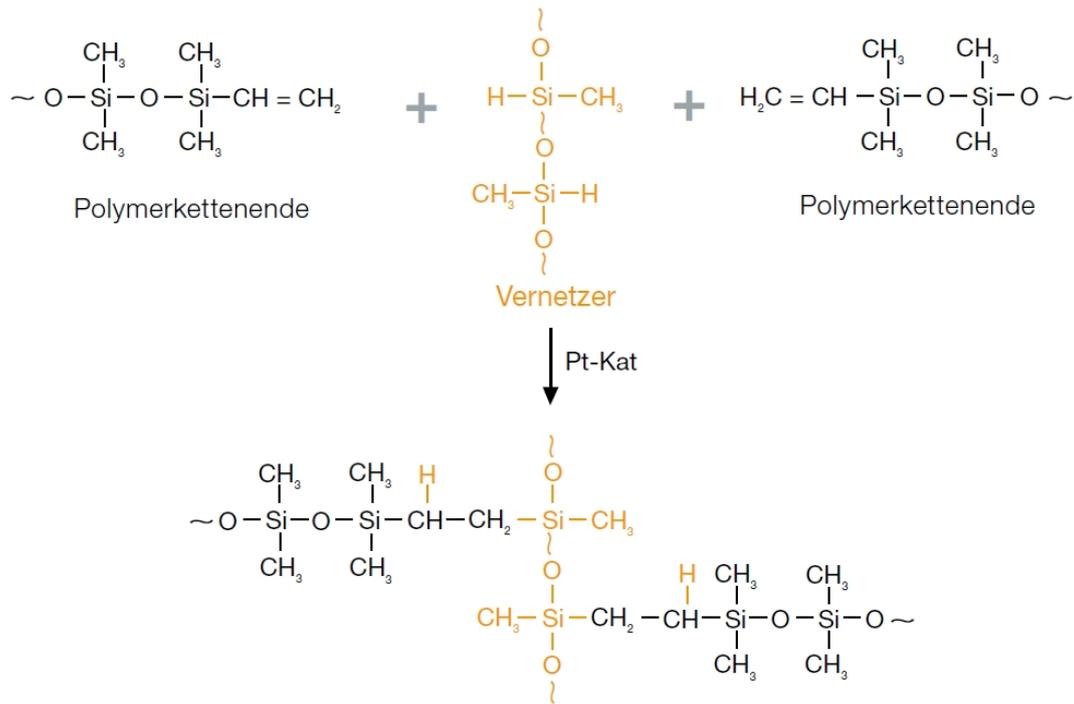


Abbildung 3.7: Reaktionsschema für additionsvernetzendes PDMS, entnommen aus [158].

zu achten, dass das Material nicht mit inhibierend wirkenden Stoffen, sogenannten Katalysatorgiften in Berührung kommt. Zu diesen Substanzen zählen schwefelhaltige Stoffe, Amine, Urethane, Organometallverbindungen, Öle, Fette, Wachse und Harze [159].

Das gängigste, bei Raumtemperatur additionsvernetzende PDMS ist "Sylgard 184" (Dow Corning, Midland, MI, USA). Für sämtliche in dieser Arbeit hergestellten PDMS-Chips wurde dieses Material verwendet. Es zeigt im sichtbaren Bereich sehr gute Transparenz, welche es für optische Messungen in diesem Wellenlängenbereich prädestinieren.

Die zugrunde liegende Technologie zur Produktion der PDMS-Chips ist die Abgusstechnik. Basis dieses oft als Rapid-Prototyping genannten Verfahrens ist eine Vorform (auch oft als Master bezeichnet), eine strukturierte Photolackschicht auf einem stabilen Substrat, meist einem Siliziumwafer.

3.3.2 Herstellung der SU8-Vorformen für PDMS-Chips

Wie zuvor bereits angesprochen, kam im Rahmen dieser Arbeit der negative Dicklack SU8 zum Einsatz.

Die relevanten Punkte des Herstellungsprozesses sind im Unterkapitel 3.1 bereits umfassend beschrieben. Der Vollständigkeit halber soll hier noch der letzte Schritt der HMDS-Abscheidung erklärt werden:

Zur PDMS-Abformung sollte die Haftung zwischen PDMS und der Vorform möglichst gering sein. Gewöhnlich reicht eine nicht weiter behandelte SU8-Oberfläche für diese Zwecke aus. Im Fall von kleinen Strukturen mit hohem Aspektverhältnis (Relation zwischen der Tiefe einer Struktur zu ihrer Breite) blieb das PDMS in den engen, teils hinterschnittenen Kanälen mechanisch hängen, weshalb eine Antihafschicht auf dem SU8 benutzt wurde. Material der Wahl war HMDS, welches wie weiter oben beschrieben in gängigen Prozessen als Haftschicht zwischen Substrat und Photolack verwendet wird, hier aber den gegenteiligen Effekt erzielte. HMDS wurde bei 140°C über die Gasphase abgeschieden.

3.3.3 Abformung

Zu Beginn des Herstellungsprozesses der PDMS-Chips wurde das PDMS Sylgard 184 zunächst im Mischungsverhältnis 10 : 1 (Basis:Härter) gemischt und anschließend in einem Exsikkator evakuiert. Das hatte den Grund, dass Luftblasen, die sich durch das Mischen im PDMS befanden, herausgezogen wurden und an der Oberfläche zerplatzten. Das dazu benötigte Vakuum betrug etwa 1 mbar . Anschließend wurde das flüssige PDMS auf die Vorform gegossen, wo es sich gleichmäßig in den Strukturen verteilte. Teilweise musste es durch leichtes Schwenken der Vorform auf dieser verteilt werden. Damit das ca. 2 mm hohe PDMS nicht von der Vorform herunterfloss, wurde entweder ein starrer, speziell am ISAS angefertigter Gussrahmen (Polyoxymethylen - POM, umgangssprachlich: Delrin) oder ein Damm aus Panasil Contact Plus verwendet.

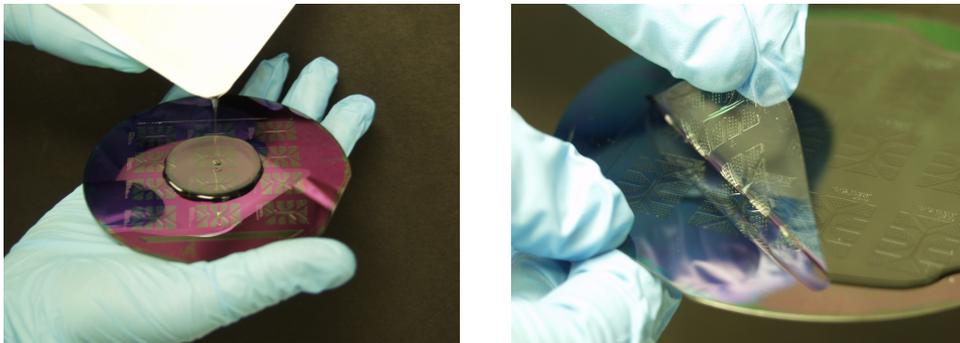


Abbildung 3.8: Photos zum Abformprozess von PDMS. Das flüssige PDMS wird auf die strukturierte Vorform gegossen, dort verteilt und thermisch vernetzt. Anschließend wird die PDMS-Schicht als strukturierter Teil der PDMS-Chips rückstandsfrei abgezogen.

Die Vorform wurde auf eine 100°C heiße Heizplatte gelegt, sodass das PDMS nach 5 min soweit ausgehärtet war, dass es an einem Stück rückstandsfrei entformt werden konnte. Die Abbildung 3.8 zeigt Photos zum Abformprozess.

Mit einem Skalpell wurden die Strukturen voneinander getrennt und so die Chips separiert. Um elektrische sowie fluidische Verbindungen zu ermöglichen, mussten abhängig vom Design einige Strukturen mit Durchgangslöchern versehen werden. Dazu wurde eine am ISAS entwickelte Stanzvorrichtung verwendet, die gängige Adernendhülsen unterschiedlicher Durchmesser als Stanzmedium benutzte [160]. Teilweise blieben die ausgestanzten Stücke in den Löchern hängen und mussten mit einer Pinzette entfernt werden.

Jede Vorform wies meist eine Vielzahl an Strukturen auf, die relativ ähnlich waren, sich aber im Detail (wie Kanalbreiten sowie Form und Schichtdicke der Dielektrika) doch voneinander unterschieden, sodass mit einem Abguss eine ganze Reihe an Experimenten durchgeführt werden konnte. Auf die Unterschiede und Feinheiten der einzelnen Designs wird in Kapitel 4 eingegangen. Speziell nur für einzelne Chips gebrauchte Herstellungsschritte werden ebenfalls dort erklärt.

3.3.4 Bonding

Zu diesem Zeitpunkt des Herstellungsprozesses waren die Kanalstrukturen noch zu einer Seite offen. Ein Bondingschritt schloss diese Seite dauerhaft flüssigkeitsdicht so stark, dass eine zerstörungsfreie Öffnung nicht mehr möglich gewesen wäre. Zum Verschließen wurden wahlweise flache, unstrukturierte PDMS-Stücke oder dünne Glasplatten verwendet.

PDMS-PDMS

Um PDMS flüssigkeitsdicht zu bonden, ist eine Behandlung im Sauerstoffplasma notwendig. Der zugehörige Prozessschritt wird Plasmabonding genannt.

Zu Beginn mussten beide zu bondenden Seiten frei von Verunreinigungen sein, um die Verbindung nicht negativ zu beeinträchtigen. Wenn die PDMS-Teile kurz zuvor hergestellt wurden, war davon auszugehen, dass sie sauber genug waren, sonst wurden sie mit Ethanol und Wasser gespült und anschließend mit Stickstoff getrocknet.

Der Schritt zur Oberflächenmodifikation fand in einer speziellen Vakuumkammer statt. Im Innern der Kammer waren zwei runde Aluminiumelektroden (je 150 mm Durchmesser) horizontal angebracht, von denen die obere an einen Teslagenerator, die untere an elektrische Masse angeschlossen war.

Die PDMS-Teile wurden mit der zu behandelnden Oberfläche nach oben auf die untere Elektrodenplatte gelegt und die Kammer evakuiert bis in ihr ein Druck von 1 mbar vorlag. Es war darauf zu achten, dass nicht eine zu große Fläche der Elektrode mit den PDMS-Stücken belegt wurde, denn die Stücke wirkten als Dielektrikum und beeinflussten das sich ausbildende Plasma negativ. Die Prozesskammer wurde durch ein Ventil von

der Vakuumpumpe getrennt und die Spannung eingeschaltet. Ein Plasma bildete sich zwischen den Platten aus. Da die Kammer über keinen Prozessgasanschluss verfügte und als Gas lediglich Umgebungsluft diente, brannte das Plasma mit violetter Farbe, charakteristisch für Stickstoff. Die Behandlungsdauer betrug 5 min . Danach wurde die Kammer mit Stickstoff belüftet und die Chips entnommen.

Verantwortlich für die Oberflächenmodifikation sind Sauerstoffradikale, die im Plasma durch Ionisation gebildet werden. Diese Radikale bewirken, dass sich an der Oberfläche des PDMS polare, äußerst reaktive Gruppen bilden, die für eine Hydrophilisierung der Oberfläche sorgen. Werden zwei plasmabehandelte PDMS-Stücke aufeinander gelegt, so reagieren die reaktiven Gruppen miteinander und gehen einen irreversiblen Verbund miteinander ein. Um zum einen eine Verunreinigung zu vermeiden und zum anderen den rasch abnehmenden Effekt der Oberflächenbehandlung auszunutzen, wurden die Teile direkt nach der Behandlung verbunden. Da die Reaktion der Oberflächen untereinander langsam stattfindet, ruhten die Chips 16 Stunden lang, bevor sie für Tests weiter verwendet wurden.

PDMS-Glas

Teilweise wurden die Chips nicht mit einem PDMS-Deckel sondern einer Glasplatte geschlossen. Das hatte vorrangig den Sinn, dass die Glasfaser zur Detektion eines Plasmas im Chip sehr nah an die Emissionsquelle heran geführt werden konnte und damit die Lichtintensitäten am Spektrometer maximiert werden konnte. Außerdem waren so zwar zerbrechlichere aber deutlich starrere und dabei gleichartig dichte Chips zu fertigen.

Als Glasplatten wurden $160 \mu\text{m}$ dicke, 24 mm breite, 40 mm lange Deckglasplättchen aus Soda-Lime-Glas verwendet, da ihre Größe gut zu den Dimensionen der Strukturen passte und auf ein Schneiden der fragilen Glasplatten verzichtet werden konnte.

Allerdings mussten bei einigen Strukturen Bohrungen in die dünnen Glasplatten vorgenommen werden, um den Chip in der richtigen Orientierung auf einem inversen Mikroskop platzieren und betreiben sowie gleichzeitig spektroskopische Aufnahmen durchführen zu können. Abhängig vom Chipdesign wurden die Punkte mit einem wasserfesten Stift auf der Glasplatte eingezeichnet. Zum Bohren der Löcher wurde die dünne Glasplatte auf eine stabilere Glasplatte gelegt und verblieb dort während des kompletten Bohrvorgangs. Es wurde ein beweglich auf einem Bohrstander befestigter Bohrschleifer (Langhals-Bohrschleifer LB/E, PROXXON GmbH, Niersbach, Deutschland) mit kugelförmigem Diamantbohrkopf mit einem Millimeter Durchmesser verwendet. Der Bohrschleifer wurde entsprechend Abbildung 3.9 in einem Winkel von 35° zur Horizontalen eingespannt, damit kein das Substrat berührender Punkt die Geschwindigkeit null besaß, um die Glasplatte zu entlasten. Der Bohrkopf wurde manuell senkrecht nach unten gedrückt, sodass

die Löcher mehr gefräst als gebohrt wurden. Der komplette Vorgang fand zur Kühlung des Bohrkopfes unter Wasser statt. Relativ häufig passierte es, dass die Platten beim Bohrvorgang brachen.

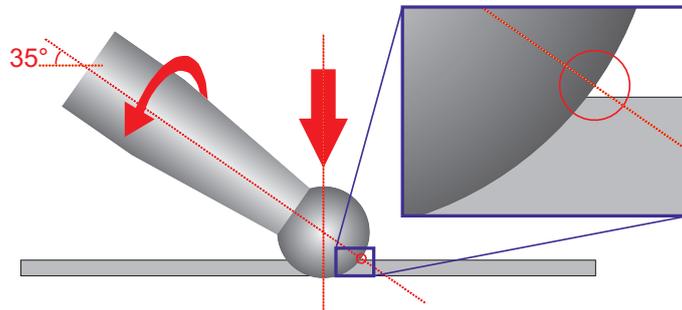


Abbildung 3.9: Bohren von Anschlusslöchern in eine Glasplatte. Der Bohrer mit seiner kugelförmigen Front wurde in einem 35° Winkel eingespannt, damit kein Berührungspunkt die Geschwindigkeit null besitzt, wie in der Vergrößerung zu erkennen.

Es war nicht möglich bei einer bestimmten Tiefe zu stoppen, sodass die Löcher weder an der Ober- noch an der Unterseite der Platte einen einheitlichen Durchmesser erhielten. In der Regel ergaben sich Löcher mit Durchmessern von ca. $800\ \mu\text{m}$ oben und ca. $300\ \mu\text{m}$ unten. Zusätzlich war problematisch, dass die gebohrten Löcher im Gegensatz zu den gestanzten Löchern im PDMS ein relativ großes Totvolumen aufwiesen. In diesem Volumen konnten sich Luftblasen im Flüssigkeitsstrom festsetzen und im Betrieb ähnlich wie ein Federelement als "Puffer" wirken.

Deutlich eleganter und hier der Vollständigkeit halber erwähnt ist die Methode des Sandstrahlens zur Erzeugung von Durchlöchern. Dabei wird eine photosensitive Folie auf das Glas aufgebracht, mit einer entsprechenden Maske belichtet und entwickelt. Anschließend wird über die gesamte Fläche gesandstrahlt. Das Ergebnis sind kleine Löcher an genau definierten Orten mit deutlich kleineren Totvolumina. Mit dieser Methode sind Löcher definierter Durchmesser bis zu einer Tiefe von $2\ \text{mm}$ möglich, wobei die Löcher konisch geformt sind und einen Winkel von ca. 70° aufweisen.

Auch wenn nicht gebohrt wurde, wurden die Glasplatten stets wie folgt gereinigt, um ein optimales Bond-Ergebnis zu erhalten:

- $5\ \text{min}$ in Aceton, spülen mit deionisiertem Wasser,
- $5\ \text{min}$ in Dimethylformamid (DMF), spülen mit deionisiertem Wasser,
- $15\ \text{min}$ in Methanol, spülen mit deionisiertem Wasser,
- $8\ \text{h}$ in 95°C heißer, neu angesetzter Peroxomonoschwefelsäure, spülen mit deionisiertem Wasser, trocknen mit Stickstoff.

Danach waren die Platten sauber und konnten verwendet werden.

Wenn sich die Löcher zur Kopplung des Chips an seine Peripherie im Glas befanden, mussten die strukturierte PDMS-Seite und Glasplatte nach der Plasmabehandlung zueinander ausgerichtet werden, bevor sie in Kontakt gebracht wurden. Das passierte auf einer im Rahmen dieser Arbeit speziell dafür entworfenen Vakuum-Justagevorrichtung auf einem inversen Mikroskop (Leica DM-IL, Leica Microsystems, Wetzlar, Deutschland). Das PDMS wurde mit der Strukturseite nach oben auf einem Stück transparenter Plastikfolie auf den Mikroskoptisch gelegt (um ein Verkleben mit der Glasplatte des Mikroskops zu vermeiden) und konnte so von unten über das Mikroskop betrachtet werden. Die Glasplatte wurde über das Vakuumsystem des Justageaufbaus angesaugt und damit nach oben gehalten. Wie Abbildung 3.10 zu entnehmen ist, war der Aufbau so auf dem Mikroskop angebracht, dass er zusammen mit dem Mikroskoptisch während des Justierens verfahren werden konnte.

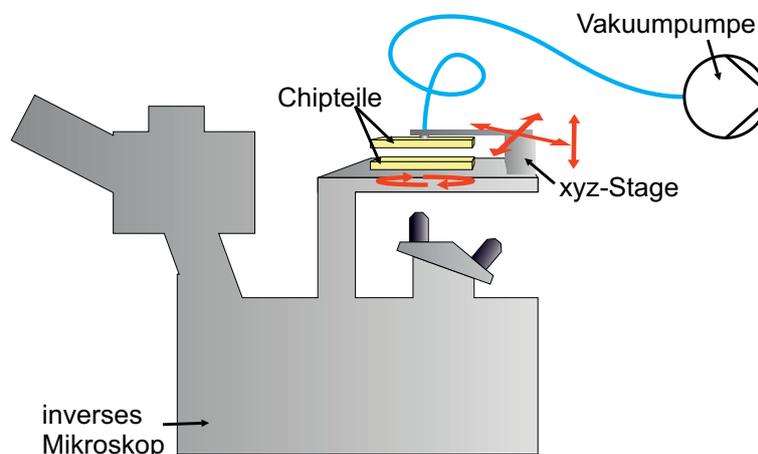


Abbildung 3.10: Mikropositioniersystem auf einem inversen Mikroskop diente der Justierung von Chipober- und -unterseite. Die Oberseite wurde mit einer xyz-Stage verfahren, während die Unterseite rotiert werden konnte.

Über Mikrometerschrauben und ein Rotationselement konnten PDMS- und Glasseite zueinander ausgerichtet und dann miteinander in Kontakt gebracht werden. Geringfügig problematisch bei der Ausrichtung war, dass beide auszurichtenden Objekte in verschiedenen Fokusebenen des Mikroskops lagen. Wurden sie nah zusammengebracht, damit die Fokusebenen näher beieinander lagen, so bestand stets die Gefahr, dass die beiden Oberflächen in Kontakt und ein Bonden nicht mehr möglich wäre. Daher musste relativ aufwendig auf die jeweilige Ebene fokussiert werden. Wünschenswert, aber leider nicht im Mikroskop integriert, wäre eine optische Blende gewesen. Mit einer weit geschlossenen Blende hätte der Fokusbereich deutlich vergrößert werden können.

3.4 Anschluss der Chips

Zur finalen Fertigstellung mussten die Chips noch fluidisch und elektrisch an ihre Umwelt angeschlossen werden. Um Gase und Flüssigkeiten in den Chip und wieder heraus zu bekommen, wurden kurze Kapillaren benutzt, die entweder angeklebt oder über die in das PDMS gestanzten Durchgangslöcher flüssigkeitsdicht gehalten wurden. Ein genormtes Chipinterface zur Aufnahme und zum einfachen reversiblen Anschluss des Chips, wie ihn Kortmann et. al. [21] zeigen, wäre wünschenswert gewesen, war aber aus zeitlichen und finanziellen Gründen nicht realisierbar.

3.4.1 Fluidikkopplung

Um die Flüssigkeiten und Gase in den Chip und wieder hinaus zu befördern, wurden außen Polyimid beschichtete Quarzglaskapillaren (CS - Chromatographie Service GmbH, Langerwehe, Deutschland) mit $360\ \mu\text{m}$ Außen- und $250\ \mu\text{m}$ Innendurchmesser verwendet.

Alle Zu- und Ablaufkapillaren bestanden stets aus mehreren, mit flexiblen Silikon-schläuchen untereinander verbundenen Teilstücken, von denen jeweils das direkt am Chip befestigte eine Länge von ca. $15\ \text{mm}$ hatte.

Bei Chips, die vollständig aus PDMS bestanden, war der fluidische Anschluss am simpelsten zu realisieren. Sah es das Design vor, so konnten die Kanäle durch einen vertikalen Schnitt durch die Strukturen seitlich geöffnet und die Anschlusskapillaren dicht in den flexiblen PDMS-Kanal hineingeführt werden. In der Regel wurden die Kapillaren ca. $5\ \text{mm}$ tief hineingeführt, sodass sie stabil gehalten wurden und nicht versehentlich herausgeholt werden konnten. Diese Verbindung hatte den großen Vorteil, dass mit sehr kleinen Totvolumina gearbeitet werden konnte. Nachteilig wirkte sich aus, dass seitlich relativ viel Platz für die Kapillaren benötigt wurde, der auf dem engen Mikroskopisch nicht immer zur Verfügung stand.

Gängige Methode zum Anschluss von Kapillaren an PDMS-Chips sind gestanzte Durchlöcher durch die strukturierte Schicht, wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben. Die $15\ \text{mm}$ langen Kapillaren wurden in die Löcher gesteckt und schlossen dicht mit dem umgebenen PDMS ab. Allerdings war die Befestigung recht instabil. Schon kleine Momente reichten aus, die Kapillaren aus den Löchern zu hebeln. Daher wurden die Kapillaren mit einer lediglich zur Stabilisierung dienenden PDMS-Schicht vergossen. Dazu wurde auf den Chip ein dafür angefertigter zerlegbarer Vergussrahmen (Polyoxymethylen) gesetzt und dieser ca. $5\ \text{mm}$ hoch mit flüssigem PDMS aufgefüllt, wobei darauf geachtet werden musste, dass kein PDMS von oben in die Kapillaren läuft und diese verstopft. Auf einer Heizplatte härtete das PDMS bei $100\ ^\circ\text{C}$ innerhalb von $10\ \text{min}$ aus und stabilisierte die Kapillaren.

Wenn der Anschluss bei Chips bestehend aus PDMS und Glas über Löcher in der Glasseite geschehen sollte, so wurden die 15 mm langen Kapillaren im ersten Schritt mit Ferrulen verklebt. Zunächst wurden Graphitferrulen (Typ $1/16''$ Graphite Ferrule, ID= $0,40\text{ mm}$, MasCom Technologies GmbH, Bremen, Deutschland) benutzt. In Chips, die mit Plasmen arbeiten, sollte aber nur dort als Masse wirkendes Material verbaut werden, wo es wirklich nötig oder unausweichlich war. Daher wurde mit eigens hergestellten Ferrulen aus PDMS (Durchmesser 4 mm , Höhe 3 mm) eine elektrisch isolierende Alternative zu Graphit gefunden. Hier wurden die Kapillaren mit Hilfe einer Spritzenkanüle mittig durch das PDMS hindurch gesteckt, sodass sie auf der Unterseite ca. $100\text{ }\mu\text{m}$ herauschaute. Die Oberseite dieses Elements wurde mit Araldite, ein Zweikomponentenklebstoff auf Epoxidharzbasis (Huntsman Advanced Materials, Salt Lake City, Utah, USA) verklebt und die Ferrule nach dreistündigem Trocknungsprozess passend auf das entsprechende Loch im Chip gesetzt. Eine weitere Verklebung mit Araldite befestigte Ferrule und Kapillare auf dem Chip.

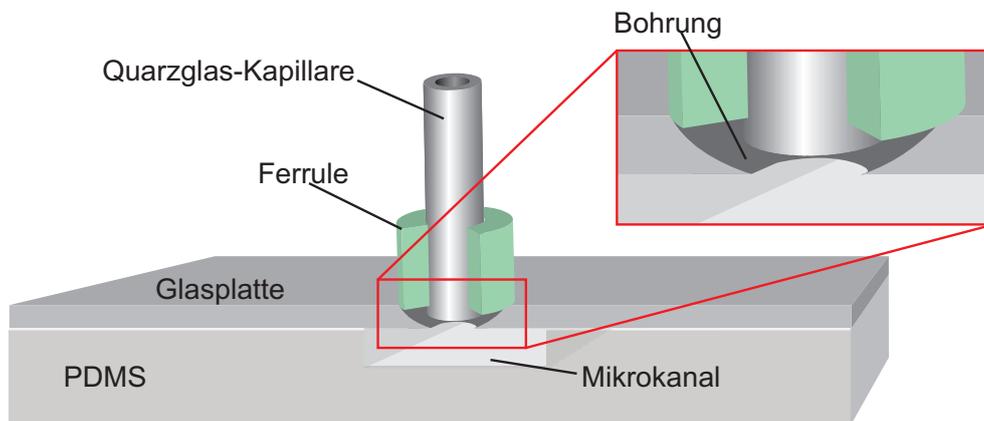


Abbildung 3.11: Ferrulen zum Halten der Kapillaren über den Glaslöchern. Erst wurde die Ferrule mit der Kapillare zu einem Bauteil verklebt, dann wurde dieses Bauteil auf den Chip geklebt.

Nachdem die Anschlüsse direkt am Chip befestigt waren, galt es, Flüssigkeiten und Gase in den Chip zu bringen.

Die Flüssigkeiten wurden stets in einer Spritze aufgezogen und ein simpler Adapter von Spritzenkanüle ($0,60 \times 30\text{ mm}$ BL/LB, Sterican, B. Braun Melsungen AG, Melsungen, Deutschland) zu Kapillare angeschlossen, wie ihn Abbildung 3.12 zeigt.

Zur Verklebung zwischen Spritzenkanüle und Kapillare wurde erneut Araldite verwendet. Die Flüssigkeit hatte direkten Kontakt zur metallischen Spritzenkanüle, sodass dort direkt die zur Chipversorgung benötigte Spannung angelegt werden konnte. Über einen Gummischlauch wurde die am Chip befindliche Kapillare mit dieser Kapillare verbunden und die Flüssigkeitsversorgung mit dem Spritzenpumpensystem (Nemesys, Cetoni GmbH,

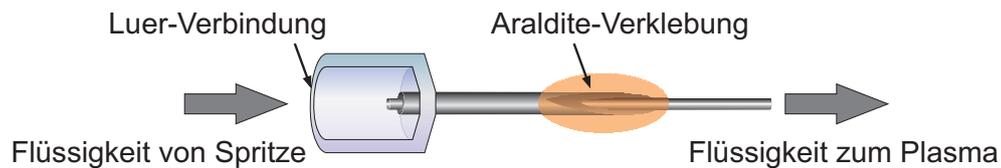


Abbildung 3.12: Erster Adapter von Luer-Spritzenkanüle zu Kapillare. Die Kapillare wurde in die Spritzenkanüle geschoben. An der Spitze der Spritze wurden beide Teile miteinander verklebt, sodass die Probenflüssigkeit mit dem Metall in Kontakt kam.

Korbußen, Deutschland) hergestellt.

Der Gasanschluss war schwieriger zu realisieren. Es sollte mit Durchflussmengen von $1 - 1000 \mu\text{L}/\text{min}$ gearbeitet werden können, sodass die Benutzung eines Massflowcontrollers nicht möglich war. Daher wurde das Gas zunächst über ein Gummiseptum in einer Spritze aufgezogen und dann gleichartig wie die Flüssigkeit von dort aus mit einer Spritzenpumpe in den Chip gepumpt. Das hatte den Vorteil, dass eine definierte Fließgeschwindigkeit eingestellt werden konnte, aber den Nachteil, dass Fremdgase beim Befüllen und Umstecken der Spritze eindringen konnten und das aufgezogene Gas verunreinigt wurde. Alternativ dazu wurde später das Gas direkt vom Hausgasanschluss über einen Kunststoffschlauch bis kurz vor den Aufbau geführt. Zum Einstellen der Durchflussmenge wurde eine Kapillare mit deutlich kleinerem Innendurchmesser in das Leitungssystem verbaut. Diese Kapillare war via Gummischlauchverbindungen an die Eingangskapillare des Chips angeschlossen.

3.4.2 Elektrische Kopplung

Auch die elektrische Kopplung konnte über verschiedene Wege erfolgen.

Die einfachste Weise war, den elektrischen Strom von außen über die Flüssigkeit ins Innere des Chips einzukoppeln. Dazu mussten lediglich die Kanülen der Spritzen kontaktiert werden. Nachteil dieser Methode war, dass die Flüssigkeit gut leitfähig sein musste, um nicht einen großen Spannungsabfall hervorzurufen.

Die zweite Möglichkeit bestand darin, Drähte in den Chip einzuführen und damit den Weg, den der Strom in der Flüssigkeit zurücklegen muss, zu minimieren. Wenn nicht gesondert beschrieben, handelte es sich in dieser Arbeit bei den in den Chip eingeführten Drähten stets um Wolframdrähte mit einem Durchmesser von $80 \mu\text{m}$.

Wurden PDMS-Glas-Chips benutzt, so war eine weitere verwendete Methode, Metallelektroden auf die im Chip liegende Seite der Glasplatte zu strukturieren. Der dazu notwendige Schritt war ein Lift-off Prozess, welcher in Abbildung 3.13 skizziert ist.

Als erstes wurde ein Photolithographieschritt durchgeführt, bei dem die Flächen, die

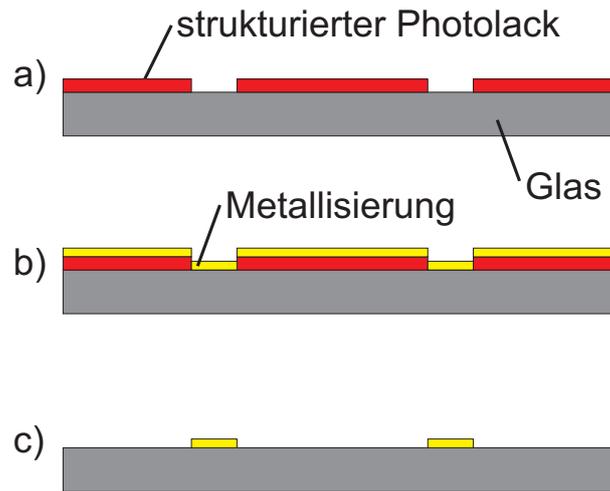


Abbildung 3.13: Lift-off Prozess zur Herstellung von Elektroden. Dieser Prozess kann komplementär zum Metallätzen verwendet werden. Oft sind so sehr viel sauberere Strukturkanten erreichbar.

als Elektroden erscheinen sollten, im Entwicklerbad entfernt wurden. Danach folgte ein Sputterschritt, bei dem vollflächig 200 nm Kupfer auf die strukturierte Seite aufgebracht wurde. Ein Bad in Aceton entfernte die Lackschicht zusammen mit der darüber liegenden Metallschicht, sodass Metallstrukturen nur noch an den Stellen zu finden waren, wo das Metall direkten Kontakt zum Substrat hatte. Bei diesem Weg war eine vollständige nachträgliche Reinigung der Glassubstrate zur Vorbereitung auf die Plasmabehandlung nicht mehr möglich, da die Peroxomonoschwefelsäure die Metallstrukturen angegriffen hätte. Folglich musste auf diesen Schritt verzichtet werden. Die Stromkopplung zur Flüssigkeit erfolgte bei all diesen zuvor genannten Methoden auf direktem Weg.

Ein anderer Weg sah eine Kopplung des Stroms über ein Dielektrikum vor. Dazu wurde entweder ein Draht bis vor eine den Flüssigkeitskanal isolierende Membran in den Chip eingeführt oder eine aufgeschmolzene Metalllegierung in einen gesonderten, isolierten Kanal in den Chip gesaugt. Bei der Metalllegierung handelte es sich um rosesche Legierung, ein Gemisch aus Bismut, Blei und Zinn, das bei relativ geringer Toxizität eine sehr niedrige Schmelztemperatur von $98\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufwies. Mit einer Infrarotlampe, die den Chip von oben bestrahlte und einer Heizplatte, die ihn von unten erhitze, wurde jeweils ein über einem Zugangsloch des Elektrodenkanals liegendes Stück der Legierung aufgeschmolzen. Über eine Vakuumpumpe mit vorgeschalteter Waschflasche wurde die flüssige Legierung in den Kanal gesaugt. An das überschüssige, auf der Oberfläche des Chips befindliche Metall wurde ein Kupferdraht gelötet, der an eine Spannungsquelle angeschlossen werden konnte.

3.4.3 Justage des optischen Systems

Um das vom Plasma emittierte Licht in das Spektrometer zu führen, wurden verschiedene Varianten eingesetzt, die im Rahmen dieser Arbeit sukzessive entwickelt wurden. Generell ist es günstig, den Detektor (in diesem Fall das Spektrometer) möglichst nah an die Quelle (hier das Plasma) zu bringen. Dazu standen verschiedene Wege zur Verfügung. Entweder konnte das Plasma über eine Kollimatorlinse in die Faser gebracht werden oder der Strahlenweg des Mikroskops, auf dem der Chip betrieben wurde, direkt dazu verwendet werden, indem die Kamera durch eine Faserhalterung mit angeschlossener Faser ersetzt wurde. Abbildung 3.14 zeigt diese Methode.

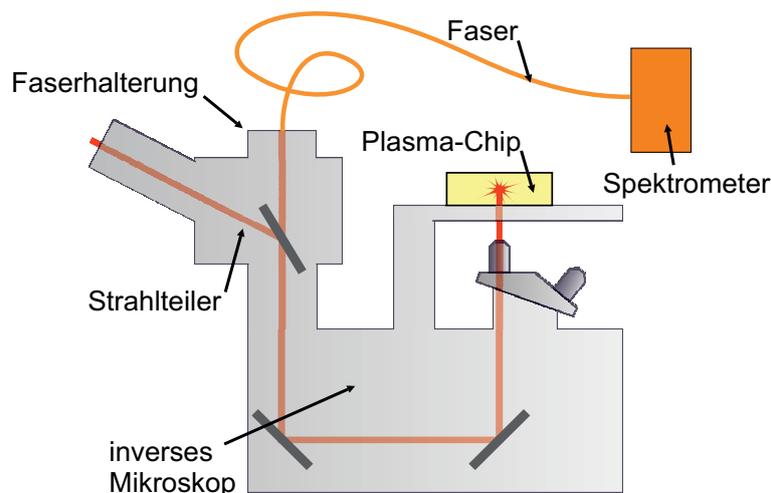


Abbildung 3.14: Lichtweg von Plasma zu Spektrometer, erste Variante: Der Strahlenweg über die Spiegel innerhalb des Mikroskops wird verwendet. Statt einer Kamera wurde eine zum Spektrometer kontaktierte Glasfaser an den C-Mount-Adapter angeschlossen.

Als lichtstarke Alternative wurde eine Glasfaser direkt im Chip integriert. Dazu wurde der mit Kapillaren versehene Chip mit einem speziellen Rahmen aus Polyoxymethylen umgeben, wie er in Abbildung 3.15 zu sehen ist.

In die runde Öffnung im oberen Balken des Vergussrahmens wurde eine abgesägte Spritzenkanüle gesetzt und der Rahmen so auf einem Mikroskop ausgerichtet, dass die Kanüle direkt über dem Ort platziert wurde, an dem später das Plasma erwartet wurde. Die Kanüle diente dabei lediglich als Platzhalter für eine Glasfaser. Der Vergussrahmen wurde mit flüssigem PDMS 5 mm hoch aufgefüllt und das Polymer ausgehärtet. Die Spritzenkanüle wurde herausgezogen und der Vergussrahmen abgenommen. Der Ort, an dem zuvor die Kanüle steckte, konnte nun als Einfassung für eine Glasfaser verwendet werden. Es war dadurch eine stabile, sehr genaue Ausrichtung der Faser gegenüber dem Ort, an dem das Plasma entstehen sollte, möglich.

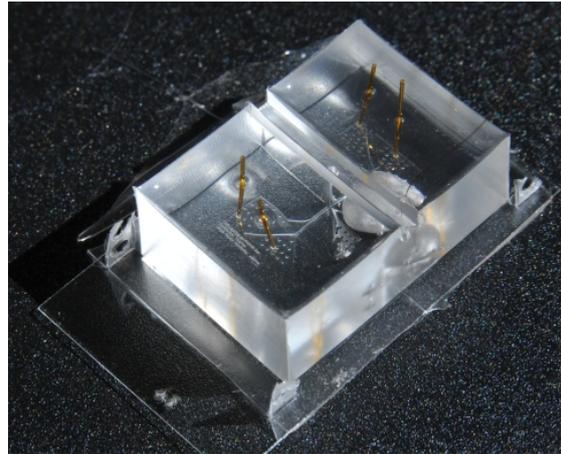
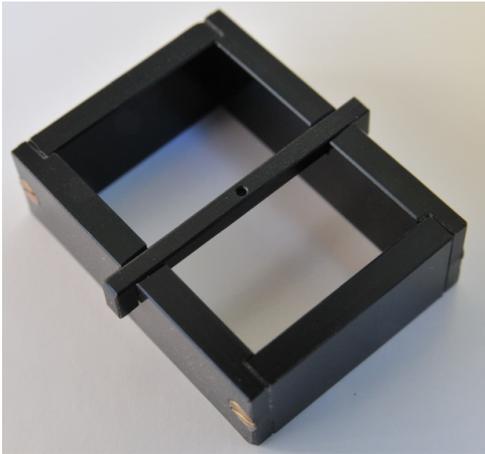


Abbildung 3.15: Links: Vergussrahmen für PDMS mit Faserhalterung. In diese Halterung wurde ein Platzhalter für eine Glasfaser eingesetzt, der Rahmen ausgerichtet um einem PDMS-Chip gelegt und mit flüssigem PDMS aufgefüllt. Rechts: Nach dem Aushärten lag so eine passive Justierung für eine Glasfaser vor.

4 Plasmen in Mikrofluidikchips

Zur Entwicklung sämtlicher Chipdesigns wurden die in Kapitel 2.1.5 erklärten Ähnlichkeitsgesetze herangezogen. Zuvor wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem das pd -Produkt für Argon und Helium ermittelt wurde. Wie in Abbildung 4.1 dargestellt, wurde dazu eine zehn Zentimeter lange Glasröhre, an deren beiden Enden sich jeweils Hohlelektroden aus Edelstahl befanden, evakuiert und mit den Edelgasen gespült, sodass sich ein Druck von etwa 10 mbar einstellte. An den Elektroden wurde eine Potentialdifferenz von 400 V_{DC} angelegt, sodass ein Plasma gezündet werden konnte.

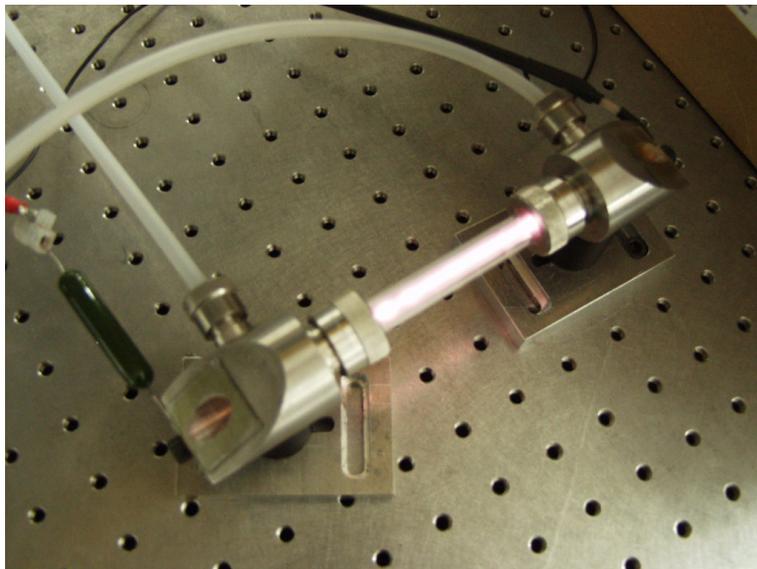


Abbildung 4.1: Laborplasma mit Edelgas zur Bestimmung des pd -Produkts. Der rechte Kunststoffschlauch führt zu einer Vakuumpumpe, der linke wird als Versorgungsleitung für das Edelgas verwendet. Rechts ist ein Hochspannungsgenerator angeschlossen, links elektrische Masse über einen Lastwiderstand. Im Entladungsrohr aus Glas ist die charakteristisch leuchtende positive Säule erkennbar.

Im Experiment stellte sich ein Kathodenfall, welcher von der Seite beobachtet werden konnte, von etwa 5 mm ein. Daraus ergab sich, dass bei einem pd -Produkt für Helium bei $5\text{ mbar} \cdot \text{cm}$ und für Argon bei $1\text{ mbar} \cdot \text{cm}$ mit einer Zündspannung von 400 V gearbeitet werden konnte. Für den Kathodenfall in den Chips, in denen bei annähernd Atmosphä-

rendruck gearbeitet werden sollte, bedeutete dies, dass er abhängig vom eingesetzten Gas zwischen 10 und 50 μm bei gleichartigen Verhältnissen im Plasma liegen würde. Der Elektrodenabstand sollte demnach räumlich in etwa der gleichen Region liegen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Chipdesigns entwickelt. Um sie problemlos auseinanderhalten zu können, wurde jeder einzelne Chip einer Maske entsprechend lithographisch gekennzeichnet, indem Dateiname und Parameter des einzelnen Chips an passender Stelle integriert wurden.

4.1 Direkt gekoppeltes 3-Fluss-System in PDMS

Zunächst sollte versucht werden, zwei gleichartige Flüssigkeitsströme durch einen Gasstrom zu trennen und im Gaskanal an einem definierten Ort ein Plasma zu zünden. Dabei sollte die zu analysierende Flüssigkeit Teil der beiden Flüssigkeitsströme sein. Großer Vorteil dieser Idee gegenüber vergleichbaren Systemen war dabei, dass das Plasma zwischen zwei Flüssigkeitsfronten brennen sollte und kein direkter Kontakt der Metallelektroden zum Plasma bestand, was eine spektroskopische Messung verfälschen könnte.

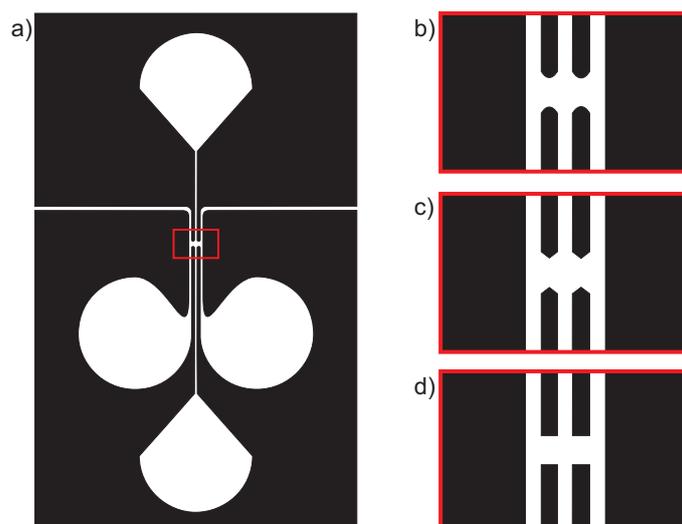


Abbildung 4.2: Erstes Chipdesign: Layout für direktes Plasma zwischen Flüssigkeitsfronten. Die Breite der Kanäle sowie der Trennbarrieren lag bei 100 μm . a) globales Chipdesign eines einzelnen Chips, b) rundes Ende, c) spitzes Ende, d) flaches Ende der Trennbarrieren.

Wie in Abbildung 4.2 zu erkennen ist, definierte sich der Ort des Plasmas durch den Bereich, in dem die drei Kanäle durch eine Unterbrechung der zwischen ihnen liegenden Barrieren verbunden sind. Teil a) der Abbildung gibt einen Überblick über einen einzelnen Chip, von denen insgesamt 16 auf einem Maskenlayout gezeichnet waren. Die vier

großen, runden Gebiete markieren die Zulaufgebiete für die Flüssigkeit bzw. Zu- und Ablaufgebiet für das Gas. Mit einem Durchmesser von etwa 2 mm erlaubten sie eine einfache Justierung der Versorgungskapillaren per Hand. Da mit extrem kleinen Flüssigkeitsmengen gearbeitet werden sollte und der Flüssigkeit kein großer Flusswiderstand entgegenwirken sollte, liefen die Flüssigkeiten vorerst zur Seite aus dem Chip hinaus. Die dazu nötige Öffnung der Chips wurde automatisch bei der Freistellung der einzelnen Chips per Skalpell erreicht. Der Bereich, in dem die Kanäle zusammengeführt sind, ist durch das rote Rechteck hervorgehoben und für verschiedene Chipgeometrien in b), c) und d) vergrößert dargestellt. Die hier gezeigte Variation sollte der Überprüfung dienen, welche Geometrie der Enden der Barrieren für ein optimales Fließverhalten von Gas und Flüssigkeiten sorgte. In diesem ersten Design waren die Kanäle sowie die Trennbarrieren jeweils $100\ \mu\text{m}$ breit. Im Vorfeld durchgeführte Experimente zeigten, dass Trennbarrieren mit einer Breite von $50\ \mu\text{m}$ zu dünn waren, um den Drücken im Chip standzuhalten. Sie rissen beim Betrieb auf und Gas gelangte in die Flüssigkeitskanäle. Wo genau die Wände aufrissen, konnte im Nachhinein nicht festgestellt werden, da der Chip nicht zerstörungsfrei auseinandergenommen werden konnte. Es ist nicht auszuschließen, dass ein unzureichendes Bonding für das Zerreißen verantwortlich war. Kanalwände von $100\ \mu\text{m}$ Breite zeigten aber durchweg eine gute Stabilität und sollten keinerlei Nachteile bedeuten, daher wurden sie für die weiteren Experimente verwendet. Die Breite der drei einzelnen Kanäle betrug $100\ \mu\text{m}$ und die Strukturhöhe der Chips (entsprechend der Lackdicke der Vorform) $65\ \mu\text{m}$.

Als erstes wurde probiert, stabile Grenzflächen zwischen Gas und Flüssigkeiten zu erhalten, ohne eine Spannung an den Chip anzulegen. Wie in Abbildung 4.3 zu entnehmen ist, wurde das Gas mit- und gegenläufig zum Flüssigkeitsstrom in den Chip befördert und verschiedene Fließverhältnisse von Flüssigkeit zu Gas getestet.

Zur besseren Einstellbarkeit des Gasstroms wurde das Gas in einer Spritze aufgezogen und über eine Spritzenpumpe in den Chip befördert. Die Fließverhältnisse ergaben sich aus der Wahl der Spritzen, welche stets mit der gleichen Vorschubgeschwindigkeit zusammengedrückt wurden: Für die Flüssigkeiten wurden zwei separate $1\ \text{mL}$ Spritzen (B. Braun Melsungen, Melsungen, Deutschland) benutzt, für das Gas kamen Spritzen der Volumina $1, 2, 5, 10$ und $20\ \text{mL}$ (B. Braun Melsungen, Melsungen, Deutschland) zum Einsatz. Da die Spritzen nicht alle gleich lang waren, sie aber in der Spritzenpumpe mit der gleichen Vorschubgeschwindigkeit zusammengeschoben wurden, sind die Verhältnisse der Durchflussraten ungleich zu deren Volumenverhältnissen und daher Tabelle 4.1 zu entnehmen.

Als Flüssigkeit diente zunächst nur deionisiertes Wasser. Sie floss mit Fließgeschwindigkeiten zwischen 1 und $10\ \mu\text{L}/\text{min}$ durch die Kanäle. Das entsprach einem relativ

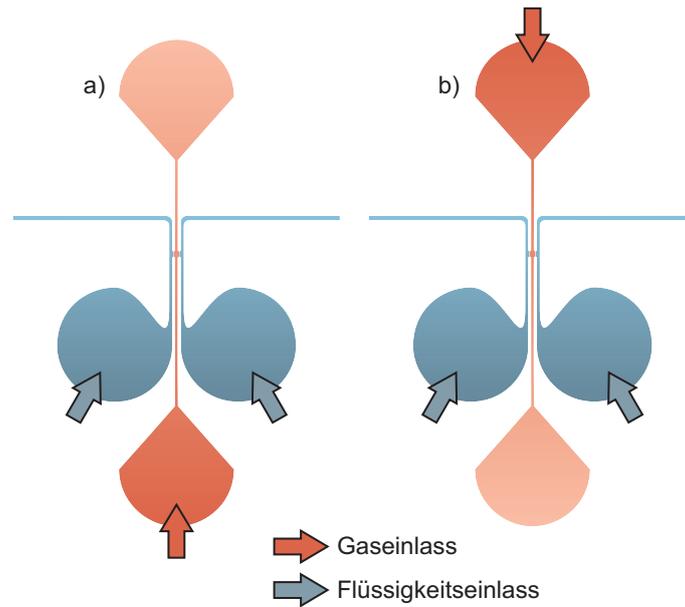


Abbildung 4.3: Erstes Chipdesign: Prinzip der Trennung von Gas- und Flüssigkeitsstrom.
 a) Gas (rot) und die beiden Flüssigkeitsströme (blau) fließen in die gleiche Richtung. In Bild b) fließen sie in entgegengesetzter Richtung.

Volumen _{Gas}	Verhältnis Gas- zu Flüssigkeitsfluss
1 mL	1
2 mL	4,3
5 mL	7,1
10 mL	11,4
20 mL	16,9

Tabelle 4.1: Durchflussmenge für verschiedene Spritzenarten.

schnellen Vorschub der Wasserteilchen von ca. 17 cm/min bis $1,7 \text{ m/min}$. Eine geringere Förderleistung war durch die Spritzenpumpe allerdings nicht pulsationsfrei möglich. Als Gas wurde Helium 5.0 (Reinheit 99,999 %, Rest andere Gase) verwendet.

In den hydrophoben Kanälen zeigten die Trennflächen ein Bestreben, entlang der Fließrichtung den kürzesten Abstand zwischen den Trennbarrieren zu bilden. Es war zu erwarten, dass spitzere Enden die Stabilität der Grenzflächen begünstigen sollten. Da die Auflösung der Photomasken für kantige Strukturen aber nicht ausreichte, wurden runde Enden in allen nachfolgenden Designs gewählt. Wie Tabelle 4.2 zu entnehmen ist, zeigten die Experimente, dass der Gasstrom mindestens fünfmal schneller fließen sollte als die Flüssigkeitsströme, um konstante Grenzflächen zu erhalten. Ohne angelegte Spannung konnten die Grenzflächen auch zwischen runden Enden der Barrieren relativ stabil über

einen Zeitraum mehrerer Minuten gehalten werden. Gegenläufige Flüsse von Gas und Flüssigkeit waren während der Experimente stabiler als gleichgerichtete. Deshalb wurde ab diesem Zeitpunkt stets mit gegenläufigen Flüssen gearbeitet.

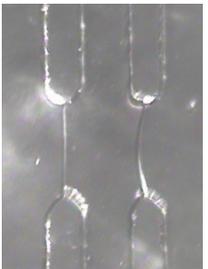
Fließgeschwindigkeit Flüssigkeit : Gas	1 : 4,3	1 : 7,1	1 : 11,4	1 : 16,9
resultierendes Bild				

Tabelle 4.2: Erstes Chipdesign: Fotos zu Trennflächen zwischen Gas und Flüssigkeiten für verschiedene Fließverhältnisse. Das Gas floss im mittleren Kanal gegenläufig zur Flüssigkeit in den beiden äußeren Kanälen. Unterhalb eines Fließverhältnisses zwischen Flüssigkeit und Gas von 1 : 7,1 konnte kein stabiler Fluss erreicht werden.

Nun sollte ein Plasma zwischen den beiden Flüssigkeitsfronten des oben beschriebenen Chips gezündet werden. Da die Kontaktierung über die flüssigen Elektroden selbst erreicht werden sollte, wurde dazu ein leitfähiges Medium benötigt. Deionisiertes Wasser konnte demnach nicht mehr benutzt werden, und es wurden NaCl-Lösungen der Konzentrationen 10, 100 und 1000 mM ($1 M \hat{=} 1 \frac{mol}{L}$) angesetzt. Dazu wurden 58,44 g NaCl in einem Liter deionisierten Wasser gelöst, um eine einmolare Stammlösung zu erhalten und dann durch zweifaches Verdünnen im Verhältnis 1 : 10 mit Wasser die beiden weiteren wässrigen Lösungen hergestellt. Die spezifischen Widerstände dieser Lösungen sind in Tabelle 4.3 ersichtlich.

Konzentration NaCl	spezifischer Widerstand
1000 mM	13,5 $\Omega \cdot cm$
100 mM	109 $\Omega \cdot cm$
10 mM	980 $\Omega \cdot cm$

Tabelle 4.3: Spezifische Widerstände für verwendete NaCl-Lösungen errechnet aus den Werten aus [161].

Wie Abbildung 4.4 zu entnehmen ist, wurden für den Betrieb des Chips mit der NaCl-Lösung Elektroden an die elektrisch zur Flüssigkeit kontaktierten Spritzenkanülen der

Flüssigkeitszufuhr angeschlossen und eine regelbare Gleichspannung U_{QDC} über einen Lastwiderstand angelegt.

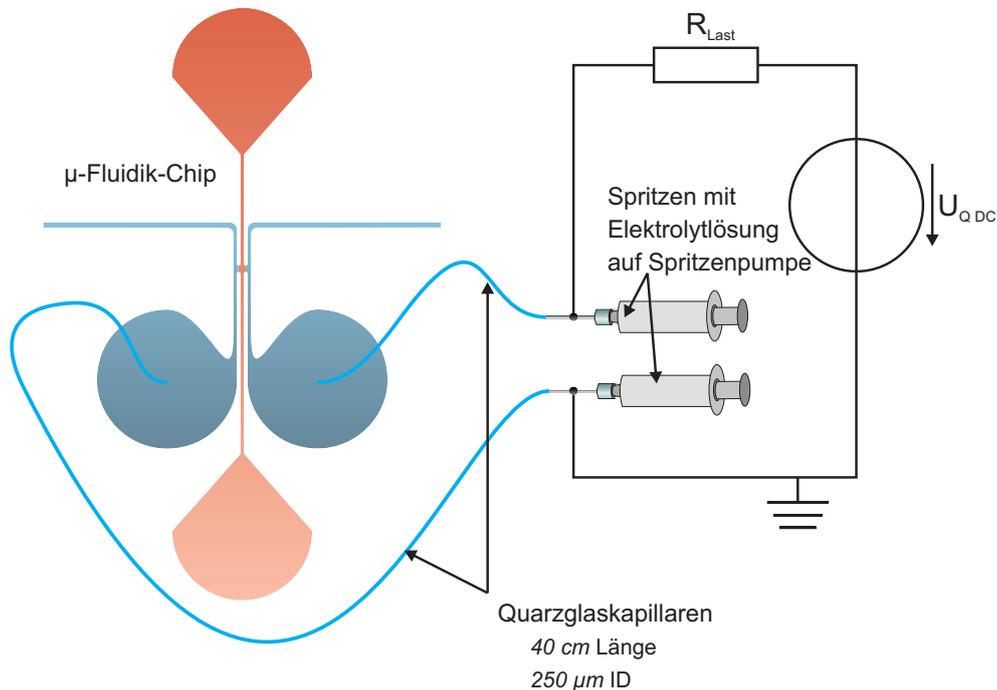


Abbildung 4.4: Erstes Chipdesign: Anschluss der Fluidikversorgung und der elektrischen Schaltung an den Chip. Die elektrische Kopplung wurde über die metallischen Spritzenkanülen über die Zufuhrkanäle der Flüssigkeit über einen in Reihe geschalteten Lastwiderstand vorgenommen.

Folgende Tabelle 4.4 zeigt die groben elektrischen Kenndaten der Schaltung für die einzelnen Elektrolytkonzentrationen.

Der Lastwiderstand arbeitete in diesem Fall als zusätzliche Spannungsbegrenzung, um im Kurzschlussfall den Generator zu schützen. Zwar war kein Plasma zu beobachten, dennoch begannen die Grenzflächen beim Anlegen der Spannung von 100 V zu fluktuieren, sodass kein stabiler Betrieb mehr möglich war. Als Grund dafür wurde zunächst eine starke Erwärmung der Flüssigkeit bis zum Siedepunkt innerhalb der Spritzenkanülen angesehen. Es ist davon auszugehen, dass die Entstehung einer Gasblase von 1 nL Volumen (entspricht einem Würfel mit $100\text{ }\mu\text{m}$ Kantenlänge, also in etwa der Dimension des Kanals) pro Sekunde die Fronten hinreichend stark fluktuieren lassen. Mit einer einfachen Rechnung kann bestätigt werden, dass die Erwärmung Grund für die Instabilität sein könnte: Wasser hat eine molare Masse von $18\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, was einem molaren Volumen von $18\frac{\text{mL}}{\text{mol}}$ entspricht. Geht das Wasser in die Gasphase über, so enthält der Wasserdampf $22,4\frac{\text{L}}{\text{mol}}$, was einer Volumenzunahme um den Faktor 1244 entspricht. Um Wasserdampfblasen von 1 nL Volumen zu erzeugen, ist es demnach erforderlich, $0,8\text{ pL}$ Wasser zu verdampfen.

Konzentration NaCl	Widerstand im Aufbau	Stromfluss	Stromdichte
1000 mM	2,2 MΩ	45 μA	92 mA/cm ²
100 mM	17,8 MΩ	5,6 μA	11,5 mA/cm ²
10 mM	160 MΩ	0,63 μA	1,3 mA/cm ²

Tabelle 4.4: Erstes Chipdesign: Elektrische Kenndaten für verwendete NaCl-Lösungen errechnet aus Leitfähigkeitsangaben aus [161]. Im Aufbau waren 40 cm lange Kapillaren mit 250 μm Innendurchmesser verbaut. Der Strom musste über die gesamte Kapillare (Zu- und Ablauf) fließen, was einen recht hohen Gesamtwiderstand und daraus resultierend einen kleinen Stromfluss und eine geringe Stromdichte ergab.

Zur Verdampfung eines Liters muss eine Energie von 2594 kJ aufgewandt werden, welche sich aus der Energie für die Erwärmung des Wassers von 20 °C auf 100 °C von 334 kJ, einer Erhöhung der inneren Energie von 2088 kJ und einer Energie für die Änderung des Volumens in Höhe von 169 kJ zusammensetzt. Für die Verdampfung von 0,8 pL Wasser ist demnach eine Energie von 2,1 μJ erforderlich. Wenn dies einmal pro Sekunde geschehen soll ist eine Leistung von 2,1 μW nötig. Abhängig von der Elektrolytkonzentration ergeben sich nach Tabelle 4.4 unterschiedliche Stromstärken im μA-Bereich. Bei einer angelegten Spannung von 100 V resultieren Leistungen zwischen 63 μW und 4,5 mW, was ausreichend für die Verdampfung von 0,8 pL Wasser zu 1 nL Wasserdampf ist. Die entstehenden Gasblasen verdrängten die Flüssigkeit, was sich bis in den beobachteten Raum fortsetzte und dort zu starken Fluktuationen führte. Ohne dass im Chip ein Plasma zu beobachten war, konnte nach kurzer Betriebszeit eine Veränderung der Oberfläche der Chipinnenseite erkannt werden. Vermutlich handelte es sich um Salzablagerungen.

Da Reaktionen an den Metallelektroden nicht genau beobachtet werden konnten, wurde ein neues Chipdesign entworfen, in dem die Elektroden die Flüssigkeit im Sichtbereich des Mikroskops kontaktierten. Das hatte den weiteren Vorteil, dass keine große Spannung mehr über die Flüssigkeit abfallen konnte, da die Elektroden nun sehr viel näher zueinander orientiert waren. Zudem war im ersten Chipdesign für die großen Anschlussgebiete das Verhältnis ihrer Breite von ca. 2 mm zu ihrer Tiefe von 65 μm ungünstig. Beim Bonden bestand die Gefahr, dass die Anschlussgebiete zu stark zusammengedrückt werden, in dem Bereich verkleben und ein Anschluss des Chips nicht mehr möglich war. Daher waren im neuen Design Stützstrukturen in den Anschlussgebieten integriert.

Für eine genaue Justierung der Elektroden bot sich an, diese auf einer Glasplatte vorzustrukturieren, wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben und in Abbildung 4.5 gezeigt wird. Auch die Punkte, an denen für die fluidische Kontaktierung durch den Chip gebohrt

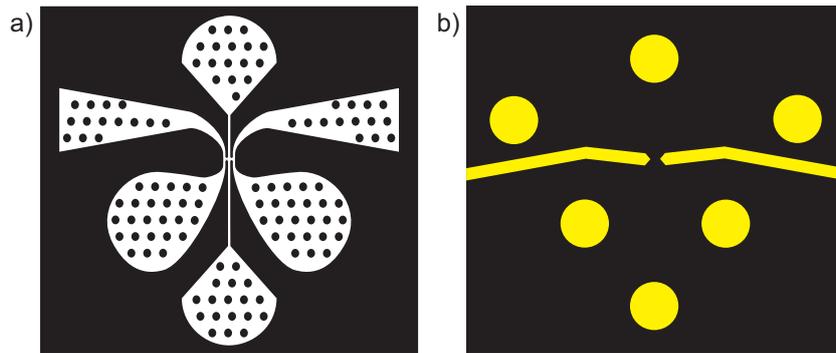


Abbildung 4.5: Zweites Chipdesign: Layout. a) PDMS-Bodenplatte: Kanäle mit Stützstrukturen in den Anschlussgebieten, b) Glasplatte als Deckel: strukturierte Metallelektroden sowie metallische Kennzeichnung der Bohrlocher für die fluidischen Anschlussöffnungen.

werden musste, wurden mit Metall gekennzeichnet. Nach dem Bohren der Glasplatte und der Plasmabehandlung beider Teile wurden die Strukturen ausgerichtet und aufeinander gelegt, wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben ist. Das Ergebnis der Justierung zeigt das Photo in Abbildung 4.6.

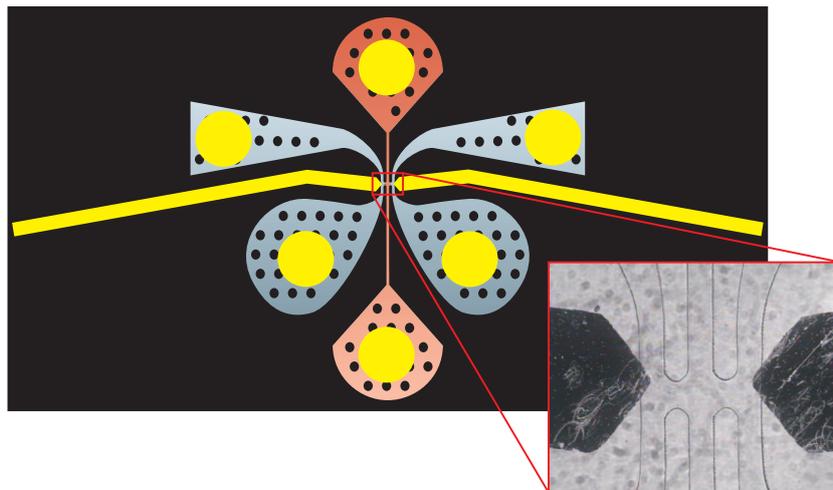


Abbildung 4.6: Zweites Chipdesign: Ausrichtung von elektrischen und fluidischen Strukturen. Die elektrische Strukturen (gelb) befinden sich auf einer $145 \mu\text{m}$ dünnen Glas-Deckelplatte, die fluidischen Strukturen in der PDMS-Bodenplatte. Rötlich eingefärbt ist der Gaskanal, der gegenläufig zu den blau eingefärbten Flüssigkeitskanälen durchflossen wurde. Rechts unten ist ein Photo des Herzstücks eines so entstandenen Chips zu sehen.

Das Bonding, das nach dem sechzehnstündigen Warteschritt in der Regel ausgesprochen gut haftete, war nahezu nicht vorhanden. Der Bondingschritt wurde noch einmal mit gleichartigen Strukturen wiederholt. Bei genauer Betrachtung der Vorgänge in der

Plasmakammer wurde festgestellt, dass sich bei der Behandlung von metallisierten Gegenständen die Plasmafilamente stets zu den als Masse wirkenden Metallstrukturen zogen und demnach eine Behandlung der umliegenden Bereiche nicht stattfand. Als Folge dessen waren die Chips undicht und daher nicht zu verwenden. Die Experimente zu auf Glas strukturierten Elektroden wurden nicht mehr weitergeführt, da keine Lösung dieses Problems in Aussicht stand.

Es musste eine andere Lösung gefunden werden, die Elektroden nah an den Ort des Plasmas heranzuführen. Da die Elektroden erst nach dem Bondingschritt eingebracht werden konnten, lag es nahe, dünne Metalldrähte über vordefinierte Kanäle in den Chip einzuführen. Das dazu angepasste Design zeigt Abbildung 4.7.

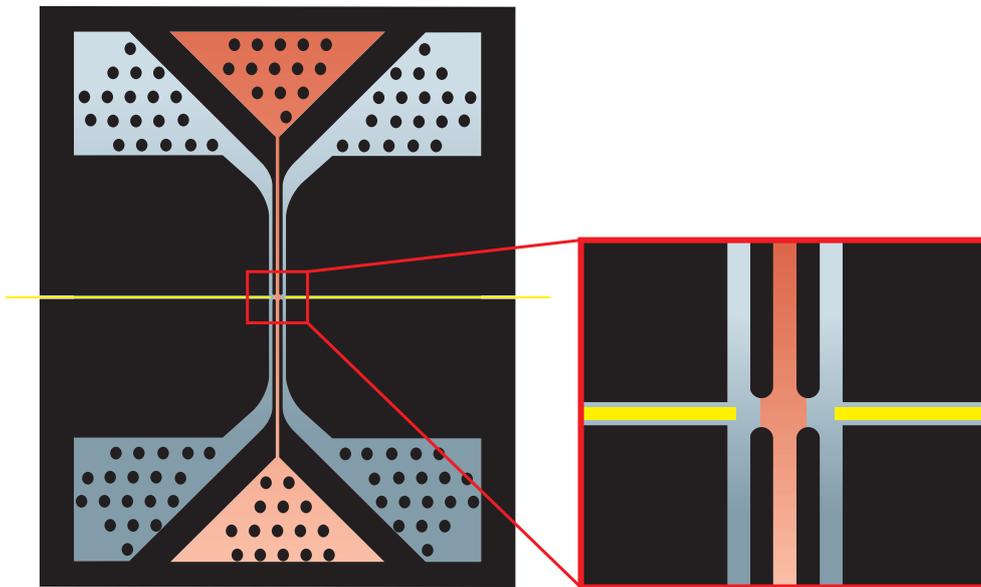


Abbildung 4.7: Drittes Chipdesign: Layout. Metalldrähte zur direkten Kontaktierung im Chip. Nach dem Bonding der Chips wurden Wolframdrähte bis in die Flüssigkeitskanäle über eigens dafür vorgesehene Elektrodenkanäle in den Chip geführt.

Damit die Fluide nicht durch die Elektrodenkanäle nach außen strömen konnten, wurden die Seiten der Chips, in die die Elektroden eingeführt wurden, mit Panasil Contact Plus flüssigkeitsdicht verschlossen. Da im ersten Versuch eine starke Ablagerung der Kanalinnenseiten durch die einmolare Natriumchloridlösung erkannt wurde, wurde die Konzentration auf 10 mM erniedrigt. Im hier vorliegenden Design ergab sich durch die geänderte Elektrodengeometrie und damit Wegstrecke zwischen den Elektroden auch bei erniedrigter Konzentration ein deutlich niedrigerer Widerstand von nunmehr ca. $100\text{ k}\Omega$. Bei einer angelegten Spannung von 100 V konnte damit ein maximaler Strom von 1 mA fließen. Wieder liefen das Gas und die Natriumchloridlösung bei gleichen Fließparametern

ohne angelegte Spannung stabil nebeneinander her. Dann wurden die Elektroden so angeschlossen, dass die linke Seite über einen Lastwiderstand auf Erdpotential und die rechte an die positive Elektrode eines Gleichspannungsgenerators kontaktiert wurden. Beim Anlegen der DC-Spannung von 100 V war an den Elektroden deutlich die Bildung von Gasblasen sichtbar, die die Trennflächen zwischen Gas und Flüssigkeit kollabieren ließen. Aus einem der beiden Flüssigkeitsauslässe lief eine Flüssigkeit, die ein diese Flüssigkeit aufsaugendes Tuch grünlich färbte. Zudem wurde Chlorgeruch bemerkt. Bei dem Effekt schien es sich um Elektrolyse zu handeln, welche nach [162] als Chloralkali-Elektrolyse beschrieben werden kann. Es kommt dabei zu folgenden Vorgängen:

- $2\text{HOH} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^-$
- Kathodenvorgang: $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$
- $2\text{NaCl} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$
- Anodenvorgang: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$
- $2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{NaOH}$
- Gesamtvorgang: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2$

Da es sich hier um ein fließendes System handelte und dauerhafte Flüssigkeitszu- und abfuhr gewährleistet war, konnte es nicht zur Anreicherung von Natriumhydroxid kommen, was die Reaktion unterbunden hätte. Auch wenn hier kein Plasma zu sehen war, musste ein Strom über den Gaskanal fließen, also eine Gasentladung vorliegen, denn sonst wäre Elektrolyse nicht möglich gewesen.

Zunächst wurde vermutet, dass sich die Elektrolyseblasen vermeiden lassen, wenn ein nullsymmetrischer, periodischer Generator mit hoher Frequenz verwendet wird. In dem Fall sollten Elektrolyse und Gegenelektrolyse in einem ausgeglichenen Verhältnis stehen. Reaktionen, die während der Elektrolyse entstehen, sollten direkt wieder rückgängig gemacht und damit die Bildung von Gasblasen minimiert werden. Eine solche Technik findet u.a. bei Leitfähigkeitsmessungen Anwendung, um Elektrolyse zu vermeiden. Die Verwendung zweier solcher nullsymmetrischer, in Tabelle 4.5 spezifizierter Generatoren zeigte in der Praxis aber keine Verbesserung, sodass die Idee eines direkt gekoppelten Plasmas vorerst verworfen wurde.

Generator	Signalform	Frequenzbereich	Spannungsbereich
AC-Generator	Sinus	$0,4 - 3\text{ kHz}$	$0 - 5\text{ kV}$
Rechteckgenerator	Rechteck	$0 - 50\text{ kHz}$	$100 - 800\text{ V}$

Tabelle 4.5: Spezifikationen zweier nullsymmetrischer Generatoren zur Unterdrückung von Elektrolyse.

4.2 DBD im Chip

Ein grundlegend neuer Ansatz war, den elektrischen Energietransport im Chip über dielektrische Schichten aus PDMS zu gewährleisten, sodass das Entstehen von Elektrolyse gar nicht erst möglich war. Durch eine dielektrische Barriere sollte es keine direkte elektrische Verbindung mehr zwischen Elektrode und Flüssigkeit geben, es sollte vielmehr (wie bei dielektrisch behinderten Entladungen üblich und in Kapitel 2.2 beschrieben) ein dielektrischer Verschiebungsstrom hervorgerufen durch ein sich zeitlich änderndes elektrisches Feld für die Energiezufuhr eines Plasmas sorgen. Im Fall der Flüssigkeitsanalyse stellen dielektrisch behinderte Entladungen ein Novum dar, denn der Mechanismus steht im Gegensatz zu den von anderen Forschergruppen zuvor entwickelten direkt gekoppelten Elektrolyt-Elektroden-Plasmen. Großer Vorteil der dielektrisch behinderten Entladungen ist, dass die Elektroden weder im Fall von Gasen durch den Effekt des Sputterns noch im Fall von aggressiven Flüssigkeiten, z.B. Säuren, angegriffen und abgetragen werden können und damit eine deutlich längere Standzeit erhalten. Im Herstellungsprozess der Chips wurden die dielektrischen Schichten sowie die Elektrodenkanäle bereits im Design der PDMS-Schicht vorgesehen, sodass die Elektroden nicht mehr aktiv ausgerichtet werden mussten, sondern eine passive Justierung über das Design gegeben war. Das neue Design sowie das Photo eines solchen Chips sind in Abbildung 4.8 gezeigt.

Neu hinzugekommen sind die gelb dargestellten Elektrodenkanäle, die, wie im Photo zu sehen ist, durch Zugänge in der PDMS-Schicht mit rosescher Legierung gefüllt worden sind. Der dazu verwendete Füllvorgang ist in Kapitel 3.4.2 beschrieben. Um die Kapillaren zu stabilisieren und elektrische Überschläge auf der Außenseite des Chips zu vermeiden, wurde der Chip mit einer weiteren PDMS-Schicht vergossen. Wie zuvor beherbergte eine Photomaske und einhergehend eine SU8-Vorform eine Vielzahl ähnlicher Strukturen, die sich in der Elektrodengeometrie, der Breite des Gaskanals und der Dicke des Dielektrikums unterschieden, sodass sich insgesamt zwölf Chips mit jeweils leicht unterschiedlichen Designs ergaben. Die Unterschiede der Chips sind in Abbildung 4.9 visualisiert.

Für Analysezwecke reichte die Reinheit der über eine Spritze aufgezogenen und darüber an den Chip abgegebenen Gase nicht aus. Um die Reinheit des Gases zu steigern, wurde das Gas direkt dem Hausgasanschluss entnommen. Die Fließgeschwindigkeit wurde begrenzt, indem dem Zulaufweg des Gases eine dünnere Kapillare in Reihe geschaltet wurde. Da es zu viel Zeit in Anspruch genommen hätte, das gesamte Volumen der Gasleitung durch die dünne Kapillare laufen zu lassen, um die Leitung zu spülen, wurde direkt vor dem Anschluss der Kapillare ein Dreiwegeventil in Reihe geschaltet, durch das der Großteil der Leitung vor Beginn des Experiments gespült werden konnte.

Zum Einstellen des passenden Volumenstroms \dot{V} wurde über das für laminare Strö-

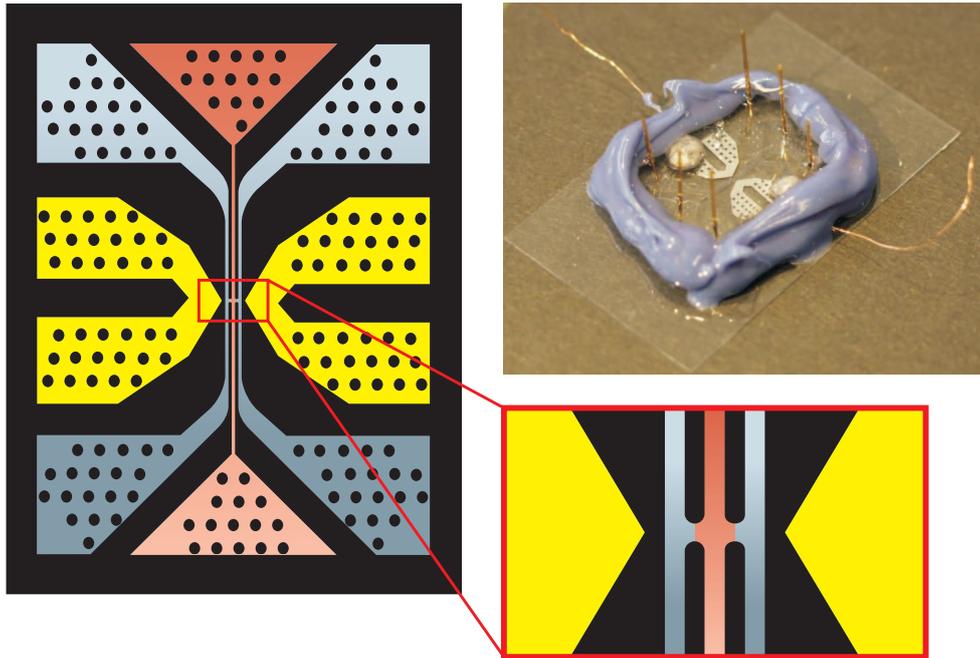


Abbildung 4.8: Viertes Chipdesign: Design und Photo eines Chips zur dielektrisch behinderten Entladung. Prinzipiell ist das Design der Gas- und Flüssigkeitskanäle gleich geblieben. Neu ist hier, dass die gelb gezeichneten Elektroden hinter einer dielektrischen Barriere zur Flüssigkeit getrennt sind. Sie bestehen aus rosescher Legierung. Auch hier sorgen runde Stützstrukturen für stabile Anschlussgebiete.

mungen in runden Kanälen anwendbare Gesetz von Hagen-Poiseuilles [163]

$$\dot{V} = \frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi \Delta p}{8\eta} \cdot \frac{r^4}{L}$$

der Innendurchmesser und die Länge der flussbegrenzenden Kapillare abgeschätzt. Dabei ist Δp die Differenz der Drücke vor und hinter der Begrenzungskapillare, r der Radius und L die Länge der Kapillare. η ist die dynamische Viskosität des durchgeleiteten Fluids, im Fall von Helium ist dies $18,6 \mu Pa \cdot s$, für Argon $21 \mu Pa \cdot s$. Die Werte beziehen sich für beide Gase auf eine Temperatur von $273 K$, sie weichen aber bei Raumtemperatur nicht signifikant ab. Im relevanten Druckbereich $1 - 10 bar$ sind die Werte darüber hinaus unabhängig vom Druck. Daher konnten sie mit dieser Größe angenommen und für Rechnungen verwendet werden. Wie der Formel zu entnehmen ist, stellt der Durchmesser der Kapillare den am stärksten gewichteten Faktor dar, da er mit vierter Potenz eingeht. Flusswiderstände können analog zu elektrischen Widerständen berechnet werden. Weil die den Fluss begrenzende Kapillare mit Abstand den schmalsten Teil des Fluidiksystems bildet, bietet sie den größten Flusswiderstand und es fällt über sie der größte Druck ab.

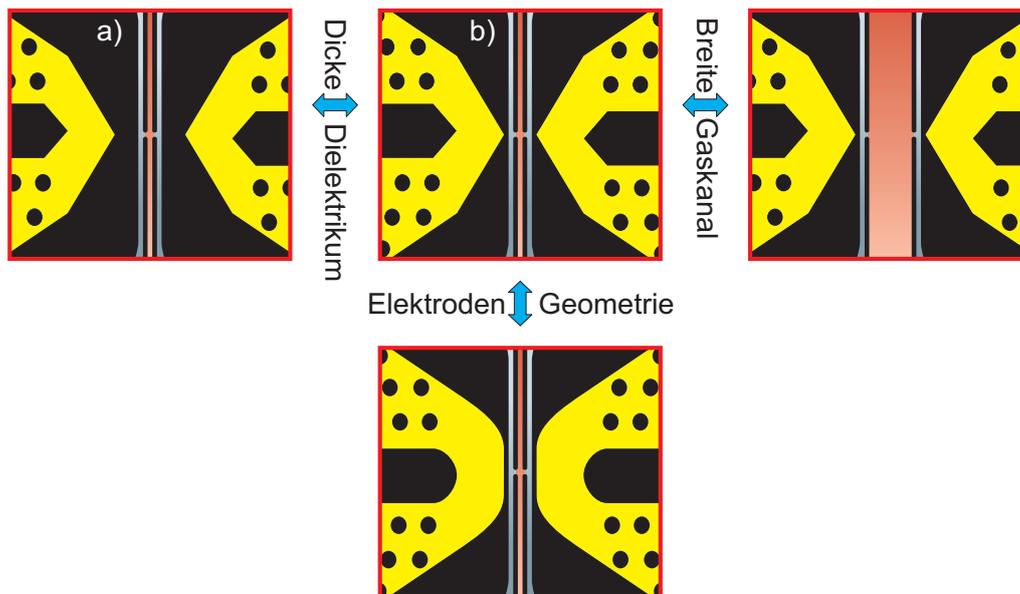


Abbildung 4.9: Viertes Chipdesign: Designunterschiede der Chips zur dielektrisch behinderten Entladung. Die zwölf verschiedenen Chips unterschieden sich in der Dicke der dielektrischen Schichten, den Kanalquerschnitten und der Form der Elektroden.

Es wurde deshalb für die Berechnung angenommen, dass der Druck vor der Kapillare dem Gasdruck des Gas-Wandanschlusses entspricht und er über das dort befindliche Manometer abgelesen werden kann. Nach diesem Postulat entspricht der Druck hinter der Kapillare dem Umgebungsdruck.

Ein erster Test, bei dem eine 1 mL Spritze durch eine Kapillare der Länge 24 cm und einem Durchmesser von $50\text{ }\mu\text{m}$ bei einem eingestellten Druck von 5 bar innerhalb von einer Minute gefüllt wurde, zeigte die Zuverlässigkeit dieses Ansatzes.

Im dielektrisch behinderten Chip (PDMS auf Glas, Strukturtiefe $70\text{ }\mu\text{m}$) konnte mittels Begrenzungskapillare ein relativ stabiler Fluss realisiert werden. Der Durchmesser dieser Kapillare betrug $20\text{ }\mu\text{m}$ und ihre Länge 20 cm , sodass sich bei eingestelltem Druck von 3 bar rechnerisch ein Gasfluss von $19\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$ ergab. Die Fließgeschwindigkeit der Flüssigkeiten wurde auf $2\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$ eingestellt. Das Verhältnis von Gas- zu Flüssigkeitsfluss war demnach etwa $10 : 1$. Die recht niedrige Leitfähigkeit der 10 mM Kochsalzlösung aus den Vorversuchen wurde im Folgenden durch den Austausch gegen einmolare Salzsäure deutlich von $1\text{ mS}/\text{cm}$ auf ca. $300\text{ mS}/\text{cm}$ erhöht. Diese Anpassung sollte auch gleichzeitig einer Anreicherung von Salzkristallen auf dem Boden der Strukturen entgegenwirken.

Erneut wurde versucht, zwischen den Flüssigkeitsfronten ein Plasma im Chip zu erzeugen. Ein Gleichspannungsgenerator war für die kapazitive Kopplung nicht mehr brauchbar,

da für eine dielektrisch behinderte Entladung Wechselfelder benötigt wurden. Es wurden sowohl ein in Tabelle 4.5 geschriebener Wechselspannungsgenerator mit Sinus-Signal (AC-Generator) als auch ein gepulster Generator (DBD-Lampdriver, Philips, Eindhoven, Niederlande, beschrieben in Tabelle 6.1) benutzt. Mit keinem der beiden Generatoren war es zunächst möglich, einen Plasmazustand zu erreichen. Dabei wurde der AC-Generator mit einer Sinusspannung von 5 kV bei 3 kHz betrieben, der DBD-Lampdriver bei 10 kV und 6 kHz .

Da ein Plasma mit Flüssigkeiten in den Chips nicht zu zünden war, wurde getestet, ob es überhaupt möglich ist, in den Chips ein Plasma zu erreichen. Auf die Verwendung von Flüssigkeiten im Chip wurde daher zunächst verzichtet. In diesem Fall strömte Helium durch den mittleren Kanal von oben in den Chip und durch alle anderen Kanäle wieder nach außen. Wie in Abbildung 4.10 gezeigt, konnte bei einer Spannung von 6 kV bei 6 kHz (DBD-Lampdriver) ein sichtbarer Plasmazustand erstmalig im Chip erreicht werden.

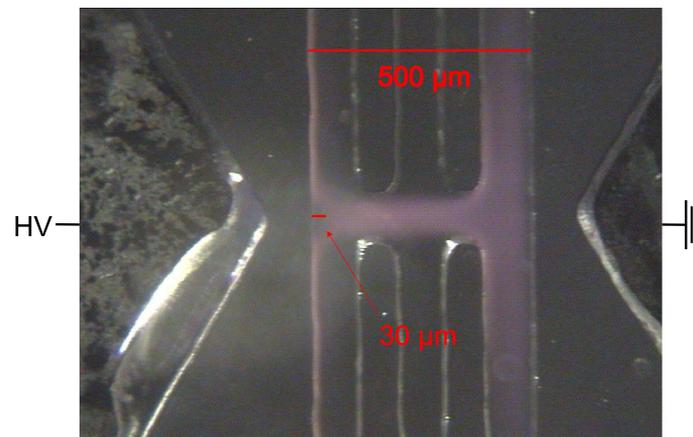


Abbildung 4.10: Viertes Chipdesign: Plasma in dielektrisch behindert betriebenem PDMS-Chip bei reinem Gasbetrieb (Helium strömt im mittleren Kanal von oben ein). Die linke Elektrode weist einen Defekt der roseschen Legierung auf. Die Hochspannung ist an der linken Elektrode kontaktiert, Masse an der rechten.

Dabei wurde die Hochspannung bei diesem Test auf der linken, die elektrische Masse auf der rechten Seite angeschlossen. Zu erkennen war im Elektrodenbereich, dass die rosesche Legierung im linken Elektrodenkanal nicht bis in die Spitze gelaufen war. Dieses Problem wiesen zahlreiche Chips auf, vorwiegend Chips mit spitzen Elektrodenformen. Auch ein nachträgliches Erhitzen des Chips und damit der Legierung brachte kein erneutes Fließen in die Ecken und daher keine Verbesserung der Füllung. In diesen luftgefüllten Hohlräumen bildete sich beim Anlegen der Spannung ein bläulich leuchtendes, parasitäres Plasma aus. Im Fluidikbereich breitete sich das Plasma achsensymmetrisch zur Verbin-

dungslinie zwischen den Elektroden, aber inhomogen senkrecht dazu in den Kanälen aus. Während der rechte Kanal relativ homogen zu leuchten schien, war entlang der linken Seite des linken Kanals ein helles Leuchten sichtbar, die rechte Seite dieses Kanals sowie der mittlere Kanal emittierten bis auf das Durchgangsgebiet gar nicht. Außerdem war im linken Kanal an der dünnsten Stelle des Dielektrikums eine Aussparung des leuchtenden Streifens sichtbar. Es stellte sich die Frage, worauf diese Inhomogenität begründet war. Um auszuschließen, dass sie mit der unvollständigen Füllung der roseschen Legierung im linken Elektrodenkanal zu tun hatte, wodurch die Permittivität der beiden Dielektrika differieren könnte, wurde die Polarität der Elektroden getauscht und es ergab sich das in Abbildung 4.11 gezeigte Bild.

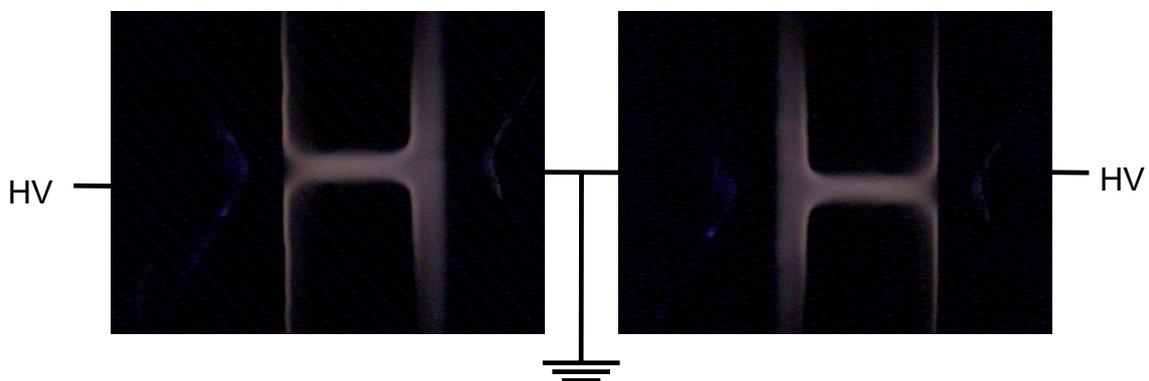


Abbildung 4.11: Viertes Chipdesign: Fotos zum Unterschied durch Verpolung der Elektroden. Der Chip wurde weniger hell beleuchtet, um dem Plasma einen besseren Kontrast zu bieten. Trotz der Fehlstelle in der roseschen Legierung der linken Elektrode entstand ein spiegelsymmetrisches Bild nach Umpolung der Elektroden.

Da die beiden Plasmen beim Vertauschen der Elektroden spiegelsymmetrisch waren, konnte ausgeschlossen werden, dass die ungleichmäßige Elektrodenform der roseschen Legierung die Symmetrie signifikant beeinflusst, sondern lediglich ein Einfluss der Polung vorliegt. Die interessanteste Erscheinung ist sicher die kleine Aussparung des Plasmas an der Spitze der negativen Elektrode. Wie in Abbildung 4.10 eingezeichnet, hat dieser Bereich eine räumliche Ausdehnung von ca. $30 \mu m$. Ähnlich zur Struktur einer Glimmentladung könnte es sich bei diesem Bereich um den Hittorfschen Dunkelraum handeln. Dafür spricht auch die Ausdehnung über $30 \mu m$, denn nach den Ähnlichkeitsgesetzen ist das genau der Abstand, der sich bei Atmosphärendruck zwischen Kathode und negativem Glimmlicht einstellen müsste.

4.3 DBD als 2-Fluss-System in PDMS-Chip

Da das Plasma im Fall von zwei Flüssigkeitsströmen nicht zu zünden war, im Fall des reinen Gasbetriebs aber schon, sollte ein Mittelweg gefunden werden. Als Kompromiss bot sich an, in zwei benachbarten Kanälen in gleicher Fließrichtung Gas zu führen, im letzten Kanal gegenläufig dazu die zu analysierende Flüssigkeit. Es war damit zwar ein Kanal zu viel vorhanden, der Chip wurde trotzdem in dieser Weise gebraucht, um keine neue Vorform und PDMS-Chips designen und herstellen zu müssen, da die Funktionsweise nicht signifikant dadurch beeinflusst werden sollte. Alle übrigen Parameter dieses Experiments sind im Vergleich zum obigen Experiment mit Gas im Chip nicht verändert worden. Mit dieser Anordnung war es erstmalig möglich, im Rahmen dieser Arbeit ein Plasma mit Flüssigkeiten im Chip zu erhalten.

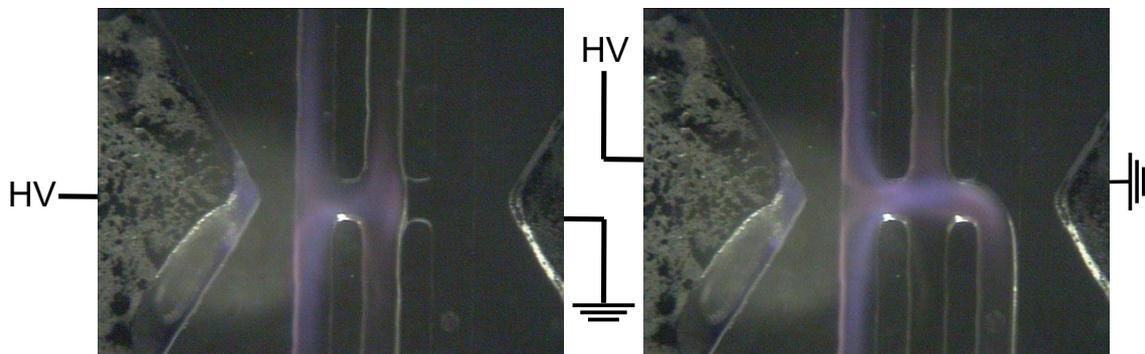


Abbildung 4.12: Viertes Chipdesign: Fotos zu DBD mit Flüssigkeit (1 M HCl) im Chip als Zweiflussystem. Gas- (jeweils mittlerer und linker Kanal, von unten) und Flüssigphase (jeweils rechter Kanal von oben) flossen deutlich stabiler als im Fall des direkt elektrisch gekoppelten Systems, aber dennoch nicht zufriedenstellend stabil nebeneinander her. Die Ausbildung einer stabilen Grenzfläche war nicht möglich. An jeweils linker Elektrode HV (6 kV bei 6 kHz), rechte Elektrode auf Massepotential.

Bei diesem Experiment wurde an der linken Elektrode eine gepulste Spannung von 6 kV bei 6 kHz angelegt. Die rechte Elektrode wurde auf Massepotential gelegt. Wie in Abbildung 4.12 deutlich zu erkennen ist, konnte auch im Fall dieses dielektrisch behinderten Plasmas mit 1 M HCl als Elektrolytlösung mit dem hier vorliegenden Design kein hinreichend stabiler Fluss erreicht werden, wenn sich die Grenzfläche auch als deutlich stabiler erwies, als im Fall des direkt elektrisch gekoppelten Plasmas. Im Spektrum des Plasmas konnte kein Analytsignal ermittelt, sondern lediglich Linien des Edelgases detektiert werden. Wenn die Elektroden umgepolt wurden, konnte kein Plasmazustand erreicht werden.

Es wurde ein weiteres Experiment durchgeführt, bei dem die leitfähige Flüssigkeit durch

destilliertes Wasser ausgetauscht wurde. Alle anderen Parameter blieben zum obigen Experiment konstant. Auch wenn in diesem Fall das Dielektrikum durch das zusätzlich isolierend wirkende Wasser verbreitert wurde, konnte ein Plasmazustand ebenfalls bei 6 kV und 6 kHz erreicht werden.

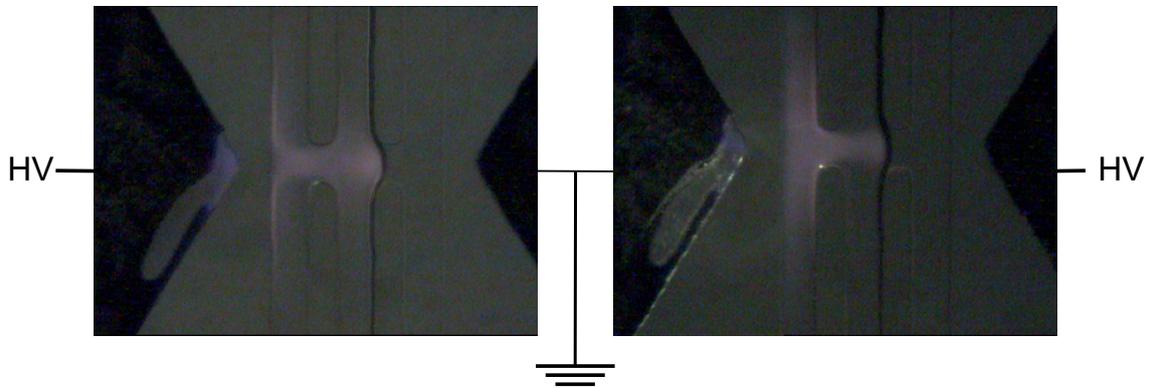


Abbildung 4.13: Viertes Chipdesign: DBD mit Flüssigkeit (destilliertes Wasser) und Helium im Chip als Zweiflusssystem. Gas- (jeweils mittlerer und linker Kanal, von unten) und Flüssigphase (jeweils rechter Kanal von oben) flossen relativ stabil nebeneinander her. Spannungspulse in Höhe von 6 kV bei 6 kHz konnten in getrennten Experimenten an beiden Elektroden angelegt werden, die jeweils andere Elektrode lag auf Massepotential. Im nicht vollständig mit rosescher Legierung gefüllten, linken Elektrodenkanal ist ein parasitäres Stickstoffplasma sichtbar.

Wie Abbildung 4.13 zu entnehmen ist, konnte die Entladung im Kontrast zum Betrieb mit leitfähiger Flüssigkeit mit getauschten Elektroden betrieben werden. Im Bezug auf das obige Experiment mit HCl als Elektrolyt spricht dies dafür, dass leitfähige Flüssigkeit auch ohne eine Erdung als Masse wirkt. Die Ladung verteilt sich innerhalb der Flüssigkeit und es kommt nicht mehr zur Ausbildung eines Plasmas, wenn die HV-Elektrode auf der Seite der Flüssigkeit liegt. In Abbildung 4.13 ist weiterhin zu erkennen, dass die Entladungen in einzelne Bereiche aufgeteilt sind, wie dies auch schon in Abbildung 4.11 gezeigt wurde. Um die Spektren der Entladungen aufzunehmen, wurde zunächst der Lichtweg des Mikroskops verwendet. Die Glasfaser des Spektrometers war in diesem Fall an den C-Mount-Adapter angeschlossen, wie in Abbildung 3.14 erklärt. Die Spektren beider Polungen zeigten das gleiche Bild, weshalb Abbildung 4.14 stellvertretend für beide Polungen steht.

Neben Heliumlinien und Verunreinigungen des Heliums durch Stickstoff (hier werden ionisierte Stickstoffmoleküle gemessen) sind Wasserstoff und Sauerstofflinien zu sehen. Ob diese Gase schon Bestandteil des Heliums waren, oder sie sich durch die Zersetzung von Wasser gebildet haben, lässt sich nicht beurteilen. Im unteren Wellenlängenbereich

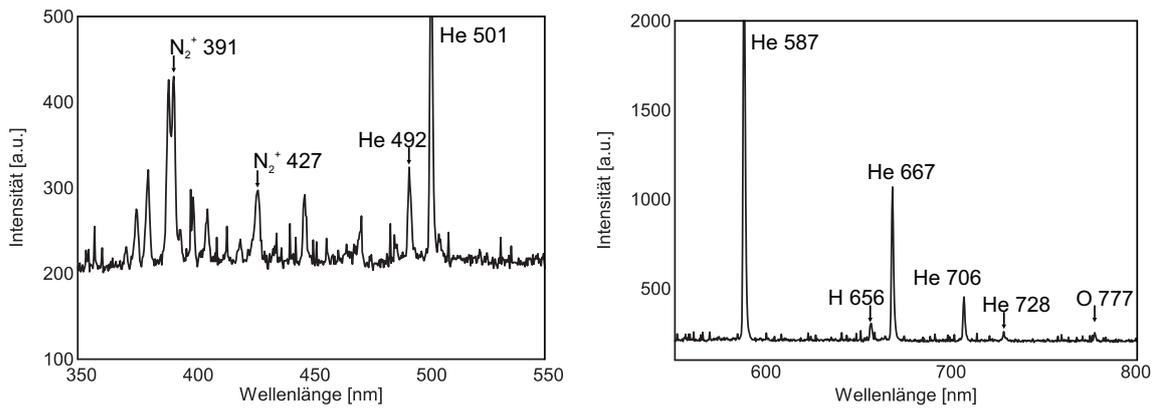


Abbildung 4.14: Viertes Chipdesign: Spektrum einer Entladung im Chip mit destilliertem Wasser als Flüssigkeit und Helium als Gas. Um die Emissionslinien besser zeigen zu können, wurde das Spektrum in zwei verschieden skalierte Teile zerlegt.

unterhalb 300 nm wären im Fall der Dissoziation des Wassers OH-Linien zu erwarten gewesen, es konnten allerdings keine derartigen Linien gefunden werden. Das kann u.a. aber auch daran liegen, dass Licht dieser Wellenlänge durch die optischen Bauelemente im Strahlengang des Mikroskops gefiltert wurde.

Um auf der einen Seite zu prüfen, ob ein dünneres Dielektrikum Vorteile bringt und auf der anderen Seite Gas und Flüssigkeit definiertere Wege zur Verfügung zu stellen, wurde ein neues Chipdesign entworfen. Hier lag lediglich ein Gas- und ein Flüssigkeitskanal vor, welche wie zuvor durch eine kleine Öffnung miteinander verbunden waren. Darüber hinaus war lediglich eine Elektrode durch ein Dielektrikum bedeckt, was zunächst hinreichendes Kriterium für eine dielektrisch behinderte Entladung darstellt. In oben beschriebenen, zuvor durchgeführten Experimenten wurde allerdings herausgefunden, dass eine leitfähige Flüssigkeit auch ohne direkte Massekontaktierung selbst als Masse wirkt. Daher sollte in diesem Fall die Hochspannungselektrode stets hinter dem Dielektrikum liegen. Die dielektrisch getrennte Elektrode wurde zunächst konventionell aus rosescher Legierung hergestellt. Zwar schienen Blasen aus dem Befüllungsprozess der Elektroden mit der Legierung und daraus resultierend parasitäre Plasmen im Elektrodenkanal keinen negativen Einfluss zu haben, dennoch sollte dieser Faktor ausgeklammert werden. Daher ergab sich noch ein weiteres Design, bei dem die dielektrisch behinderte Elektrode lediglich aus einem $80\text{ }\mu\text{m}$ starken Wolframdraht bestand, welcher vorsichtig von der Seite in den Chip geschoben wurde, bis er vor ein Dielektrikum stieß. Mit beiden neuen Methoden ließ sich die Dicke des Dielektrikums halbieren. Das Design solcher Chips ist in Abbildung 4.15 gezeigt.

Beim Anlegen einer Hochspannung von 2 kV bei 35 kHz konnte sowohl im Fall von

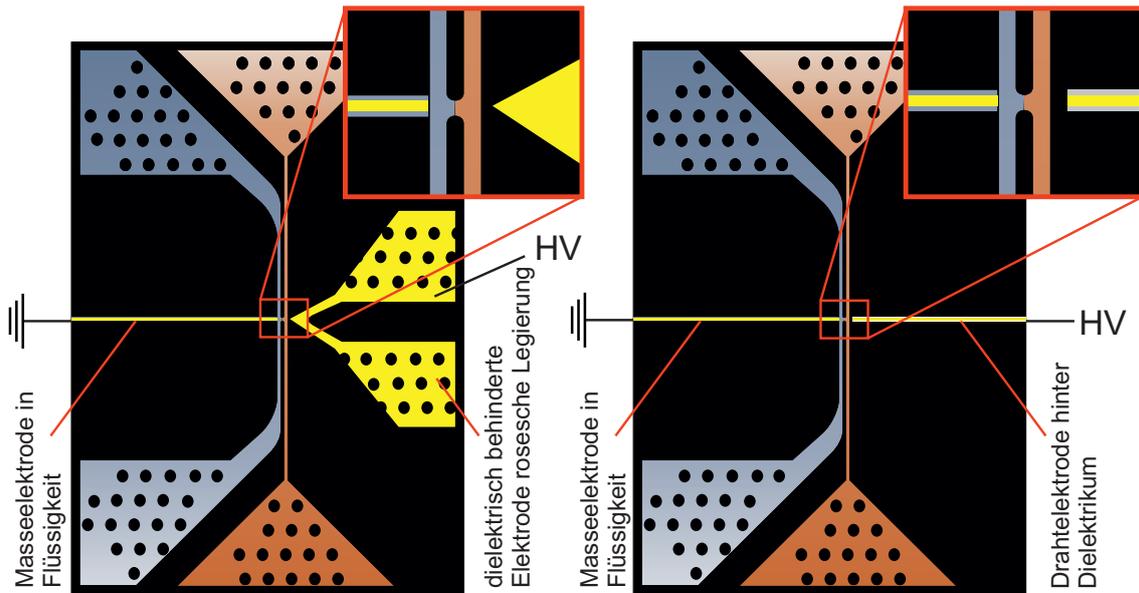


Abbildung 4.15: Fünftes Chipdesign: Layout. Im Chip befindet sich nun jeweils ein Gas- und ein Flüssigkeitskanal. Die dielektrisch behinderte Elektrode wurde stets mit der gepulsten Hochspannung kontaktiert.

Helium mit destilliertem Wasser als auch im Fall von Helium mit 1 M HCl als Elektrolyt mit 10 mM NaCl als Analyt ein Plasma im Chip erreicht werden. Die benötigte Spannung war erwartungsgemäß niedriger im Vergleich zu den Chips mit zwei dielektrischen Schichten. Abbildung 4.16 zeigt den Betrieb mit destilliertem Wasser.

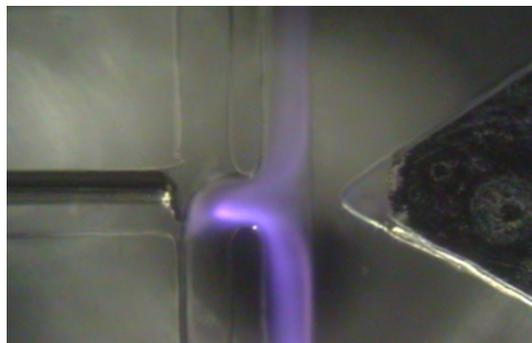


Abbildung 4.16: Fünftes Chipdesign: Chip betrieben mit He und Di-Wasser. Im linken Kanal fließt deionisiertes Wasser von oben nach unten, im rechten Kanal fließt Helium entgegengesetzt. Die Hochspannung (2 kV bei 35 kHz) ist an der rechten Elektrode aus rosescher Legierung angelegt, die Masselektrode (links) hat direkten Kontakt zur Flüssigkeit.

Bei der Verwendung von 1 M HCl als Elektrolytlösung wurde die angelegte Hochspannung langsam hochgeregelt und dabei eine Bildsequenz über einen Zeitraum von ca. 2 min aufgezeichnet. Drei exemplarisch ausgewählte Bilder davon sind in chronologischer

Reihenfolge in Abbildung 4.17 dargestellt.



Abbildung 4.17: Fünftes Chipdesign: Elektrospray im Chip. Die chronologische Bildsequenz zeigt im linken Bild die Ausbreitung eines Niederschlags auf dem Kanalboden bei einer angelegten Spannung von 1 kV . Im mittleren Bild liegt die Spannung bei $1,5\text{ kV}$, auch hier ist kein Plasmazustand erreicht, aber deutlich stärkerer Niederschlag. Das rechte Bild zeigt den Zustand bei 2 kV bei gezündetem Plasma.

Zu Beginn war bei 1 kV noch kein Plasmazustand erreicht. Trotzdem konnte auch in diesem Zustand eine Reaktion der Flüssigkeit auf die angelegte Spannung beobachtet werden. Von der Spitze der die Kanäle trennenden Barriere war deutlich die Ausbreitung eines Sprays zu erkennen, welches einen weißen Niederschlag auf dem Kanalboden zurückließ. Dieser Niederschlag verstärkte sich bei höheren Spannungen. Bei 2 kV konnte schließlich ein Plasmazustand im Chip erreicht werden. Der Niederschlag konnte nicht weiter analysiert werden. Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich dabei um NaCl handelt, denn elementares Natrium, welches bei der Dissoziation von NaCl entsteht, würde direkt wieder mit Wasser zu Natriumhydroxid reagieren. Aufgrund der Verwandtschaft zum experimentellen Aufbau von Stark et. al. [164] kann angenommen werden, dass es sich auch in diesem Fall um ein Elektrospray im Chip handelt.

Nach den Experimenten wurden die Chips ohne angelegte Spannung mit destilliertem Wasser gespült, um die entstandenen Niederschläge herauszuwaschen. Bei einigen Strukturen ergaben sich dabei Bilder, wie in Abbildung 4.18 dargestellt.

Es ergaben sich lokal hydrophile und hydrophobe Bereiche im Kanal, welche teilweise sehr symmetrische Muster bildeten, bzw. Risse in der PDMS-Seite des Kanalbodens. Dies spricht dafür, dass während des Plasmabetriebs im Chip die Oberfläche der Kanäle verändert wurde, bzw. das Material stark ermüdet. Der Effekt der lokalen Oberflächenmodifikation wirkte einem stabilen Zwei-Phasen-Fluss von Gas und Flüssigkeit im Chip entgegen und war der Grund dafür, warum mit PDMS-Chips im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter gearbeitet wurde.

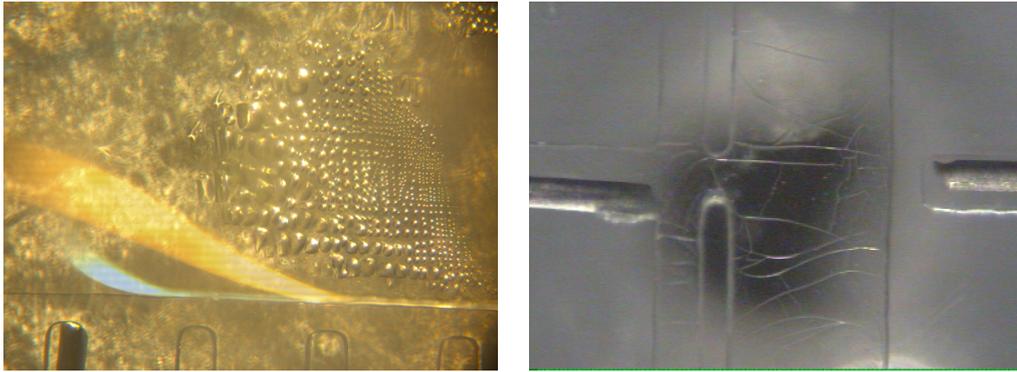


Abbildung 4.18: PDMS-Chips nach Verwendung mit Plasma. Nach dem Spülen mit destilliertem Wasser ergaben sich teilweise sehr symmetrische Muster auf dem Boden der Strukturen (links) bzw. auch Risse im Kanalboden (rechts).

5 DBD in Glaskapillaren

Aufgrund des Problems der lokalen Oberflächenveränderung bei Verwendung von PDMS als Chipmaterial wurde ein alternatives System zur plasmabasierten Flüssigkeitsanalyse gesucht, welches potentiell zur Integration in einem Mikrofluidikchip geeignet sein sollte. Daher wurde ein einfacher experimenteller Aufbau auf Basis einer Glaskapillare entwickelt, mit dem die Anwendbarkeit eines solchen Systems verifiziert werden sollte. Erkenntnisse, die im Rahmen dieser Arbeit mit dem System gesammelt wurden, sind in [165] zusammengefasst und in [166] patentiert. Wie auch schon bei einigen PDMS-Chips benutzt und in Kapitel 4.2 beschrieben, sollte die hier präsentierte Vorrichtung keine direkte Stromkopplung zur Flüssigkeit vorsehen, sondern der Strom über ein Dielektrikum eingekoppelt werden, um Kontamination der Flüssigkeit, entstehend durch Reaktion des Elektrodenmaterials mit der sauren Flüssigkeit, zu vermeiden. Ein solches in Abbildung 5.1 gezeigtes relativ ähnliches System zur Analyse von Gas (ohne den Einsatz von Flüssigkeiten) bzw. als Ionisierungsquelle für IMS, ist im Rahmen dieser Arbeit erarbeitet worden und u.a. in der Publikation von Michels et. al. [167] beschrieben.

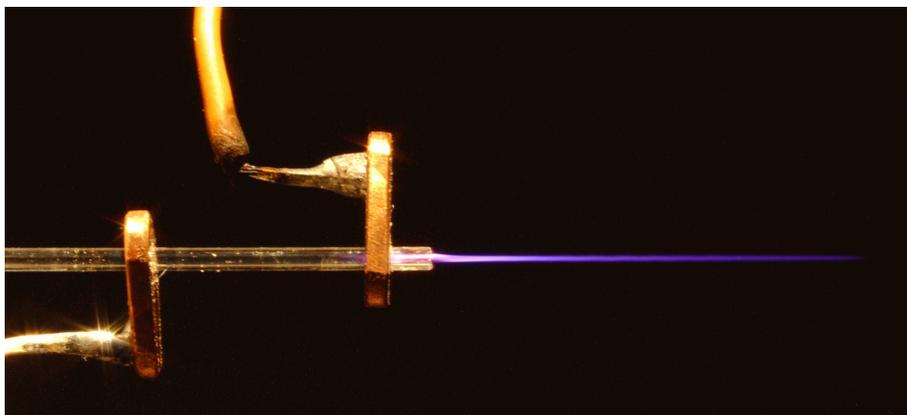


Abbildung 5.1: Referenz: Experimenteller Aufbau eines atmosphärischen Plasmajets zur Gasanalyse. Von rechts nach links fließt in diesem Fall Helium, die rechte Kupferelektrode liegt auf Massepotential, die linke, näher dem Ausgang zugewandte Elektrode ist an eine hochfrequent gepulste Spannungsquelle bei 4 kV und 40 kHz angeschlossen. Der Plasmajet wird über eine weite Strecke von ca. 10 mm aus der Kapillare herausgedrückt. (Foto aus [167]).

5.1 Aufbau und Betrieb

Der prinzipielle Aufbau des in dieser Arbeit umgesetzten vorläufigen vereinfachten Systems zur Flüssigkeitsanalyse ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

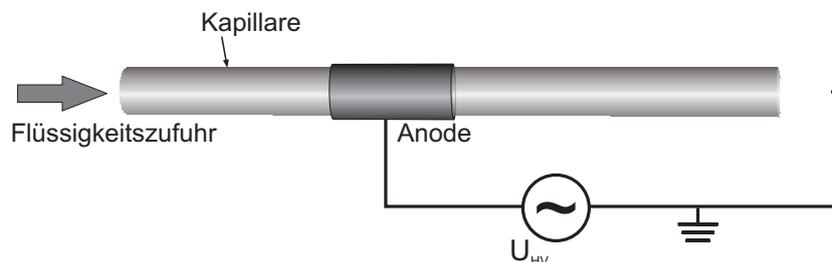


Abbildung 5.2: Aufbau des ersten Kapillarsystems. Die Flüssigkeit wird von einer Spritzenpumpe in der Kapillare von links nach rechts gepumpt und verlässt die Kapillare auf der rechten Seite. Die Masselektrode aus Wolfram ist außerhalb der Kapillare zentral vor der Kapillare angebracht. Die Hochspannungselektrode umgibt die Kapillare und führt der Flüssigkeit kapazitiv Energie zu.

In diesem Aufbau lässt sich nicht nur die Ähnlichkeit zum oben dargestellten Plasmasystem von Michels et. al. erkennen, sondern ebenfalls zum Aufbau von Webb et. al. [58]. Grundlegender Unterschied zum System von Webb et. al. war allerdings, dass wie schon bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten zu Plasmen in Polymerchips wieder mit kapazitiv eingekoppelter Energie zur Versorgung des Plasmas und mit deutlich kleineren Kapillardurchmessern gearbeitet wurde, was einen völlig neuen Ansatz ergab. Das Herzstück des Aufbaus bildete eine ca. 40 cm lange, mit Polyimid beschichtete Quarzglas-kapillare (CS - Chromatographie Service GmbH, Langerwehe, Deutschland) - im Folgenden als Zulaufkapillare bezeichnet - mit einem Außendurchmesser von $360\ \mu\text{m}$ und einem Innendurchmesser von $250\ \mu\text{m}$. Die Dicke des Dielektrikums ergab sich dementsprechend zu $55\ \mu\text{m}$. Der Polyimidmantel diente der Biegsamkeit der Kapillare. Der Eingang dieser Kapillare war über eine metallische Spritzennadel ($0.60 \times 30\text{ mm}$ BL/LB, Sterican, B. Braun Melsungen AG, Melsungen, Deutschland) an ein Spritzenpumpensystem (Nemesis, Cetoni GmbH, Korbußen, Deutschland) gekoppelt. Allerdings wurde die Verbindung zwischen Kapillare und Spritzenkanüle so realisiert, dass ein Kontakt der Spritzennadel zur sauren Analytflüssigkeit ausgeschlossen war und eine Analyse durch das Einspülen von Metallteilchen nicht beeinflusst werden konnte. Das wurde dadurch erreicht, dass die Zulaufkapillare im Gegensatz zu Abbildung 3.12 nun im Innern der Kanüle mit Araldite verklebt wurde, wie in Abbildung 5.3 gezeigt.

Der Ausgang der Zulaufkapillare war offen zur Umgebungsluft, sodass an dem Ort, an dem das Plasma entstehen sollte, Atmosphärendruck vorlag. Über die Kapillare wurde

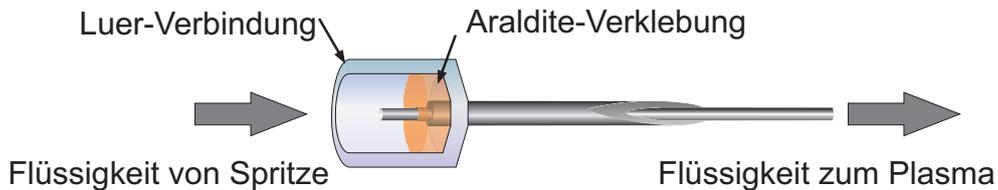


Abbildung 5.3: Verbindung Kapillare zu Spritze. In diesem Fall ist ein Kontakt zwischen Elektrolytlösung und metallischer Spitze der Spritzenkanüle ausgeschlossen, da die Araldite-Verbindung isolierend wirkt.

eine zweite Spritzenkanüle (ebenfalls $0.60 \times 30 \text{ mm}$ BL/LB, Sterican, B. Braun Melsungen AG, Melsungen, Deutschland) gestülpt, sodass der Kapillarausgang 20 mm weit aus deren Ende ragte. Diese Spritzenkanüle wurde an die Anodenseite eines Hochspannungsgenerators (DBD-Lampdriver, Philips, Amsterdam, Niederlande) angeschlossen, wie in Abbildung 5.2 dargestellt.

Die hier vorliegende Konstellation hatte einen großen Vorteil gegenüber Mikrochips: In der Mikrotechnologie ist es mit gängigen Verfahren meist nur möglich, Strukturen planar aufzubauen. Das hier beschriebene System ist rotationssymmetrisch. Es konnte so eine außerordentlich große Elektrodenfläche und durch den überall gleichen Abstand zwischen Elektrode und Flüssigkeit ein homogenes Feld im Dielektrikum erreicht werden.

Als Genelektrode (Masseseite) des Analysesystems diente ein runder Wolframdraht mit einem Durchmesser von $80 \mu\text{m}$.

5.1.1 Plasma außerhalb der Kapillare

Im ersten Experiment wurde die an elektrische Masse kontaktierte Elektrode am Ausgang der Zulaufkapillare in einem Abstand von 1 mm in axialer Richtung positioniert, wie Abbildung 5.4 zeigt.

Es wurde ein Elektrolytgemisch bestehend aus 100 mM NaCl in 1 M HCl mit einer spezifischen Leitfähigkeit von ca. $300 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$ in einer 1 mL Einwegspritze (B. Braun Melsungen AG, Melsungen, Deutschland) aufgezogen. Um einen möglichst stabilen Fluss gewährleisten zu können, wurde die Flüssigkeit innerhalb der Spritze - wie auch in allen weiteren Untersuchungen - im Ultraschallbad von Gasblasen befreit. Sie wurde auf der Spritzenpumpe eingespannt und die Zulaufkapillare über die Luer-Verbindung gasblasenfrei angeschlossen und befüllt. An der Anodenseite wurde eine Spannung von 2 kV bei 40 kHz angelegt. Die Spritzenpumpe belieferte die Kapillare mit einem Volumenstrom von $5 \mu\text{L}/\text{min}$, was einer Fördermenge von 10 cm Flüssigkeitssäule pro Minute entsprach. Die Flüssigkeit im Innern der Kapillare wirkte als eigenständige Elektrode. Wenn die Grenzfläche zwischen Luft und Flüssigkeit (im Folgenden Gas-Flüssigkeitsgrenzfläche

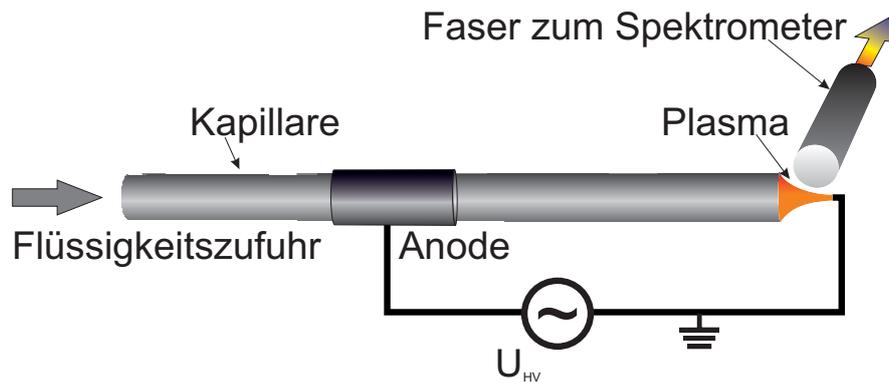


Abbildung 5.4: Plasmazustand außerhalb der Kapillare. Als Flüssigkeit diente 1 M HCl als Elektrolyt mit 100 mM NaCl als Analytflüssigkeit, welche mit $5\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$ floss. Bei einer Spannung von 2 kV bei 40 kHz kam es zu unregelmäßigen Leuchterscheinungen von Flüssigkeitsfront zum Wolframdraht.

oder auch Gas-Flüssigkeitsmeniskus genannt) den Bereich der Anode passierte, koppelte ein dielektrischer Verschiebungsstrom in die Flüssigkeit ein. Dadurch, dass die Flüssigkeit immer weiter auf die Gegenelektrode zufluss, verringerte sich bei gleichbleibender Spannung der Abstand zwischen den beiden Elektroden und die Feldstärke erhöhte sich bis zu dem Punkt, an dem die Zündbedingung des Plasmas erfüllt wurde. Nach dem Zünden eines Plasmas zog sich der Gas-Flüssigkeitsmeniskus dadurch zurück, dass die Flüssigkeit in die Gasphase transportiert und schließlich im Plasma angeregt wurde. Teilweise ergaben sich Gasblasen in der Kapillare, in denen sich ein Plasma bildete. Erst wenn die Gasblasen durch den Flüssigkeitsstrom herausgespült wurden, kam es wieder zur Zündung eines Plasmas zur metallenen Masseelektrode. So ergaben sich gelblich leuchtende Plasmafilamente in der Luft zwischen der Flüssigkeitsfront und der Masseelektrode in unregelmäßigen Abständen. Der orangene Bereich in Abbildung 5.4 zeigt das Plasma im gezündeten Zustand.

In unregelmäßigen Abständen trat bei dem Experiment die Flüssigkeit über den Rand der Kapillare und wanderte auf der Außenseite der Kapillare zur Hochspannungselektrode zurück. Je weiter die Flüssigkeit außen voran schritt, desto stärker verteilte sie sich dabei auf der Oberfläche und bildete kleine Flüssigkeitskugeln aus. Das kann mit einem elektrostatischen Aufladungseffekt der Kapillaroberfläche erklärt werden. Gleichartiges Verhalten stellten auch Stark et. al. bei ihren Experimenten mit dielektrisch behinderten Elektrosprays in einer Quarzglaskapillare fest. Es findet dort die gleiche Erklärung [164, 168].

Bei dem gelblichen Leuchten handelte es sich um eine Emission von Natrium. Das wurde durch eine spektroskopische Messung bestätigt. Für diese Messung wurde eine an ein portables Spektrometer (USB2000, Ocean Optics, FI, USA) angeschlossene SMA-

Glasfaser (Ocean Optics, Dunedin, FI, USA) mit einem Kerndurchmesser von $600\ \mu\text{m}$ und gekappten und damit elektrisch isoliertem Ende im abgedunkelten Raum auf den Ausgang der Zulaufkapillare gerichtet und das Spektrum der Entladung zu dem Zeitpunkt aufgenommen, an dem es zu einer gelblich leuchtenden Entladung kam. Dieses Spektrum ist in Abbildung 5.5 gezeigt.

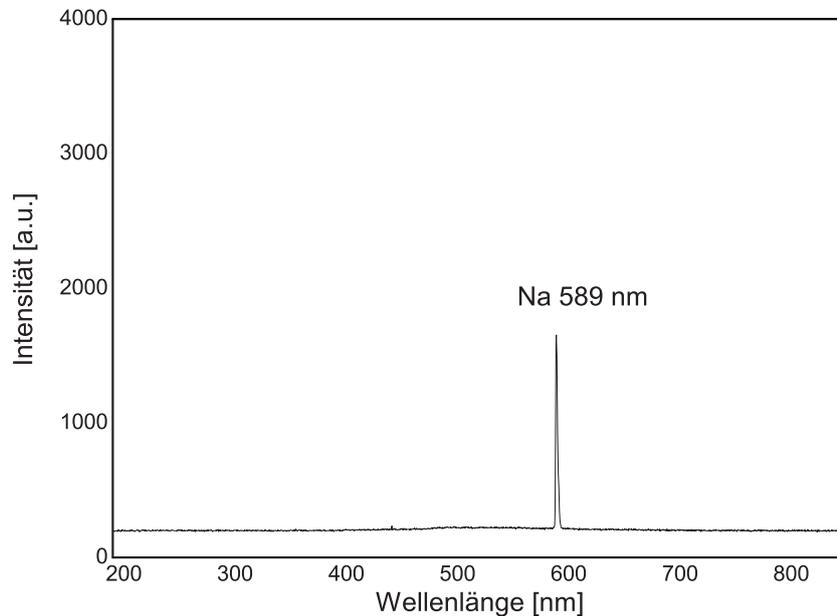


Abbildung 5.5: Nicht stabiles Spektrum einer dielektrisch behinderten Entladung außerhalb einer Kapillare. Der Peak bei $589\ \text{nm}$ spricht für die Emission von Natrium. Andere Elemente sind neben Natrium nicht detektiert worden.

Die Vermutung wurde durch die Messung bestätigt. Ungeachtet der Tatsache, dass das Plasma sehr instabil war und wenn auch die Analytkonzentration mit $100\ \text{mM}$ NaCl sehr hoch lag, so wurde mit diesem Experiment die prinzipielle Anwendbarkeit des Aufbaus demonstriert, da Natrium als Analytlinie als stärkste Linie des Spektrums deutlich zu erkennen war. Es wäre anzunehmen gewesen, dass Stickstoff- oder Sauerstofflinien aus der Umgebungsluft im Spektrum sichtbar sind, was aber nicht der Fall war. Das ließ den Schluss zu, dass am Ort der Entladung ein Überdruck durch die in die Gasphase überführte Flüssigkeit entstand, der die Umgebungsluft weg drückte.

Es konnte außerdem beobachtet werden, dass das Ende des Wolframdrahts rötlich leuchtete und sich ein in Kontakt gebrachtes Stück Papier entzündete. Damit wurde die Annahme, dass es sich um ein kaltes Plasma handelt, da die Energie über ein Dielektrikum eingekoppelt wird, widerlegt. Aufgrund der kleinen Dimensionen des Drahts war es nicht möglich, die Temperatur genauer zu bestimmen. Dieser Effekt lässt die Vermutung zu, dass der Materialtransport von Flüssigkeit ins Plasma demnach über eine thermische Verdampfung stattfinden könnte.

5.1.2 Flüssigkeit als Masselektrode

Wie auch schon im Chipbetrieb war es erstrebenswert, das Plasma zwischen zwei Flüssigkeitsfronten entstehen zu lassen, da dies die kontaminationsärmste Möglichkeit einer Analyse bot. Daher wurde im Folgenden, wie Abbildung 5.6 zeigt, die metallische Masselektrode durch ein mit Probenlösung gefülltes Glasbecken ersetzt. Zwecks Erdung wurde die Masselektrode in dieses Becken getaucht und die Kapillaranordnung um 90° gekippt.

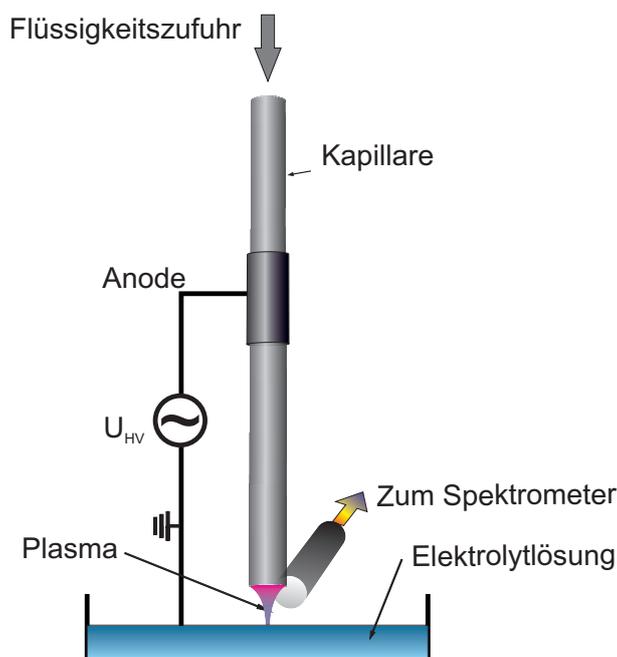


Abbildung 5.6: Plasma über flüssiger Masselektrode. Ein unregelmäßiges Plasma brannte zwischen den beiden Flüssigkeitsfronten bestehend aus 100 mM NaCl und 1 M HCl . Die Emission konnte mittels Spektrometer detektiert werden.

Bei geringen Spannungen, bei denen noch kein Plasma brannte, deformierte sich die Flüssigkeitsoberfläche im Reservoir, indem sich unterhalb der Kapillare durch elektrostatische Wechselwirkung eine flache Kuhle ergab. Bei einer angelegten Spannung von 3 kV und 40 kHz war am Ende der Kapillare ein Plasma zu erhalten, welches etwas stabiler brannte als im Experiment zuvor. Mit dem Spektrometer wurde im Time-Aquisition-Mode eine Art spektrales Video aufgezeichnet. Eine 3D-Darstellung dieser Aufnahme zeigt Abbildung 5.7.

Die Aufnahmedauer betrug 85 Sekunden , die Integrationszeit jeder Einzelmessung lag bei jeweils einer hundertstel Sekunde. Zehn hintereinanderliegende Messungen sind zu einem Messpunkt zusammengefasst worden, sodass sich 850 Einzelmessungen ergaben. Für eine bessere Visualisierung ist nur jede zehnte Messung im Diagramm abgebildet.

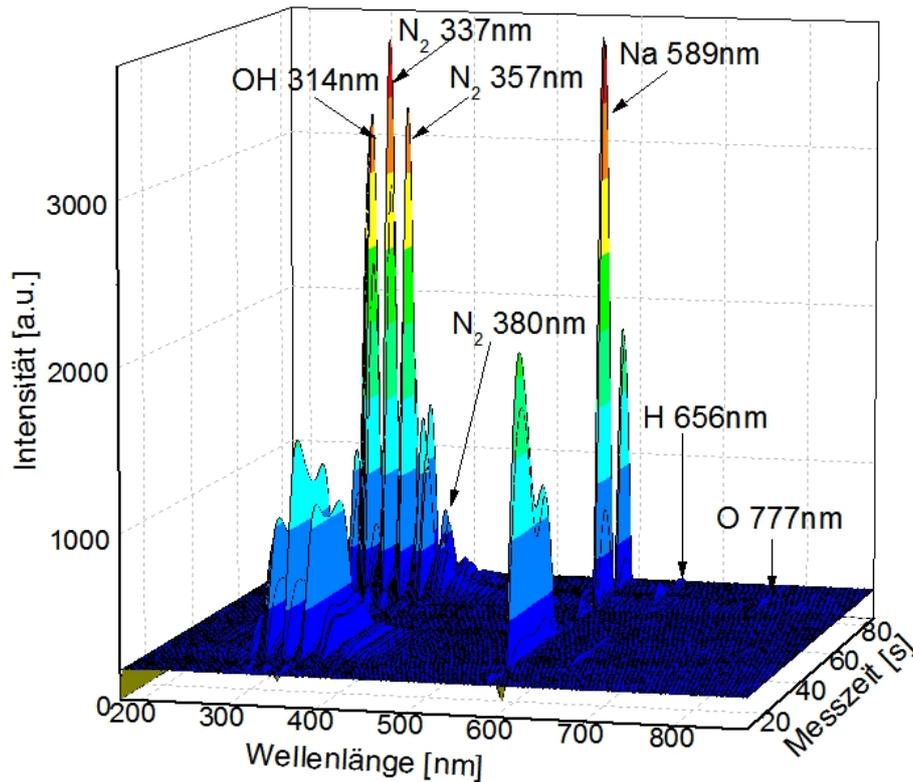


Abbildung 5.7: Sequenz mehrerer Spektren eines Plasmas außerhalb der Kapillare zu flüssiger Masselektrode. Das Spektrum ist noch nicht stabil.

Diese Einzelaufnahmen sind auf der y-Achse (Mess-Zeit [s]) des Diagramms hintereinandergelegt, sodass die zeitliche Entwicklung des Plasmas von vorn nach hinten gezeigt wird. Die Wellenlänge in *nm* bildet die x-Achse, die Intensität ist über die z-Achse und über Farben abgebildet. Es wird deutlich, dass das Plasma noch immer sehr instabil war. Bei den Messungen wurden die Moleküle OH (309 – 314 *nm*) und N₂ (337 *nm*, 357 *nm*, 380 *nm*) sowie die Atome Na (589 *nm*), H (656 *nm*) und O (777 *nm*) detektiert. Daraus ergab sich eine interessante Fragestellung: Welcher Anteil stammt dabei aus Anregungen der Umgebungsluft und welcher wurde durch Emissionen der Flüssigkeitsteilchen hervorgerufen? Aufschluss darüber gibt Abschnitt 5.4.

5.1.3 Konzeption der Anodenseite

Nach einigen weiteren Experimenten fiel auf, dass der die Kapillare umgebene Polyimidfilm im Bereich der außen angebrachten Elektrode Löcher aufwies, die vor Gebrauch noch nicht bestanden. Abbildung 5.8 zeigt diese Löcher.

Die Löcher wurden darauf zurückgeführt, dass zwischen Elektrode und Kapillare ein Luftspalt bestand, in dem sich keine homogene Glimmentladung ausbildete, sondern sich

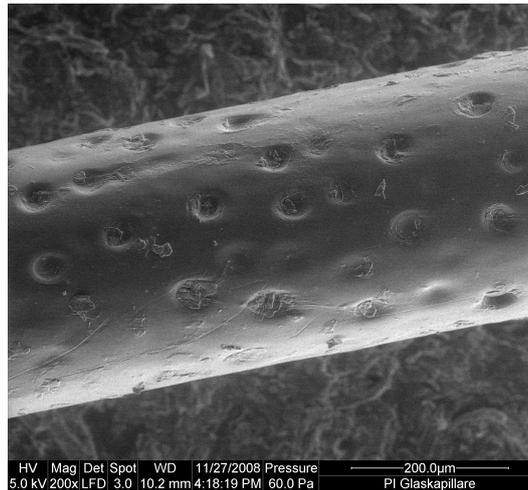


Abbildung 5.8: REM-Aufnahme eines durch Plasmafilamente beschädigten Polyimidmantels. Die Elektrode lag bei den hier durchgeführten Experimenten nicht vollflächig an der Kapillare an, sodass Filamente eines parasitären Plasmas im sich ergebenden Luftspalt Löcher in das Polyimid brannten.

einzelne Plasmafilamente ergaben, die das Polyimid lokal aufschmolzen. Da es nicht möglich war, während des Betriebs in das Innere der Elektrode hineinzusehen, konnte lediglich die Vermutung angestellt werden, dass es sich dabei um eine Funkenentladung oder eine Koronaentladungen mit hoher Stromdichte handelte. Ein homogenes elektrisches Feld konnte damit nicht mehr gewährleistet werden. Daher wurde ab diesem Zeitpunkt die außen angebrachte Spritzenkanüle als Hochspannungselektrode durch eine 500 nm dicke, $1,5\text{ cm}$ lange, gleichmäßig um die Kapillare gesputterte Kupferelektrode ersetzt. Der Luftspalt zwischen Elektrode und Kapillare wurde damit für alle folgenden Tests vermieden und einhergehend die Ausbildung eines parasitären Plasmas auf der Außenseite der Kapillare. Eine Lötverbindung war nicht mehr möglich, da die hohen Temperaturen des Lötkolbens den Polyimidfilm unter dem Kupfer aufschmolzen und es keine einwandfreie elektrische Verbindung mehr gab. Daher musste im Folgenden mit einer Klemmverbindung gearbeitet werden.

5.1.4 Plasma innerhalb der Kapillare

Um die Stabilität des Plasmas zu erhöhen, wurde versucht, es zwischen Gas-Flüssigkeitsmeniskus und metallener Masselektrode in der Kapillare brennen zu lassen, um es so zu kanalisieren und außerdem dem Effekt der außen zur Anode laufenden Tropfen vorzubeugen. Dazu wurde der Massedraht in den Ausgang der Zulaufkapillare eingeführt. Vom offenen Ende der Zulaufkapillare wurde über eine Strecke von 5 mm der Polyimidmantel mit einer Flamme entfernt, um der Kapillare optische Transparenz im relevanten

Wellenlängenbereich zu verleihen (das Polyimid hätte sonst als Gelbfilter gewirkt und wichtige Anteile des Spektrums unterdrückt). Senkrecht zur Zulaufkapillare wurde eine SMA-Glasfaser (Ocean Optics, FI, USA) mit einem Kerndurchmesser von $600\ \mu\text{m}$ und gekappten und damit elektrisch isoliertem Ende installiert. Sie war genau über dem Ende des in der Zulaufkapillare steckenden Drahts geführt und an ein portables Spektrometer (USB 2000, Grating $200\text{--}800\ \text{nm}$, Ocean Optics, FI, USA) angeschlossen. All diese Komponenten des Aufbaus wurden von einem eigens dafür gefrästen Polytetrafluorethylen-Träger (ISAS Eigenbau, Teflon) über Schraubklemmen gehalten und damit zueinander justiert. Der prinzipielle Aufbau des Halters ist in Abbildung 5.9 gezeigt.

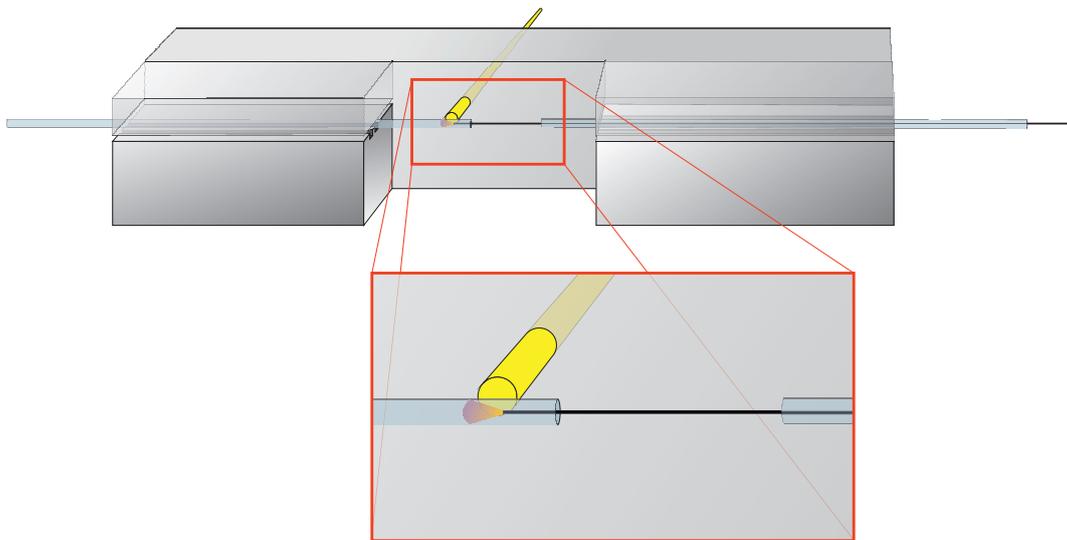


Abbildung 5.9: Prinzipskizze des Justierungshalters für das Kapillarplasma. Von links wird die Zulaufkapillare zugeführt, rechts ist die Kapillare gehalten, die die Masseelektrode führt. Beide Kapillaren sind über Schrauben geklemmt. Mit der in gelb dargestellten SMA-Wellenleiterfaser wird das vom Plasma emittierte Licht zum Spektrometer geleitet und dort analysiert.

Auch die elektrische Kontaktierung zur Kupferanode der Kapillare konnte dort direkt durch eine Klemmverbindung realisiert werden. Der Teflon-Träger war so über eine speziell dafür entworfene Haltevorrichtung (ISAS Eigenbau) auf einem inversen Mikroskop Leica DM-IL (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar) installiert, dass alle Vorgänge im Inneren der Zulaufkapillare während der Experimente mikroskopisch beobachtet und neben Standbildern auch Videos aufgenommen werden konnten. Parallel dazu konnten spektroskopische Aufnahmen angefertigt werden. Ein Verfahren der Mikroskopstape war zu jedem Zeitpunkt möglich, ohne die Justierung der Komponenten zu gefährden. Um elektrische Verluste, bedingt durch parasitäre Kapazitäten zwischen den elektrischen Leitungen und umgebenen, als Masse wirkenden Metallteilen zu minimieren, wurde eine $10\ \text{mm}$ starke PMMA-Platte auf dem Mikroskoptisch installiert. Das durchsichtige Material gestattete

weiterhin eine mikroskopische Observation, lediglich musste ein Distanzring verwendet werden, um den Fokus des Mikroskopobjektivs anzupassen. Um den elektrischen Strom im Plasma zu begrenzen, wurde zusätzlich zum Widerstand des Elektrolyten ein hochohmiger Lastwiderstand ($680\text{ k}\Omega$) masseseitig in Reihe geschaltet. Zum Messen des fließenden Stroms diente ein ebenfalls in Reihe geschalteter, niederohmiger Messwiderstand ($1\text{ k}\Omega$). Um nicht differentiell messen zu müssen, wurde eine Seite des Messwiderstands auf Massepotential gelegt. Abbildung 5.10 zeigt ein Photo des Aufbaus.

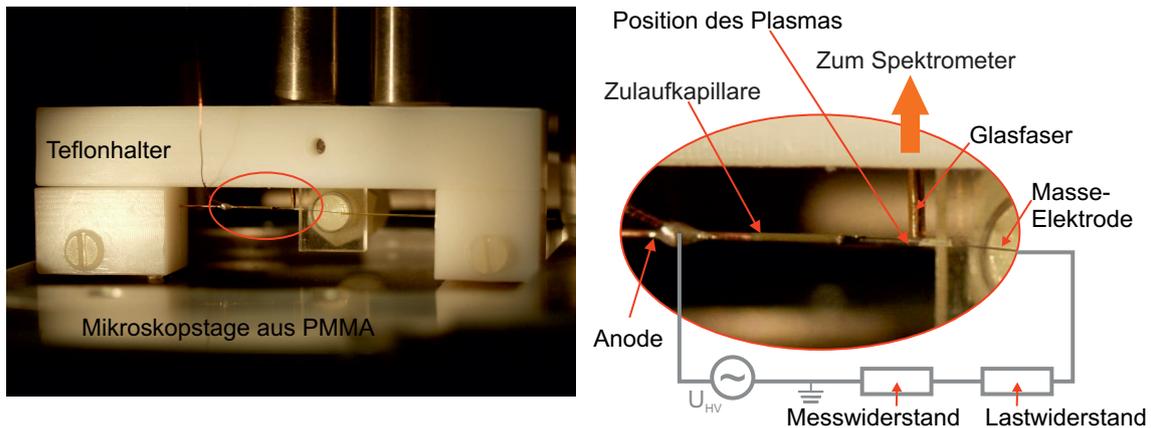


Abbildung 5.10: Photo des experimentellen Aufbaus zu Plasmen in einer Kapillare. Links: Übersicht des Aufbaus, der komplette Aufbau aus Teflon ist auf einer Mikroskopstange aus PMMA über Metallstangen verschraubt. Rechts: Ausschnittvergrößerung mit prinzipieller, elektrischer Schaltung.

In einem ersten Experiment wurde der Massedraht ca. $500\text{ }\mu\text{m}$ tief in die Zulaufkapillare eingeführt. Bei einer Zuflussgeschwindigkeit der Flüssigkeit von $5\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$ konnte kein stabiler Betrieb erreicht werden, da ein Plasma zwar kurz zündete, die Flüssigkeit aber so schnell floss, dass nach sehr kurzer Zeit die Flüssigkeit den Massedraht kontaktierte und der Raum, in dem das Plasma erscheinen sollte, kurzgeschlossen war. Wurde die Fließgeschwindigkeit jedoch reduziert, so stellte sich bei $1\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$ ein Gleichgewicht zwischen gelieferter Flüssigkeit und in die Gasphase übergegangener Probe ein. Es ergab sich ein relativ ortsfester Meniskus als Gas- Flüssigkeitsgrenze, wie er im linken Mikroskopbild von Abbildung 5.11 zu sehen ist. Wurde der Flüssigkeitsfluss gestoppt, so zog sich der Meniskus zurück. Die räumliche Ausdehnung des Plasmas vergrößerte sich, bis das Plasma schließlich erlosch. Gegenüber der Anordnung des Plasmas außerhalb der Kapillare zeigte der hier beschriebene Aufbau eine starke Verbesserung der Stabilität des Plasmas im Fall der kontinuierlich fließenden Flüssigkeit. Für alle weiteren Experimente sollte er auf diese Art weiter verwendet werden.

Teilweise bildeten sich ausgehend von der Masselektrode Gasblasen, die entgegen dem Flüssigkeitsstrom in die Kapillare wanderten, den Stromfluss unterbrachen und das

Plasma zum Erlöschen brachten. Diese Blasen sind im rechten Photo der Abbildung 5.11 zu sehen.

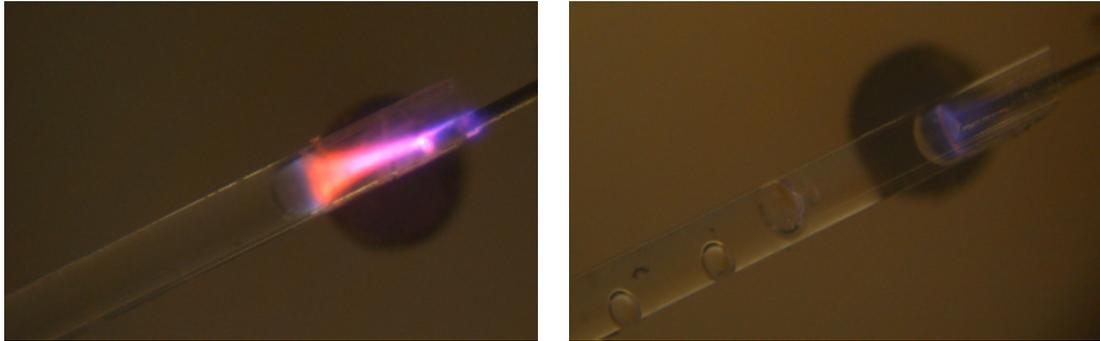


Abbildung 5.11: Links: Plasma brennt stabil zwischen Gas-Flüssigkeitsmeniskus und metallischer Masselektrode. Rechts: es entstanden teilweise Gasblasen, die zu Instabilitäten führten.

Die Blasenbildung verstärkte sich mit Vergrößerung der am Hochspannungsgenerator eingestellten Spannung. Da sich mit Vergrößerung der Spannung die Linienintensität von Analytsignalen aber verstärken ließ, musste ein Kompromiss für Signalstärke und Stabilität gefunden werden. Dieser lag bei etwa 2 kV und 40 kHz .

Im Gegensatz zum Plasma zur Flüssigkeitsanalyse im Chip, in dem sich das Plasma senkrecht zum Fluss ausbreitete, verlief das Feld im Fall des Kapillarplasmas in der Kapillare in axialer Richtung, also parallel zum Fluss. Der Abstand von flüssiger zu fester Elektrode stellte sich - wie oben beschrieben - automatisch ein, sodass eine Abschätzung über die Ähnlichkeitsgesetze für das Design des Systems nicht notwendig war. Mit diesem relativ stabilen System sollten im Folgenden weitere Experimente durchgeführt werden, um mehr über seine Eigenschaften herauszufinden und um seine Leistungsfähigkeit unter Beweis zu stellen.

5.1.5 Verwendung einer definierten externen Atmosphäre

Um konkrete Aussagen darüber treffen zu können, welche Linien des Spektrums von tatsächlich aus der Flüssigkeit kommenden Teilchen stammen und welche aus dem umgebenen Gas, sollte eine definierte Atmosphäre außerhalb der Kapillare geschaffen werden. Darüber hinaus könnten mit dem Einsatz von Edelgasen Elemente detektierbar gemacht werden, die in Luft nicht nachgewiesen werden können. Der experimentelle Aufbau wurde leicht modifiziert, indem gegenläufig zum Flüssigkeitsstrom von der Masselektrode aus ein Heliumstrom ($\text{He } 5.0$) über die Zuflusskapillare geleitet wurde, der die Umgebungsluft verdrängen sollte. Dieser Heliumstrom war über eine Kapillare ($d = 100\ \mu\text{m}$, $L = 10\text{ cm}$)

begrenzt, sodass sich eine Fließgeschwindigkeit von ca. 20 mL/min ergab. Ein Photo und eine Prinzipskizze des Aufbaus sind in Abbildung 5.12 gezeigt.

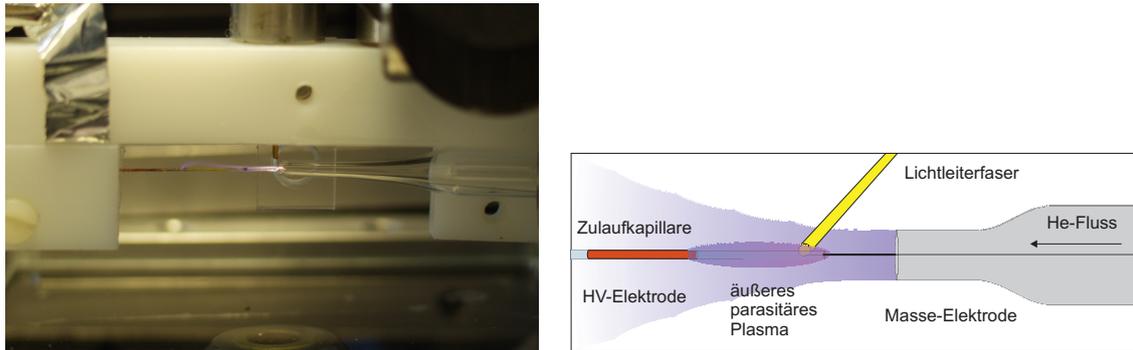


Abbildung 5.12: Experimenteller Aufbau zum Kapillarplasma mit Helium als umgebener Atmosphäre. Es brannte eine direkte Entladung zwischen den beiden Elektroden, sodass sich kein Plasma innerhalb der Zulaufkapillare zwecks Flüssigkeitsanalyse etablieren konnte. Links Photo, rechts Prinzipskizze.

Wie dem Photo zu entnehmen ist, ergab sich ein Plasma auf der Außenseite der Kapillare von der Anode zur Masse als direkte Entladung. Während das Spektrum an der Anodenseite neben Heliumlinien starke Stickstofflinien zeigte, waren die Stickstofflinien an der Masseseite erwartungsgemäß kleiner, da direkt am Gasaustritt die Vermischung mit der Umgebungsluft geringer war. Die Spektren sind zum Vergleich in Abbildung 5.13 zusammengefasst. Die Messungen erfolgten hier mit einem alternativen Spektrometer (USB2000 VIS-IR, Ocean Optics, $300 - 1100 \text{ nm}$) in Kombination mit einer breiteren Faser, sodass es zu verbreiterten Linien durch geringere Auflösung kam. Eine rein qualitative Aussage lässt aber auch diese Messung zu.

Beim Vergleich der Paschenkurve (Abbildung 2.6) von Stickstoff und Helium fällt auf, dass im relevanten Druck-Distanz-Bereich von $2 \cdot 10^3 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$ die Durchbruchspannung für Stickstoff um einen Faktor vier höher liegt als die von Helium. Allerdings besteht durchaus aber auch für Luft, die zu 78% Stickstoff enthält, die Gefahr, dass es zu einem parasitären Plasma auf der Außenseite kommt. Daher wurden in den folgenden Experimenten die Elektroden nicht näher zusammengebracht, sondern der Abstand von ca. 2 cm weiter beibehalten.

Das außen vorliegende niederohmige direkte Plasma schloss die Elektroden kurz, sodass im Inneren der Kapillare kein Plasma gezündet werden konnte. Es kam nicht zu einem stabilen Meniskus der Flüssigkeit vor dem Massedraht, sondern die Flüssigkeit floss ungehindert auf den Massedraht zu. Zum Zeitpunkt, an dem die Flüssigkeit den Massedraht kontaktierte, erlosch das außen vorliegende Plasma, da nun ein Kurzschluss über die Flüssigkeit vorlag und nicht mehr genügend Energie zur Aufrechterhaltung des

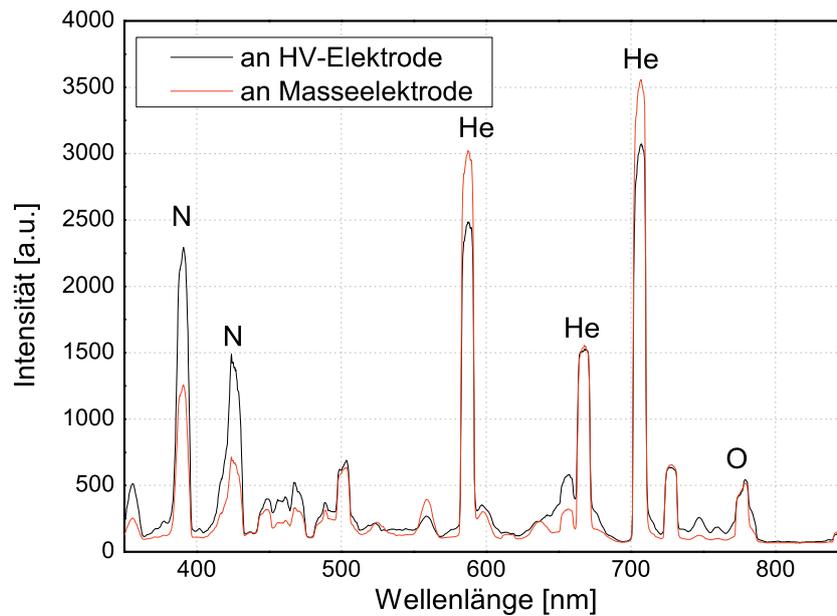


Abbildung 5.13: Spektren eines parasitären Heliumplasmas außerhalb der Kapillare. Je weiter vom Gasauslass gemessen wurde, desto größer wurden die Stickstoff-Verunreinigungen durch die Umgebungsluft.

äußeren Plasmas zur Verfügung stand.

Für weitere Experimente mit definierter, äußerer Atmosphäre wurden die beiden Elektroden, zwischen denen es zu einer direkten Entladung kam, mit einem dazwischenliegenden Dielektrikum getrennt. Der prinzipielle Aufbau dazu ist in Abbildung 5.14 gezeigt.

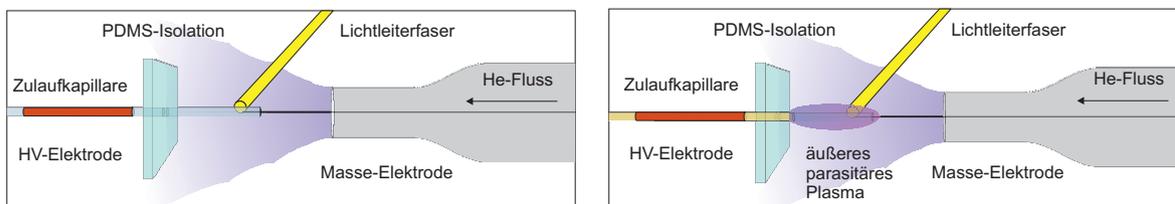


Abbildung 5.14: Aufbau zur Vermeidung eines parasitären Heliumplasmas außerhalb der Kapillare. Versuch der Isolation hier über ein Stück PDMS. Linke Skizze: kein Plasma, wenn keine Flüssigkeit in Zulaufkapillare. Rechte Skizze: Wenn Flüssigkeit in Zulaufkapillare durch die Isolierung gelaufen war, zündete ein dielektrisch behindertes Plasma außerhalb der Kapillare.

Mit der Zulaufkapillare wurde ein ca. 2 mm dickes PDMS-Stück als isolierendes Medium durchstoßen. Jedoch brachte auch das nicht den gewünschten Effekt, denn ein Plasma ergab sich in dem Fall von der Kapillarwand zur Masselektrode, wenn die Flüssigkeit das Dielektrikum passierte. Auch dann konnte kein Plasma in der Kapillare erreicht werden. In dem Fall handelte es sich im Gegensatz zum oben geschilderten Experiment aber

wieder um ein dielektrisch behindertes Plasma. Mit Helium als definierte Atmosphäre konnte demnach nicht gearbeitet werden. Auch alle anderen getesteten Edelgase zeigten gleichartiges Verhalten.

5.1.6 Vorbereitende Arbeiten zu einem transportablen System

Nachdem mit den vorhergehenden Experimenten die Funktion unter Beweis gestellt worden war, sollte nun versucht werden, das System möglichst transportabel zu gestalten. Das war unter anderem der Grund dafür, dass der Pulsgenerator EFD30 (ISAS Eigenbau) zum Einsatz kam. Dieser Generator besaß extrem hohe Anstiegsgeschwindigkeiten der Ausgangsspannung und wurde speziell für diese Applikation konzipiert [169, 170]. Mit der Größe eines Taschenbuchs und einem Gewicht von ca. 150 g sollte er sich dafür eignen. In den Experimenten wurde er mit einer variablen Gleichspannungsquelle (PS 2032-025, EA Elektro-Automatik, Viersen, Deutschland) im Bereich 0 – 15 V versorgt, was einen späteren Batteriebetrieb gestatteten würde. Die per Oszilloskop (TDS3014, Tektronix, Beaverton, Oregon, USA) ermittelte elektrische Signalform sowie sonstige Parameter dieses Generators sind in der unteren Zeile in Tabelle 6.1 im Anhang gezeigt. Ausgangsseitig konnten über die integrierte Transformator- und IGBT-Schaltung kurzzeitig über 8 kV erreicht werden, wobei die Ausgangsspannung in einem linearen Zusammenhang zur Eingangsspannung stand. Die Frequenz des Generators war geräteseitig nicht fest eingestellt. Sie konnte über einen externen Funktionsgenerator (FG 5000, Wavetek umfirmiert zu Aeroflex Incorporated, Plainview, NY, USA) im Bereich 100 Hz – 60 kHz über ein TTL-Signal geregelt werden. Die eingangsseitig eingestellte Frequenz bestimmte die Ausgangsfrequenz direkt. Die Möglichkeit, die Frequenz manuell zu ändern, eröffnete einen weiteren Spielraum für Tests. Es ist anzumerken, dass die Frequenz eine Aussage über den Abstand der Spannungspulse macht. Eine Frequenz von 40 kHz, wie sie in den folgenden Experimenten meist eingesetzt wurde, ging mit asymptotisch abklingenden Oberschwingungen im unteren MHz-Bereich einher.

An die Zuflusseite des Kapillaraufbaus wurde die als Anode geschaltete Elektrode angeschlossen. Ein ca. 15 cm langer Kupferdraht musste als Leitung dienen, da kein geeignet dimensioniertes ausreichend biegsames Koaxialkabel zur Verfügung stand. Aufgrund seiner kompakten Abmessungen war es möglich, den Generator auf der Plexiglasplatte der Mikroskopstange mitsamt des Kapillaraufbaus zu bewegen, sodass die elektrischen Verbindungsleitungen so kurz wie möglich ausgelegt werden konnten.

Ein erstes Experiment bei an den Elektroden anliegenden 2,2 kV (eingangsseitig 7,5 V) und 40 kHz zeigte ein relativ stabiles Plasma und bestätigte damit, dass der Generator so für alle weiteren Experimente eingesetzt werden kann. Das damit ermittelte Spektrum

zeigt Abbildung 5.15.

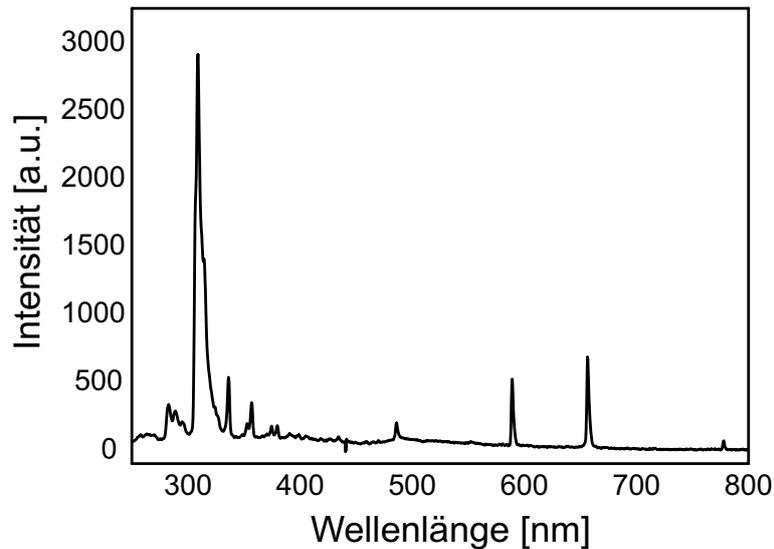


Abbildung 5.15: Spektrum einer mit portablen Generator EFD30 durchgeführten Messung.

5.2 Elektrische Charakterisierung der Entladung

Zur elektrischen Charakterisierung der Entladung wurden Strom-Spannungsmessungen an den elektrischen Komponenten des Aufbaus durchgeführt. Die Elektrolytlösung bot von sich aus schon einen relativ großen elektrischen Widerstand von ca. $15\text{ k}\Omega$ (Leitfähigkeit von $300\frac{\text{mS}}{\text{cm}}$ für 1 M HCl bei einem Kanalquerschnitt von $250\mu\text{m}_iD$ und einem Abstand von HV-Elektrode zur Masselektrode von ca. 2 cm). Wie die Experimente aber zeigten, war dieser Widerstand nicht groß genug, um ein stabiles Plasma durch Strombegrenzung zu gewährleisten. Daher wurde im Folgenden stets mit einem geeignet dimensionierten zusätzlichen Lastwiderstand zur Strombegrenzung gearbeitet. Er wurde im elektrischen Netzwerk wahlweise sowohl zwischen Generator und gesputterter Elektrode als auch zwischen Plasma und Masselektrode eingesetzt. Aus sicherheitstechnischem Aspekt war es wünschenswert, den Widerstand auf die Hochspannungsseite legen zu können. So könnte er im Gehäuse des Generators verbaut werden und der Strom würde im Falle einer Berührung begrenzt sein. Trotzdem sollten beide Varianten getestet werden. Grob vereinfacht kann das in Abbildung 5.16 dargestellte Ersatzschaltbild für den Aufbau angenommen werden.

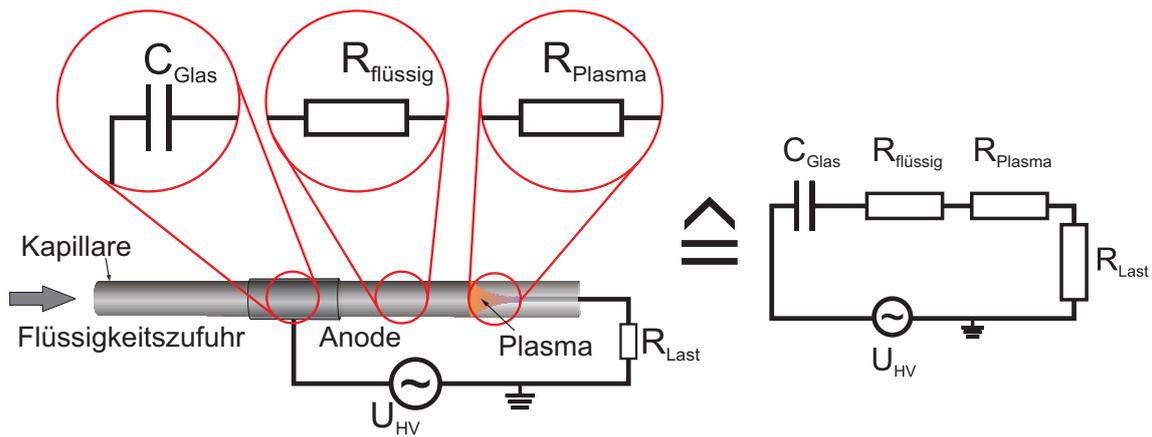


Abbildung 5.16: Stark vereinfachtes Ersatzschaltbild für den Kapillarplasma-Aufbau. Im linken Teil sind die einzelnen Elemente des Aufbaus den elektrischen Schaltelementen zugeordnet. Der rechte Teil beschreibt das elektrische Ersatzschaltbild für die bestehende Konfiguration. Der Lastwiderstand wurde teils wie hier eingezeichnet zwischen Plasma und elektrischer Masse verwendet (hinter Plasma), teilweise aber auch zwischen Generator und gesputterter Elektrode auf der Kapillare (vor Plasma).

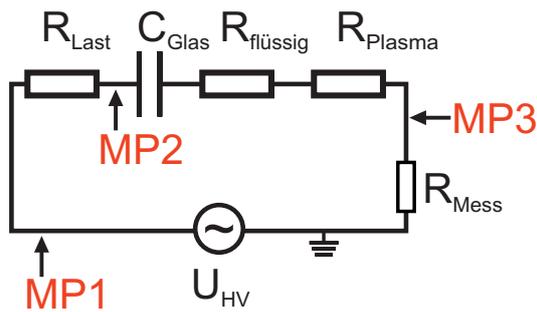
Dabei bezeichnet C_{Glas} die Kapazität des Kondensators, der sich durch das Dielektrikum ergibt, $R_{\text{flüssig}}$ den Widerstand der Elektrolytlösung und R_{Plasma} den Widerstand des Raums, an dem das Plasma entsteht bzw. sich befindet. Details, wie der kapazitive Charakter des Raums der Entladung sowie die Kapazitäten der elektrischen Zuführungsleitungen zu umgebenen leitenden Oberflächen wurden als vernachlässigbar angenommen und daher hier nicht berücksichtigt.

Es wurde untersucht, ob der Ort und die Größe des Lastwiderstandes einen Einfluss auf das Plasma haben und wie sich dabei die Ströme an verschiedenen Stellen verhalten. Unter Verwendung eines Widerstands der Größe $120 \text{ k}\Omega$ konnten sowohl für die Konfiguration "Widerstand zwischen Generator EFD30 und Kapillare (Abbildung 5.17 a)" als auch für die Konfiguration "Widerstand zwischen Plasma und elektrischer Masse (Abbildung 5.17 b)" stabile Plasmazustände zwischen Flüssigkeitsfront und Masselektrode erreicht werden.

Für jede dieser Varianten wurden die Ströme an drei Messpunkten MP1, MP2 und MP3 im Fall eines brennenden Plasmas gemessen. Der Lastwiderstand wurde für alle Messungen zunächst bei konstantem Wert gehalten, um Vergleiche zuzulassen. Zur Strommessung stand eine Stromzange (P6022AC, Tektronix, Beaverton, Oregon, USA) zur Verfügung, mit der der Strom indirekt über sein Magnetfeld bestimmt wurde. Alle Messwerte wurden über ein Oszilloskop aufgezeichnet.

Sämtliche Strommessungen mit dem Widerstand vor dem Plasma (a) führten zum gleichen Ergebnis: Der gemessene Strom an Messpunkt 1 war größer als der Strom an

a) Lastwiderstand vor Plasma



b) Lastwiderstand hinter Plasma

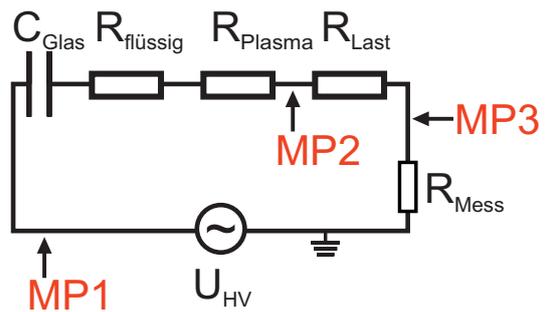


Abbildung 5.17: Mögliche Positionierung des Lastwiderstands,

- der Lastwiderstand befindet sich zwischen Generator und Plasma,
 - der Lastwiderstand befindet sich zwischen Plasma und elektrischer Masse,
- MP1-3 (rot eingezeichnet) sind Messpunkte für Strommessungen.

Messpunkt 2 und dieser wiederum größer als der Strom an Messpunkt 3. Theoretisch hätte der Strom aber an allen drei Messpunkten gleich groß sein sollen. Das lässt den Schluss zu, dass ein großer Anteil des Stroms nicht durch das Plasma fließt, sondern als elektromagnetische Strahlung emittiert wird und von außen in die Stromzange einkoppelt. Je näher die Stromzange bei den Messungen dabei an den Generator geführt wurde, desto größer war der Anteil der parasitär eingekoppelten Strahlung und damit des gemessenen Stroms. Das erklärt, warum am räumlich nah zum Generator gelegenen Messpunkt 1 ein größerer Strom gemessen wurde als der am räumlich entferntesten Messpunkt 3. Alternative Erklärung wäre, dass sich der Strom aufteilt und ein Teil nicht durch das Plasma fließt, sondern an anderer Stelle des Systems abzweigt. Um die Annahme zu bestätigen, dass elektromagnetische Strahlung vom Generator parasitär in die Stromzange einkoppelte, wurde ein simpler Test durchgeführt, bei dem die Stromzange keinen Leiter umfasste, dennoch aber bei eingeschaltetem Generator ein großer Strom gemessen wurde. Dieser Strom wurde geringer, je weiter die Stromzange vom Generator entfernt gehalten oder sie gedreht wurde. Das bestätigte die oben aufgestellte These zur parasitären elektromagnetischen Strahlung des Generators. Auch wenn sich die am Generator eingestellte Frequenz im unteren bis mittleren kHz -Bereich befindet, so sind die Spannungspulse lediglich ca. $1 \mu s$ lang, was in Kombination mit den im Aufbau integrierten elektrischen Bauelementen wie Kapazitäten und Widerständen als Sender (RC-Glied) wirken und eine Abstrahlung erklären kann. Daher wurden für alle folgenden Experimente zu elektrischen Messungen die Lastwiderstände hinter dem Plasma, also zwischen Plasma und Masseelektrode des Generators verbaut. Es wurden bei brennendem Plasma Strommessungen an allen drei oben definierten Messpositionen durchgeführt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 5.18.

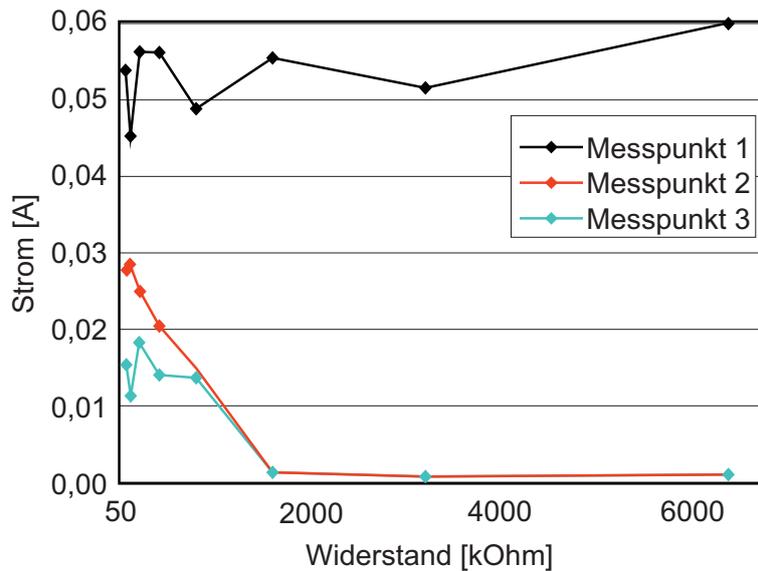


Abbildung 5.18: Strommessungen eines Kapillarplasmas für verschiedene Lastwiderstände hinter dem Plasma. Für jede der Messungen war der Lastwiderstand jeweils zwischen Plasma und Masselektrode des Generators verbaut, das Plasma brannte bei einem Zufluss von $1 \mu\text{L}/\text{min}$ HNO_3 .

Im Fall des Widerstands hinter dem Plasma war die Verwendung deutlich größerer Lastwiderstände möglich als im Fall des Widerstands vor dem Plasma. Auch hier ist zu erkennen, dass die Strommessung an Messpunkt 1 deutlich höhere Werte aufweist als für die beiden anderen Messpositionen. Ein großer Teil des Stroms (respektive der Leistung) scheint noch immer per elektromagnetischer Strahlung abgegeben zu werden. Die Messungen für Messpunkte 2 und 3 führen jedoch für Widerstände ab $1,6 \text{ M}\Omega$ zu Strömen um 3 mA . Eine Stromstärke von 3 mA als kleinstem gemessenen Wert im Plasmabetrieb (wird im Folgenden wegen der Einkopplung per Luft als Maximalwert angenommen) würde die Entladung in den Bereich einer Glimmentladung einordnen. Leider geben die Messungen keinerlei Aufschluss darüber, ob dies eine subnormale, normale oder anormale Glimmentladung ist.

Mittels parallel zur Strommessung durchgeführten differentiellen Spannungsmessung wurde die über dem Plasma abfallende Spannung zu ca. 200 V bestimmt (die restliche Spannung fiel über dem Lastwiderstand ab) und eine Leistung des Plasmas zu ca. $0,2 \text{ W}$ ermittelt, wie in Abbildung 5.19 dargestellt.

Die Spannungsmessung wurde mit einem im Verhältnis $1 : 1.000$ abschwächenden Hochspannungstastkopf durchgeführt. Die Leistung wurde über die Oszilloskop-Software automatisch durch die Integration von Strom- und Spannungswerten berechnet. Um exakte Werte für Leistungen zu erhalten, wurden Strom- und Spannungskurven zunächst manuell übereinander geschoben (descew), da sie aufgrund der unterschiedlichen Kabel-

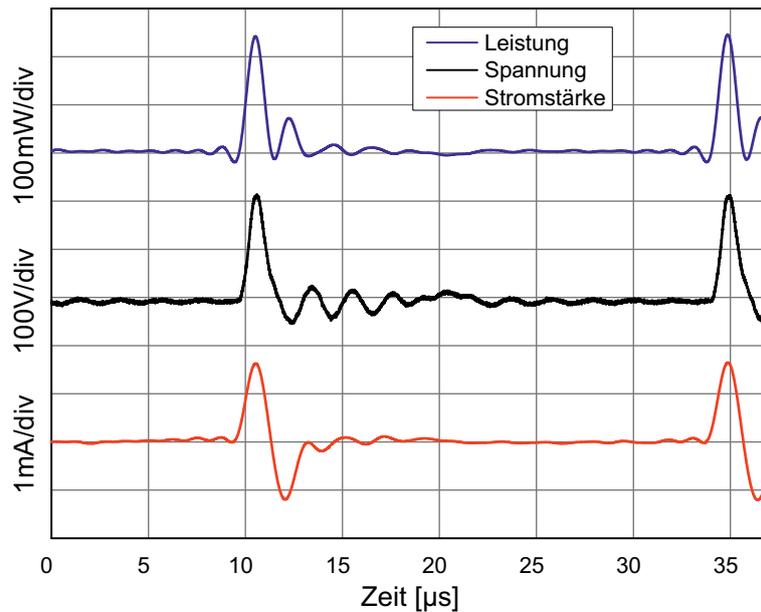


Abbildung 5.19: Elektrische Parameter für Kapillarplasma, Lastwiderstand $410\text{ k}\Omega$ hinter Plasma, Plasma brennt. Kurven für Leistung und Strom über FFT geglättet.

längen und Leitungsbeläge leicht zeitversetzt waren. Möglich war dies, da sowohl Strom als auch Spannung über einen Widerstand bestimmt wurden, der nahezu keinen Blindanteil (also keine Phasenverschiebung) besaß.

Mit diesen Angaben sollte versucht werden, eine Aussage über die Art des Materialtransports hinein in das Plasma zu treffen. Folgende abschätzende Rechnung kann dazu angestellt werden:

Da die Spannung gepulst war, lagen die Leistungspeaks von 200 mW über eine Zeitdauer von ca. $1\text{ }\mu\text{s}$ an, mit einer Wiederholrate von 40 kHz . Das entspricht $2,4 \cdot 10^6$ Pulsen pro Minute. Wenn die Leistungspeaks als Rechteckfunktion über $1\text{ }\mu\text{s}$ approximiert werden, so wurde demnach eine Energie von $0,2\text{ W} \cdot 1\text{ }\mu\text{s} \cdot 2,4 \cdot 10^6/\text{min} \approx 0,5\text{ J}/\text{min}$ in das Plasma eingekoppelt. Diese Rechnung wurde über eine vergleichbare Rechnung auf integralem Weg bestätigt. Sie stellt eine Maximalabschätzung dar: Es konnte nicht ausgeschlossen werden, dass die Stromzange bei der Messung nicht additiv durch die Abstrahlungen des Generators beeinflusst wurde. Der aufgenommene Strom und die kalkulierte Leistung werden demnach kleiner gewesen sein als aufgezeichnet. Daher wird die pro Minute eingekoppelte Energie kleiner sein als die oben berechneten $0,5\text{ J}/\text{min}$. Die Flüssigkeit wurde mit einer Volumengeschwindigkeit von $1\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$ in das Plasma gefördert. Um das in einer Minute fließende Flüssigkeitsvolumen jedoch zu verdampfen, wären $2,594\text{ J}$ nötig (vergleiche Rechnung in Abschnitt 4.1). Es stand für eine Verdampfung demnach eine um den Faktor fünf zu geringe Leistung (aufgrund der Maximalabschätzung eher noch gering-

gere Leistung) zur Verfügung. Es musste demnach ein weiterer Transportmechanismus für den Übergang der Flüssigkeit ins Plasma verantwortlich sein. Wie auch von einigen anderen Forschergruppen angenommen [67, 69], könnte der Transportmechanismus auf einer Art Elektrospray in der Form kleiner Tröpfchen beruhen, welche geladen sind und in einem Potentialfeld beschleunigt und zerstäubt werden. Ein Elektrospray arbeitet stets mit einer spitzen Flüssigelektrode, Taylor-Konus genannt. An den Kapillarinnenwänden der hier vorliegenden Entladung formt sich ebenfalls eine Art Spitze als kreisförmige Linie, an der es potenziell lokal zu einem hohen elektrischen Feld kommt. In einem typischen Elektrospray liegen die Werte für die Stromstärke im nA -Bereich. Da die Spannung im hier vorliegenden Experiment allerdings gepulst ist, kann angenommen werden, dass beide Entladungsmodelle (Elektrospray und Glimmentladung) stattfinden. Während im niedrigen Strombereich (nA) der Übergang der Analytteilchen von Flüssig- in Gasphase durch Elektrospray stattfindet, könnte im Hochstrombereich (mA) der Übergang dieser Teilchen in den Plasmazustand mit einhergehender Anregung der Spezies passieren. Dass ein Elektrospray ein wahrscheinlicher Transportmechanismus für dielektrisch behinderte Plasmen mit Elektrolytelektroden sein kann, wurde im Rahmen dieser Arbeit bereits durch Abbildung 4.17 gezeigt.

Da in einem zuvor durchgeführten Experiment in Abschnitt 5.1.1 der Massedraht so heiß zu werden schien, dass er rötlich glühte, könnte dies ein Indiz dafür sein, dass die Temperaturen im Plasma von Kathode bis Anode stark differieren.

5.3 Nachweis von Natrium als Analytsubstanz

Zentrale Fragen für die Analytik waren: Welche Elemente lassen sich mit dem Aufbau detektieren, wo liegen ihre Nachweisgrenzen (LOD) und innerhalb welchen Bereichs können neben qualitativen auch quantitative Aussagen über enthaltene Analytspezies getroffen werden? Da auch schon in den ersten Tests zu Plasmen in Glaskapillaren Natrium als Analyt verwendet wurde, lag es nahe, eine Kalibrationsmessung zur Bestimmung der Detektionsgrenze für dieses Element durchzuführen.

Die für die Tests gebrauchten Analytlösungen wurden durch Verdünnen einer Stammlösung erzeugt. Basis zur Herstellung der Stammlösung war zunächst 37 prozentige Salzsäure (zwölf molar = pH-Wert: $-1,1$), die mit elf Teilen deionisiertem Wasser und einem Teil Salzsäure soweit herunter verdünnt wurde, dass die Elektrolytkonzentration $1 M$ ($pH 0$) betrug. Natriumchlorid als natriumhaltige Verbindung zur Analyse wurde entsprechend seiner molaren Masse ($58,44 g \cdot mol^{-1}$) hinzugegeben, sodass die höchste Analytkonzentration von $100 mM$ erreicht war. Durch Verdünnen mit ein molarer Salzsäure wurde eine Kaskade niedriger konzentrierter Lösungen bis herunter zu $1 \mu M$ (also

fünf Größenordnungen) hergestellt.

Die einzelnen Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen erforderten verschiedene Integrationszeiten des Spektrometers, um weder bei kleinen Signalen bei niedrig konzentrierten Proben in den Rauschbereich noch bei hochkonzentrierten Proben in den Sättigungsbereich des Spektrometers zu gelangen. Um auf eine einheitliche Messzeit von einer Sekunde pro Messung zu kommen, wurden Messungen kurzer Integrationszeiten entsprechend oft wiederholt und ein Durchschnittswert gebildet. Eine lineare Gewichtung mit passenden Faktoren wurde dazu benutzt, die einzelnen Spektren unterschiedlicher Integrationszeiten miteinander vergleichbar zu machen (Tabelle 5.1).

Analytkonzentration [μM]	Integrationszeit [ms]	Iterationen [-]	Gewichtungsfaktor [-]
niedrig (1 – 50)	1.000	1	1/10
mittel (100 – 1.000)	100	10	1
hoch (5.000 – 100.000)	10	100	10

Tabelle 5.1: Integrationszeiten, Iterationen und Gewichtungsfaktoren für verschiedene Analytkonzentrationen.

Die Werte hochkonzentrierter Lösungen mit niedrigen Integrationszeiten wurden vergrößert, während Werte von Messungen niedriger Konzentration und hoher Integrationszeiten verringert wurden. Mittlere Werte blieben gleich. Um nicht auch den Untergrund mit zu gewichten, wurde vor der Gewichtung der Untergrund abgezogen. Da der Untergrund an verschiedenen Stellen des Spektrums unterschiedlich hoch lag, wurde der Mittelwert unter der jeweils betrachteten Analytlinie vom gesamten Spektrum in Abzug gebracht. Die Anwendbarkeit wurde durch eine Probemessung verifiziert, bei der die Spektren einer Lösung mit zwei verschiedenen Integrationszeiten gemessen, mit dem Gewichtungsfaktor korrigiert und die Spektren für deckungsgleich befunden wurden. Abbildung 5.20 zeigt zeitlich gemittelte Spektren einiger ausgewählter Messungen mit verschiedenen Analytkonzentrationen einer NaCl-Lösung.

In den Spektren sind neben der Na-Analytlinie (589 nm) deutlich die OH-Bande (309 – 314 nm) die Stickstoffmolekül (N_2)-Linien (337 nm, 357 nm und 380 nm) und Stickstoffmolekülonen (N_2^+)-Linien (391 nm, 427 nm und 470 nm) [171] sowie die Wasserstoff (H_β)-Linie (656 nm) zu erkennen.

Die Spektren dieser zusätzlichen Linien sind bei allen Messungen etwa deckungsgleich, was auf ähnliche Plasmaparameter hindeutet. Anhand der gekappten OH- und Stickstoff-

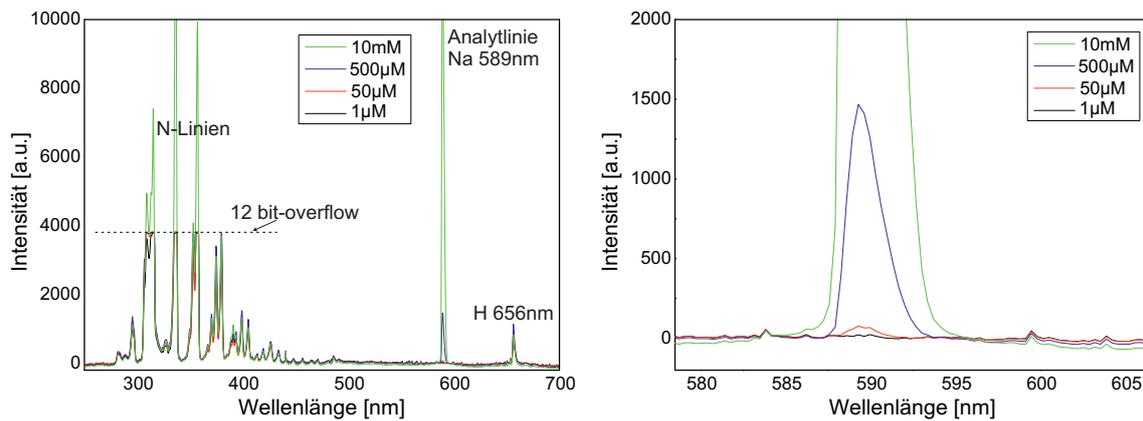


Abbildung 5.20: Gemittelte Spektren für ausgewählte Analytkonzentrationen zur Kalibrationsmessung. Links: Übersicht von 250 – 700 nm. Rechts: Ausschnittsvergrößerung der Natriumlinie 589 nm.

linien im Bereich um 4000 counts zwischen 300 und 400 nm ist zu erkennen, dass mit verschiedenen Spektrometereinstellungen gearbeitet wurde. Das Spektrometer kann nur Werte bis 12 Bit (4096) darstellen. Für die Messungen der Spektren bei 5 mM musste die Integrationszeit auf ein Zehntel reduziert werden, um nicht mit dem Spektrometer für die Natriumlinie bei 589 nm in den Überlauf zu geraten. Diese Zehntelung musste durch eine Verzehnfachung der Werte der gemessenen Spektren für 5 mM multipliziert werden, um die Messungen unterschiedlicher Konzentrationen wieder vergleichbar zu machen. Die Daten der Spektren wurden über ein im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfestellung von Dr. Peter Lampen erstelltes MatLab-Programm namens "read_all" aufbereitet. Dieses Programm findet sich in voller Länge im Anhang. In Kommentaren sind die Funktionen der einzelnen Programmblöcke erklärt. Die daraus generierten Spektren stellen die Mittelwerte aller Messungen einer meist über 100 s aufgenommenen Messreihe dar.

Wie aus teilweise nicht stabilen Messreihen dennoch brauchbare Mittelwertspektren über einen Filtermechanismus der Software erreicht werden konnten, macht Abbildung 5.21 deutlich. Sie zeigt Spektren von Messungen mit einer Analytkonzentration von 5 mM NaCl.

Die Software filtert Spektren heraus, bei denen der Stickstoffanteil größer als ein zuvor definierter Schwellenwert ist. Darüber hinaus werden Spektren, bei denen das Plasma erloschen ist, ebenfalls herausgefiltert. Weiter unten präsentierte Kalibrationskurven wurden im Folgenden stets aus gefilterten Spektren erstellt, um sie so genauer und vergleichbarer zu machen.

Der höhere Stickstoffanteil einiger in Abbildung 5.21 a) gezeigter Messungen ist darin begründet, dass beim Zusammenbruch des Plasmas kurzfristig Umgebungsluft in den Raum zwischen den Elektroden strömt. Beim erneuten Zünden des Plasmas wird dieser

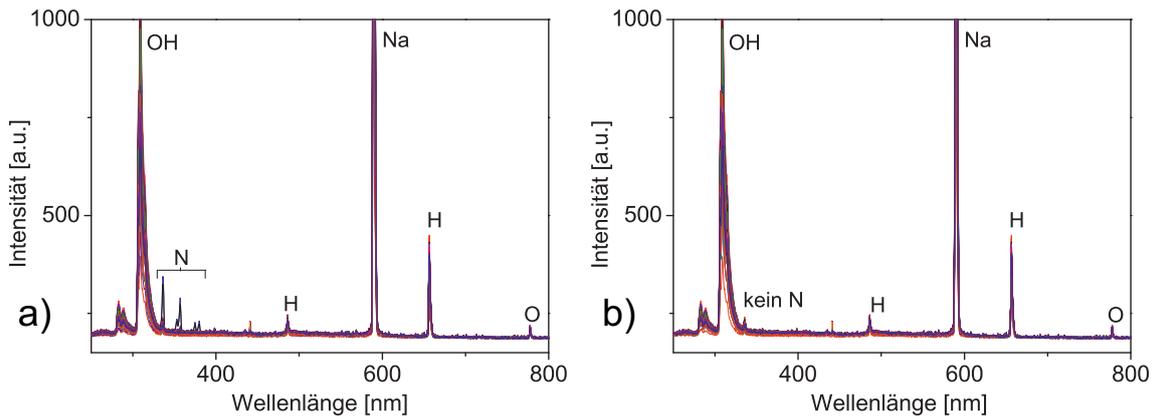


Abbildung 5.21: Vergleich nicht gefilterter Spektren von 5 mM NaCl-Lösung (a) und gefilterter Spektren (b). Im Filtervorgang wurden Spektren herausgefiltert, bei welchen Stickstofflinien größer waren als ein Schwellenwert.

Stickstoff zunächst detektiert, nach kurzer Zeit stabilen Brennens erlischt die Linie aber wieder. Das ist ein Indiz dafür, dass im Inneren der Kapillare während des stabilen Betriebs ein (leichter) Überdruck besteht. Im Vergleich zu Abbildung 5.21 weist Abbildung 5.20 deutlich größere Stickstofflinien im Spektrum auf. In diesem Zusammenhang wurde im nachfolgenden Kapitel 5.4 untersucht, welchen Einfluss die Eindringtiefe des Massedrahts hat.

Zeitgleich zur Erstellung von Spektren für gefilterte und ungefilterte Messungen wurden zusätzlich vom Programm "read_all" zeitlich aufgelöste Spektren erstellt, wie sie die Graphen von Abbildung 5.22 präsentieren.

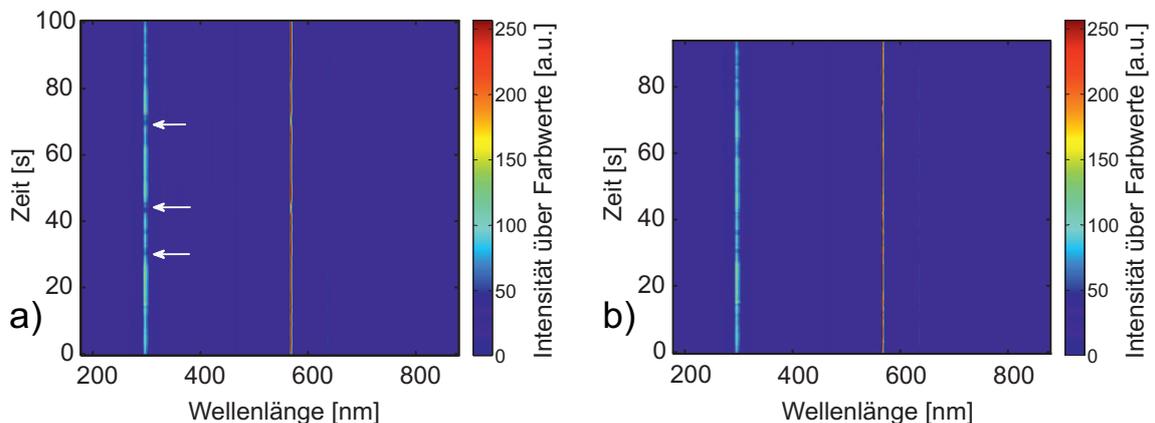


Abbildung 5.22: Vergleich von zeitlich aufgelösten Spektren. (a) nicht gefilterte Spektren und (b) gefilterte Spektren.

Wie in den weiter oben präsentierten Spektren ist auch hier die Wellenlänge auf der Abszisse dargestellt. Allerdings gibt die Ordinate die Zeit wieder und der Intensitätswert der jeweiligen Wellenlänge des Spektrums wird über die Farbe ausgedrückt. Die weißen

Pfeile in Bild a) verdeutlichen Spektren mit Aussetzern oder zu hohen Stickstoffwerten. Diese Spektren wurden durch den Filtermechanismus der Software eliminiert und ausgeblendet, wie Bild b) als entsprechend "gekürztes" Spektrum zeigt.

Um eine Aussage über die quantitative Fähigkeit des Systems anstellen zu können, wurden Kalibrationsmessungen zunächst auf Grundlage von NaCl als Analyt in 1 M HCl als Elektrolyt durchgeführt. Für die Messung jeder Konzentration wurden jeweils vier spektrale Videofilme (Time-Aquisition) über eine Dauer von je 100 s mit einer Bildwiederholrate von 1 Bild/Sekunde aufgenommen. Um den Einfluss eventueller Rückstände vergangener Proben in der Messkapillare bzw. dem Massedraht für die nachfolgenden Messungen zu minimieren, wurde eine Messreihe stets mit der Probe der niedrigsten Analytkonzentration begonnen. Wichtige Voraussetzung bei solchen Messungen war außerdem, dass der Aufbau (besonders der Elektrodenkonfiguration) über die gesamte Messreihe nicht verändert wurde. Mit einem weiteren MatLab-Programm "make_calibration" wurden die Daten für die Generierung eines Graphen zur Kalibrierungsmessung erstellt. Dazu wurden die durch das Programm "read_all" generierten Daten verwendet. Auch der Quellcode von "make_calibration" ist im Anhang in voller Länge mit erklärenden Kommentaren zu finden. Abbildung 5.23 zeigt das Ergebnis der Kalibrierungsmessung.

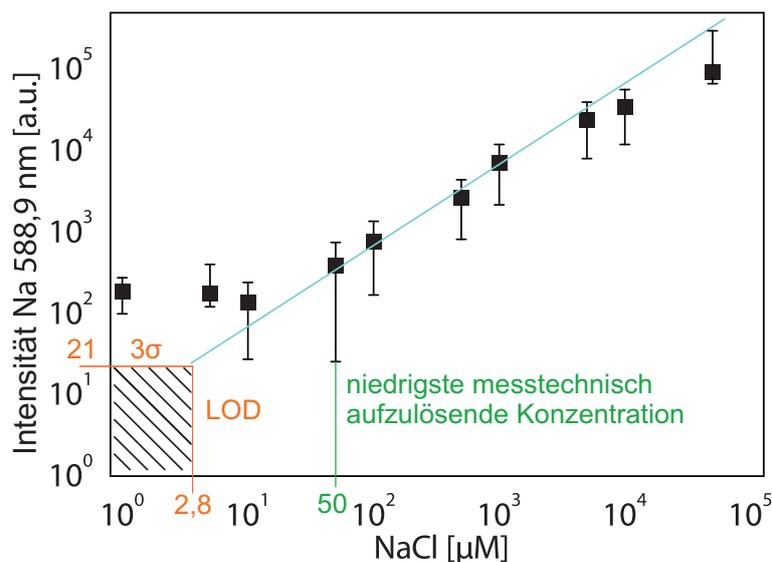


Abbildung 5.23: Kalibrierung einer Messung mit NaCl verschiedener Konzentrationen als Analyt in 1 M HCl als Elektrolyt. Die niedrigste durch Messung detektierbare Konzentration lag bei 50 μM , darunter liegende Werte wurden durch Kalkulation bestimmt. Das LOD lag rechnerisch bei 2,8 μM .

Es wird ersichtlich, dass Natrium zuverlässig in einem Bereich von mehr als drei Größenordnungen gemessen werden konnte. Die Detektionsgrenze lag bei den Messungen "nur" bei 50 μM ($= 1,3 \text{ ppm}_{\text{w/w}} = 0,9 \text{ ppm}_{\text{p/p}} = 1,15 \text{ mg/L}$), da im darunterliegen-

den Bereich ständig ein etwa gleich hoher Peak der Höhe 200 *counts* auftrat. Dieser Peak lag deutlich über dem Rauschen des Spektrometers, welches aus Ausschnittsvergrößerungen von Abbildung 5.20 zu etwa 7 *counts* ($= \sigma$) abgeschätzt wurde. Werte, die über 21 *counts* lagen, erfüllten das 3σ -Kriterium und konnten als detektierbar betrachtet werden. Dieser "unsichere" Bereich unterhalb von 3σ ist in Abbildung 5.23 durch das schraffierte Rechteck in der linken unteren Ecke des Diagramms visualisiert. Der mathematisch errechnete bzw. aus dem Diagramm graphisch ermittelte LOD-Wert für die Natriumlinie lag mit $2,8 \mu\text{M}$ ($= 62,7 \text{ ppb}_{\text{w/w}} = 50 \text{ ppb}_{\text{p/p}} = 64 \mu\text{g/L}$) über eine Zehnerpotenz niedriger als der gemessene Wert.

5.3.1 Unterschiedliche Materialien für die Masselektrode

Zuvor durchgeführte Kalibrationsmessungen von NaCl zeigten dauerhaft einen Peak von mindestens 200 *counts*, auch für sehr kleine Konzentrationen, sodass sich zwei Nachweisgrenzen ergaben: eine rein rechnerisch ermittelte und eine gemessene mit deutlich höherem LOD. Auch eine Messung von Salzsäure ohne die Zugabe von NaCl zeigte hier ein Signal. Es stellte sich demnach die Frage, wo der Peak bei 589 nm seinen Ursprung hat. Da die Masselektrode aus Wolfram bestand und dieses Element in unmittelbarer Nähe bei 588 nm eine starke Atomlinie aufweist, wurde angenommen, dass die Emission aus einem Sputterprozess der Elektrode stammen könnte. Um dies auszuschließen, wurden neben Wolfram auch Kupfer und Gold als Elektrodenmaterialien getestet. Die in Abbildung 5.24 dargestellten Messungen dazu wurden mit 1 M HCl als Elektrolyt ohne die Zugabe eines Analyten durchgeführt.

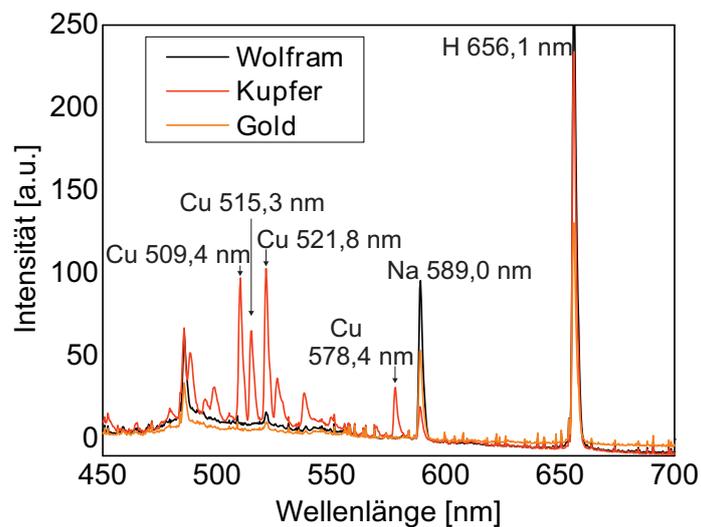


Abbildung 5.24: Verschiedene Materialien der Masselektrode.

Dort ist zu erkennen, dass bei allen getesteten Materialien im betrachteten Wellen-

längenbereich neben den Wasserstofflinien ebenfalls ein Peak bei 589 nm auftrat. Offensichtlich handelte es sich bei dem Peak nicht um gesputtertes oder auf anderem Wege in das Plasma gebrachtes und angeregtes Wolfram, sondern tatsächlich um Natrium. Die Quelle für den Peak musste demnach einen anderen Ursprung haben. Abschnitt 5.3.2 soll weiteren Aufschluss darüber geben. Außerdem waren die Spektren der Messungen mit Gold- und Wolframelektroden bis auf einen etwas höheren Untergrund im Fall von Wolfram nahezu deckungsgleich. Der Untergrund konnte z.B. durch eine etwas andere Ausrichtung der optischen Faser zum Plasma bedingt sein. Beide Elemente schienen im betrachteten Wellenlängenbereich daher keine Eigenemission aufzuweisen, was für die Analyse außerordentlich wichtig ist. Die Kupferelektrode hingegen schien bei den Experimenten abgetragen zu werden, ersichtlich daran, dass Kupferlinien im Spektrum zu erkennen waren. Auch leuchtete die Masselektrode aus Kupfer bei den Experimenten charakteristisch grün, wie in Abbildung 5.25 ersichtlich ist.

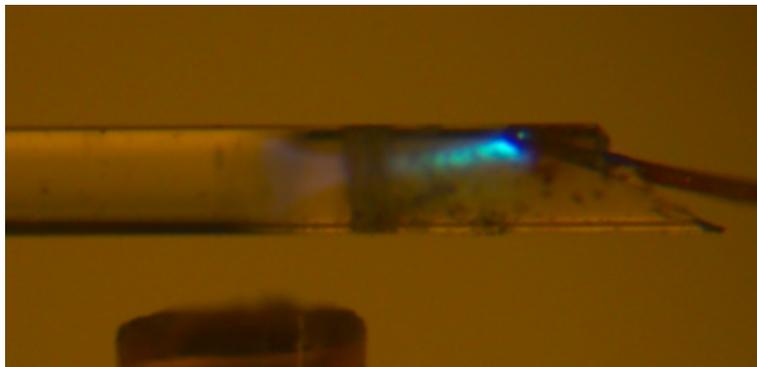


Abbildung 5.25: Plasmabetrieb mit Kupfer als Masselektrode. Die Elektrode wurde im Plasmabetrieb sichtbar verbraucht. Es kam zu Kupferablagerungen an der Kapillarenwand im Bereich der Masselektrode.

Kupfer bot sich für Analysezwecke daher nicht weiter an, Wolfram und Gold hingegen schon. Für alle weiteren Experimente wurde weiterhin Wolfram eingesetzt, da es bei gleicher Drahtdicke kostengünstiger und mechanisch deutlich stabiler war als Gold und besser im offenen Ende der Kapillare geführt werden konnte.

5.3.2 EDX-Analyse der Systemkomponenten

Im vorhergehenden Abschnitt wurde verifiziert, dass Wolfram als Elektrodenmaterial eingesetzt werden kann und dass es nicht die Quelle für die störende Linie bei 589 nm ist. Offensichtlich war eine andere Komponente im System mit Natrium verunreinigt.

Nach mehrwöchigem Gebrauch des Spritzen-Kapillar-Adapters wurde bemerkt, dass das zur Verklebung gebrauchte Araldite von der Säure angegriffen wurde, da sich eine

weißliche Verfärbung zeigte. Daher wurde nun zunächst dieses Bauteil als Kontaminationsquelle vermutet. Um auszuschließen, dass durch Araldite in die Analyse eingetragene Elemente einen Einfluss auf das Ergebnis der Analyse hatten, wurde für eine Probe mit dem EDX-Sensor eines Rasterelektronenmikroskops eine Messung durchgeführt und dabei parallel zu Natrium auf Elemente untersucht, die im gleichen Wellenlängenbereich emittieren wie die alternativ zu detektierenden Substanzen. Auf eine Quarzglasplatte wurde eine dünne Schicht Araldite gestrichen und diese 24 Stunden aushärten gelassen, bevor sie zur Analyse in das REM gegeben wurde. Das Ergebnis dieser Messung zeigt Abbildung 5.26. Bei der EDX-Messung wurden Elemente bis zu einer Tiefe von ca. $10\ \mu\text{m}$ detektiert,

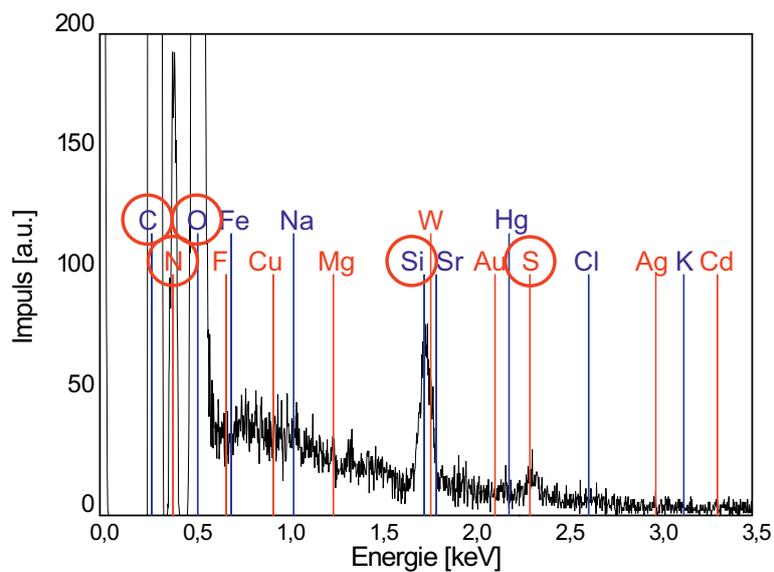


Abbildung 5.26: EDX-Aufnahme von Araldite-Kleber.

es wurde also nicht wie bei der REM-Aufnahme nur die Oberfläche abgerastert. Daher ist es möglich, dass die hier zu sehende Silizium- und Sauerstoffbande nicht unbedingt auf Sauerstoff und Silizium im Kleber hinweist. Es ist vielmehr auch möglich, dass die darunter liegende Quarzglasplatte in die Messung eingegangen ist. Rot umkreiste Elemente weisen auf einen Analytpeak hin. Die Bande bei $2,3\ \text{keV}$ könnte so auf Schwefel hinweisen. Es ist aber deutlich zu sehen, dass bei der Messung keine Elemente detektiert wurden, die die weiter unten durchgeführten spektroskopischen Messungen beeinflussen könnten. Araldite beinhaltet demnach also keine dafür schädlichen Spezies.

Neben den Bauelementen, die direkten Kontakt zur Flüssigkeit oder zum Plasma hatten (wie Kapillare, Drähte, Spritzen, Pipettenspitzen zum Anmischen der Stammlösungen und die Probenplatten selbst), wurden auch flüssige Substanzen, so z.B. die Elektrolytlösung (Säure) und das deionisierte Wasser, welches zum Ansetzen der Stammlösung verwendet wurde, mit EDX im REM analysiert. Da keine flüssigen Substanzen in das

REM eingebracht werden konnten (sie wären im Hochvakuum des REM direkt gesiedet), wurde vorbereitend deionisiertes Wasser und Säure auf Quarzglasplatten getrocknet, sodass nur noch die in ihnen gelösten Bestandteile zurückblieben. Neben einem Photo der mittels REM betrachteten Rückstände zeigt Abbildung 5.27 die EDX-Messung dieses Bereichs für eine Probe deionisierten Wassers.

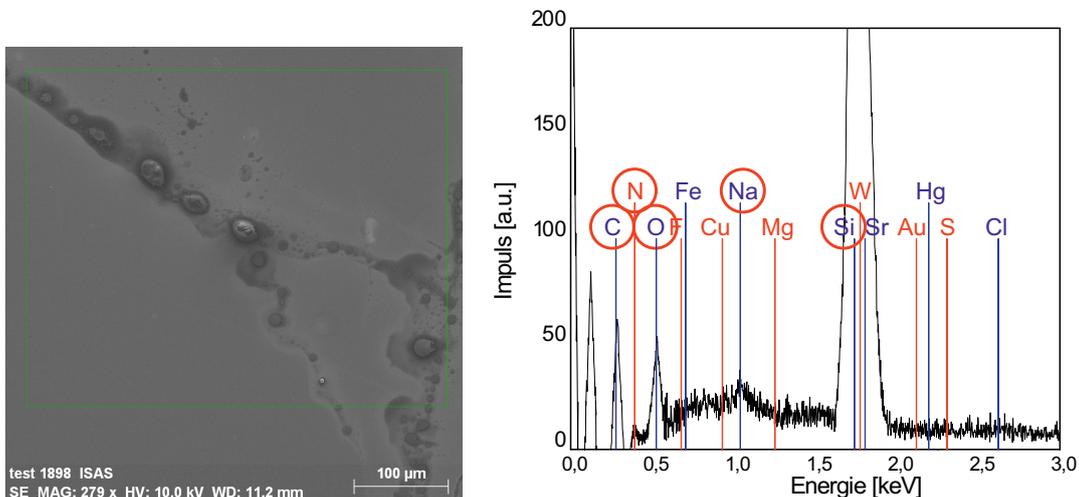


Abbildung 5.27: EDX-Messung zum Nachweis einer Natriumkontamination des deionisierten Wassers.

Bei der Untersuchung von deionisiertem Wasser wurden neben den Linien für Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Silizium auch solche von Natrium beobachtet. Zusätzlich wurde ein EDX-Scan durchgeführt, welcher eine Ortsauflösung für die verschiedenen gemessenen Elemente beinhaltete. Dort wurde deutlich, dass die im REM-Bild zu sehenden Rückstände auf dem Quarzglas Quelle der Natriumpeaks waren. Leider war es weder möglich, bei den Messungen auf das Wasser zu verzichten, noch Wasser einer alternativen Herkunft zu beziehen, sodass Natrium für Kalibrierungsmessungen nicht mehr geeignet erschien. Alle weiteren mit EDX getesteten Komponenten wiesen kein Natrium oder sonstige signalverfälschende Elemente auf, sodass für sie die im Folgenden gezeigten Kalibrierungsmessungen bedenkenlos angestellt werden konnten.

5.4 Einfluss Fließgeschwindigkeiten und Eindringtiefen des Drahts

Wie bereits der Vergleich der Spektren in Abbildungen 5.20 und 5.21 in Kapitel 5.3 zeigte, konnte es vorkommen, dass zwei mit identischen Parametersätzen (Konzentration der Lösungen, Generatoreinstellungen, Fließgeschwindigkeit, ...) durchgeführte Messungen zu

deutlich verschiedenen Spektren führten, insbesondere in Bezug auf die Ausprägung der Stickstofflinien. Mit den hier ausgeführten Experimenten sollte nun geprüft werden, welchen Einfluss die Eintauchtiefe des Drahts in der Kapillare (oder anders ausgedrückt: die Position des Plasmas innerhalb der Kapillare) auf die Erscheinungsform der Spektren und die Stabilität des Plasmas hat. Da mit einer NaCl-Lösung als Analyt bereits zuvor zuverlässige Kalibrationsmessungen im Konzentrationsbereich über $50 \mu\text{M}$ durchgeführt wurden, wurde es auch in den folgenden Messreihen verwendet. Die Eintauchtiefen wurden auf Werte von 0 mm (Elektrode nicht in Kapillare eingetaucht), 1 mm , $1,5 \text{ mm}$ und 2 mm variiert. Parallel zu verschiedenen Positionen des Plasmas wurde in der experimentellen Reihe die Probenzufuhrgeschwindigkeit zwischen $0,5$ und $2,5 \mu\text{L}/\text{min}$ in fünf Stufen variiert. Vorversuche zeigten, dass größere Eintauchtiefen (getestet wurde bis 5 mm) und höhere Fließgeschwindigkeiten (getestet wurde bis zu $5 \mu\text{L}/\text{min}$) zu instabilen Plasmen führten. Es zeigte sich, dass mit zunehmendem Fluss das Plasma deutlich in seiner lateralen Ausdehnung gestaucht wurde. Abbildung 5.28 zeigt das Resultat dieser Messreihe.

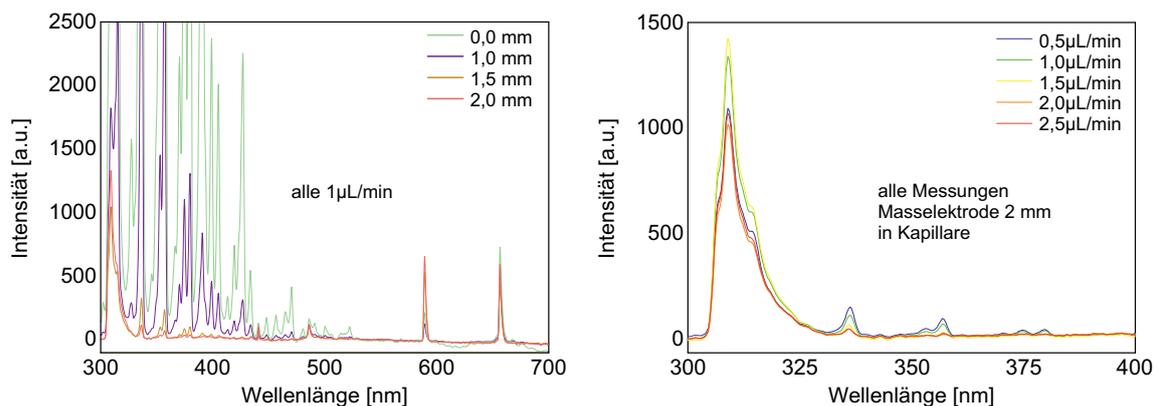


Abbildung 5.28: Spektren zu verschiedenen Eintauchtiefen und Fließgeschwindigkeiten. Links: verschiedene Eintauchtiefen bei konstanter Fließgeschwindigkeit von $1 \mu\text{L}/\text{min}$. Rechts: verschiedene Fließgeschwindigkeiten bei konstanter Eintauchtiefe von 2 mm

Alle hier präsentierten Graphen sind jeweils aus Mittelwertspektren aus vier Messungen von je 100 s , jedoch ohne Filterung durch das Programm "read_all" generiert. Der linke Teil der Abbildung zeigt zunächst den Einfluss auf das Spektrum, wenn der Draht bei konstanter Probenzufuhrgeschwindigkeit von $1 \mu\text{L}/\text{min}$ tiefer in die Kapillare eingeführt wird. Im rechten Teil von Abbildung ist der Einfluss einer Erhöhung der Fließgeschwindigkeit speziell für die Stickstofflinien visualisiert.

Im rechten Bild fällt die Veränderung der Stickstofflinien besonders auf: wie zu erwarten war, lassen sich die Stickstofflinien sehr stark reduzieren, wenn der Draht tiefer in

die Kapillare geschoben wird. Das linke Diagramm zeigt, dass sich die Stickstofflinien noch weiter verringern lassen, wenn die Fließgeschwindigkeit erhöht wird. Da sich durch Verlagerung des Plasmas tief in die Kapillare und eine Erhöhung der Fließgeschwindigkeit die Stickstofflinien nahezu vollständig eliminieren lassen, ist das ein Indiz dafür, dass der detektierte Stickstoff ausnahmslos aus der Umgebungsluft stammt und nicht aus der Lösung dissoziiert und angeregt wird. Die aus der Flüssig- in die Gasphase übergehenden Teilchen drücken die Umgebungsluft und damit den enthaltenen Stickstoff aus dem Plasma heraus.

Die Natriumlinie soll gesondert in Abbildung 5.29 betrachtet werden.

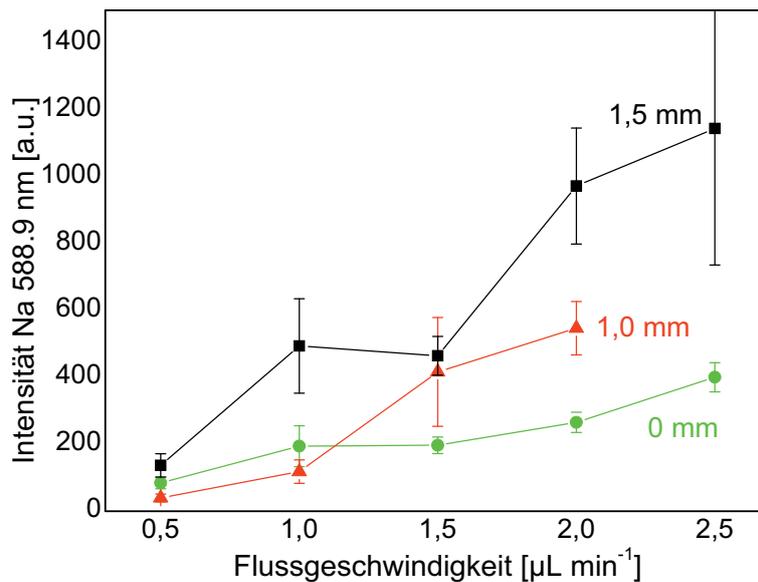


Abbildung 5.29: Einfluss von Eindringtiefen der Masselektrode und verschiedener Fließgeschwindigkeiten auf die Emission von Natrium. Wird der Draht weiter in die Kapillare gesteckt, so erhöht sich die Intensität des Analytsignals. Ebenfalls erhöht sich deren Intensität, wenn die Fließgeschwindigkeit ansteigt.

Hier wurden die Intensitätswerte der Natriumpeaks bei 589 nm für Messungen mit verschiedenen Eindringtiefen des Massedrahts sowie verschiedenen Fließgeschwindigkeiten der Analytlösung verarbeitet. Die Analytsignale vergrößerten sich, wenn durch schnelleren Zufluss die zur Verfügung stehende Zahl an Analytatomen vergrößert wurde, ähnlich wie bei einer Konzentrationserhöhung. Aus dem Diagramm wird weiter deutlich, dass sich der Analytpeak vergrößern lässt, wenn der Draht weiter in der Kapillare eingeführt wird. Allerdings wird das Plasma mit beiden Parameteränderungen instabiler, erkennbar an den sich vergrößernden Fehlerbalken, welche die Streuung über eine Messreihe zeigen und damit die Unsicherheit einer Messung. Als günstige Parameter für folgende Experimente ergaben sich daraus eine Eintauchtiefe von $1,5\text{ mm}$ bei einem Volumen-

strom von $1,5 \mu\text{L}/\text{min}$ oder eine Eintauchtiefe von 1 mm bei einem Volumenstrom von $2,0 \mu\text{L}/\text{min}$.

Insgesamt lässt sich erkennen, dass die Konfiguration des Systems einen entscheidenden Einfluss auf die Spektren haben kann. Bei allen weiteren Messungen wurde daher streng darauf geachtet, dass an der Ausrichtung der Komponenten während einer Kalibrationsmessreihe nichts geändert wurde.

5.5 Variation der Elektrolytlösungen

Da die Elektrolytlösung hauptverantwortlich für die Leitfähigkeit der Flüssigkeit ist und damit einen essenziellen Systembestandteil darstellt, wurde ihre Art und Konzentration als weiterer wichtiger Parameter beleuchtet.

5.5.1 Vergleich unterschiedlicher Elektrolytlösungen

Um zu ermitteln, ob ein anderer Elektrolyt besser für Analysen geeignet ist, wurde eine Vergleichsmessung von Salzsäure (HCl) zu Salpetersäure (HNO₃) angestellt. Bei den Messungen wurde erneut NaCl als Analyt verwendet. Da beide Elektrolytlösungen bei gleicher Konzentration etwa den gleichen Leitwert besitzen, wurde in beiden Fällen mit 1 M Lösungen gearbeitet, welche jeweils aus höheren Konzentrationen durch Verdünnung erzeugt wurden. Abbildung 5.30 zeigt die Spektren beider Messungen in einem Graphen.

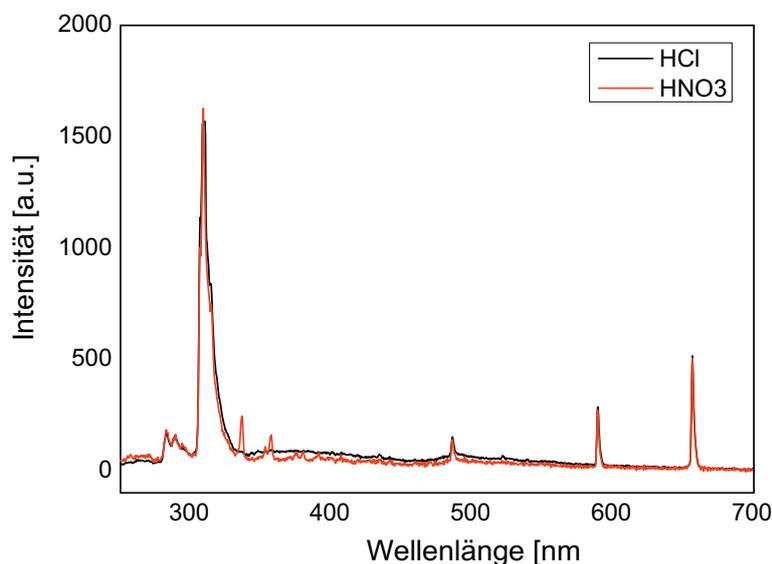


Abbildung 5.30: Vergleich von Salz- zu Salpetersäure (beide 1 M) als Elektrolyt. Der Analyt war $50 \mu\text{M}$ NaCl.

Wie zu erkennen ist, unterschieden sich die Spektren der Säuren lediglich in ihrem

Untergrund und anhand der Stickstofflinien zwischen 300 und 400 nm etwas. Wie in Kapitel 5.4 beschrieben, könnten die verschiedenen Höhen der Stickstofflinien aber auch durch einen leicht anderen Aufbau des Messsystems (z.B. Massendraht tiefer in Kapillare, o.ä.) bedingt sein. Salpetersäure wurde ebenfalls mit einer EDX-Messung als einsetzbar qualifiziert. Beide Säuren eigneten sich demnach gleichermaßen für die Analysen. Es wurde in den folgenden Experimenten Salpetersäure als Elektrolyt gewählt, da es in der Reinheit "suprapure" verfügbar war und damit von sich aus etwas weniger verunreinigt als die Salzsäure.

5.5.2 Einfluss der Elektrolytkonzentration

Im Folgenden sollte erörtert werden, welchen Einfluss der pH-Wert des Elektrolyten auf die Emission hat. Die hier präsentierten Ergebnisse sind mehrheitlich auf Messungen der Diplomarbeit von S. Müller zurückzuführen [172]. Ausgehend von einer 14,6 molarer Salpetersäure (entspricht pH-Wert $-1,16$) wurden Stammlösungen unterschiedlicher pH-Werte mit Strontiumnitrat $\text{Sr}[\text{NO}_3]_2$ als Analyt angesetzt, die soweit verdünnt wurden, bis sie allesamt eine Analytkonzentration von $500 \mu\text{M}$ bei verschiedenen pH-Werten enthielten. Die pH-Kaskade reichte von $10 \mu\text{M}$ bis 5M . Mit diesen Lösungen wurden bei einem Fluss von $1 \mu\text{L}/\text{min}$ Messreihen über jeweils 100 s Messzeit durchgeführt und dabei besonders die Emissionslinien von Sr I $460,7 \text{ nm}$, Sr II $421,6 \text{ nm}$ und Sr II $407,8 \text{ nm}$ beobachtet. Die Maximalintensitäten dieser Linien sind gegenüber der Elektrolytkonzentration in Abbildung 5.31 dargestellt.

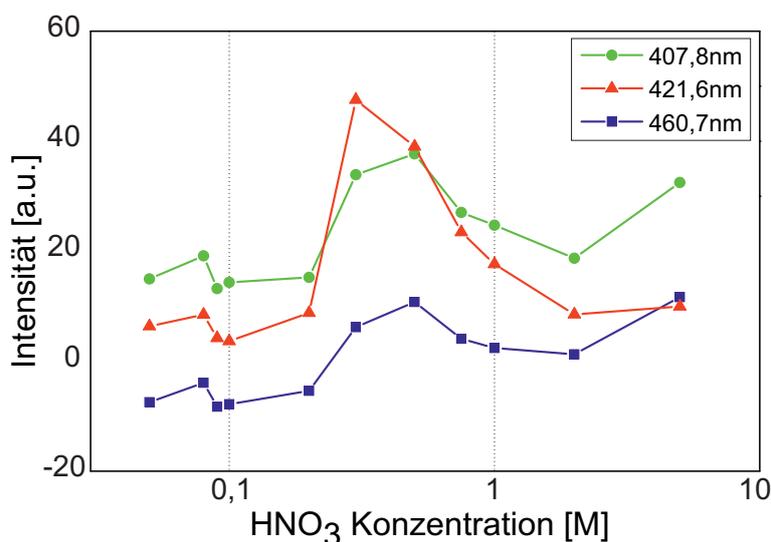


Abbildung 5.31: Untersuchung des Einflusses verschiedener Elektrolytkonzentrationen auf Strontiumemissionen (bearbeitet nach [172])

Unter einer Elektrolytkonzentration von $50 \mu M$ konnte kein stabiles Plasma erreicht werden, da der Leitwert der Lösung zu niedrig war. Daher beginnt Abbildung 5.31 erst bei dieser Konzentration. Die drei sich für jede Konzentration ergebenden Punkte sind zusammen aus einem Mittelwertspektrum entnommen worden, wobei der Untergrund ausgehend von der Sr II-Linie $407,8 \text{ nm}$ subtrahiert wurde. Daher ergaben sich für einige Werte der Sr I-Linie $460,7 \text{ nm}$ negative Werte. Wie zu erkennen ist, zeigten sich bei Elektrolytkonzentrationen um $0,5 \text{ M}$ Intensitätsmaxima aller drei Strontiumlinien.

5.6 Analyse weiterer Elemente

Auf Grundlage der zuvor gewonnenen Erkenntnisse wurde das System nun auf die Nachweisfähigkeit weiterer Elemente untersucht. Die Elemente und die Moleküle, aus denen sie dissoziiert wurden sowie die betrachteten Emissionswellenlängen sind Tabelle 5.2 zu entnehmen.

Elementname	Element-Symbol	Linien	Molekülname	Summenformel
Lithium	Li	671 nm	Lithiumchlorid	LiCl
Natrium	Na	589 nm	Natriumchlorid	NaCl
Kalium	K	$766,5 \text{ nm}$, $769,9 \text{ nm}$	Kaliumchlorid	KCl
Strontium	Sr	$407,8 \text{ nm}$	Strontiumnitrat	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
Barium	Ba	$455,4 \text{ nm}$, $493,4 \text{ nm}$	Bariumchlorid	BaCl_2
Kupfer	Cu	510 nm , 521 nm	Kupfersulfat	CuSO_4
Blei	Pb	$368,5 \text{ nm}$, $405,8 \text{ nm}$	Bleinitrat	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Quecksilber	Hg	365 nm	Quecksilber(II)nitrat Monohydrat	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

Tabelle 5.2: Weitere untersuchte Elemente und Moleküle, aus deren Verbund sie dissoziiert wurden.

Mit leichten Änderungen der Eintauchtiefe des Drahts und der Fließgeschwindigkeit wurde die Kalibrierung für alle Elemente prinzipiell auf die gleiche Weise durchgeführt, wie zuvor für Natrium. Da hier aber teilweise mit toxischen bzw. gesundheitlich bedenklichen Substanzen gearbeitet werden sollte, wurde am Kapillarausgang eine Absaugvorrichtung installiert, für die bei einer Kontrollmessung nachgewiesen wurde, dass sie den Betrieb nicht stört und die Messergebnisse nicht verfälscht.

Exemplarisch seien hier die Ergebnisse von Kalibrationsmessungen für die Elemente Strontium, Blei und Quecksilber in Abbildung 5.32 dargestellt. Die dazu nötigen Messungen sind im Rahmen der Diplomarbeit von S. Müller durchgeführt worden.

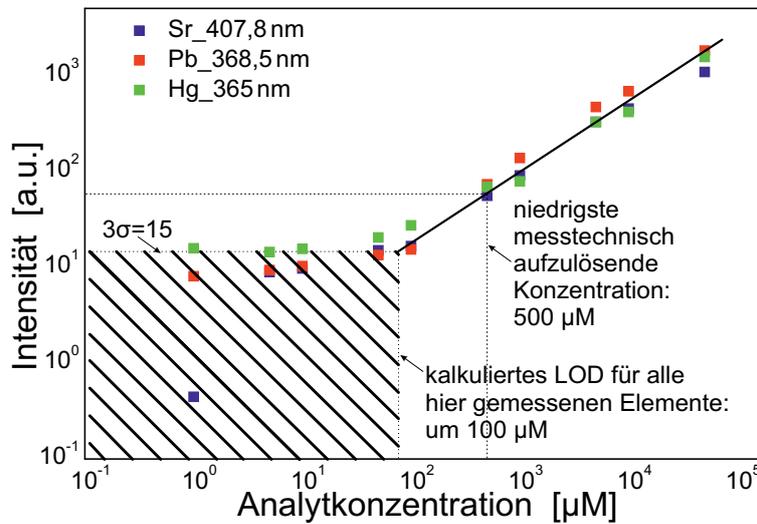


Abbildung 5.32: Kalibration verschiedener weiterer Elemente, modifizierte Darstellung nach [172].

Für die drei hier gemessenen Probenreihen zeigte sich ein relativ gleichartiges Ergebnis. Niedrigste messtechnisch aufgelöste Konzentration war jeweils $500 \mu\text{M}$. Der Rauschbereich des Spektrometers wurde für diese Messungen zu 5 counts bestimmt, sodass die Vertrauensgrenze von 3σ bei 15 counts lag. Daraus ergab sich eine kalkulierte Nachweisgrenze von jeweils um $100 \mu\text{M}$. Im Gegensatz zur Kalibration mit Natrium als Analyt waren bei den hier vorliegenden Messungen keine permanenten Erhöhungen der zu messenden Wellenlänge vorhanden, d.h. es lagen keine die Messungen negativ beeinträchtigenden Verunreinigungen vor. Generell waren die Signale aber deutlich kleiner als die von Natrium.

Eine Einordnung der Leistungsfähigkeit dieses Systems im Vergleich zu denen von auf gleichem Gebiet arbeitenden Arbeitsgruppen und einem kommerziell erhältlichen System zeigt Tabelle 5.3. Es wurden genau die in dieser Arbeit kalibrierten Substanzen verglichen und für jede Substanz das Detektionslimit in $n\text{M}$, $\text{ppb}_{v/v}$, ng und $\frac{\mu\text{g}}{L}$ angegeben. Für wässrige Lösungen, wie sie für alle hier verglichenen Systeme vorliegen, kann grob angenommen werden

$$1 \text{ ppb} = \frac{1000}{18} n\text{M} \quad (5.1)$$

Um diese Werte in ng umzurechnen, muss das für die Messung benötigte Flüssigkeitsvolumen sowie die molare Masse des Analyten mit verrechnet werden.

↓ Element	System → ↓ Einheit	niedrigstes LOD (aus Literatur)	kommerzielles System [173]	dieses System: kalkuliertes LOD
Na	<i>nM</i>	5,6	217	$2,8 \cdot 10^3$
	<i>ppb</i>	0,1 [62]	3,9	50
	<i>ng</i>	5,4	0,2	7,7
	$\frac{\mu g}{L}$	0,1	5	64
Sr	<i>nM</i>	$2,7 \cdot 10^3$	$23 \cdot 10^3$	$100 \cdot 10^3$
	<i>ppb</i>	49 [58]	414	$1,8 \cdot 10^3$
	<i>ng</i>	2	120	$1,1 \cdot 10^3$
	$\frac{\mu g}{L}$	237	$2 \cdot 10^3$	$8,8 \cdot 10^3$
Pb	<i>nM</i>	333	482	$100 \cdot 10^3$
	<i>ppb</i>	6[62]	8,7	$1,8 \cdot 10^3$
	<i>ng</i>	48	4	483
	$\frac{\mu g}{L}$	69	100	$20,7 \cdot 10^3$
Hg	<i>nM</i>	997	997	$100 \cdot 10^3$
	<i>ppb</i>	18	18	$1,8 \cdot 10^3$
	<i>ng</i>	8	8	499
	$\frac{\mu g}{L}$	200 [173]	200	$20 \cdot 10^3$

Tabelle 5.3: Einordnung der Ergebnisse, grün markierte Werte sind aus [58, 62, 70, 173] entnommen, andere Werte daraus kalkuliert.

Die niedrigsten bislang gefundenen Nachweisgrenzen bei plasmabasierten Flüssigelektrodensystemen für Natrium, Strontium und Blei wurden von Webb et. al. in [58, 62] beschrieben. Dabei war der hier grün dargestellte Wert in *ppb* angegeben, allerdings ohne die explizite Angabe, ob es sich dabei um einen Bezug von Teilchenmengen $ppb_{p/p}$, Volumen $ppb_{v/v}$ oder Gewichten $ppb_{w/w}$ handelt. Zur Berechnung der anderen beiden Werte *nM* und *ng* wurde davon ausgegangen, dass die Autoren die teilchenmengenbezogenen $ppb_{p/p}$ -Werte meinen, wie es auch in dieser Arbeit getan wird. Abhängig von der Atommasse des Analyten können so Fehler eines Faktors von etwa 10 nicht ausgeschlossen werden. Die während einer Messung ermittelten Analytmassen in *ng* sind für diese drei Felder unter folgender Prämisse errechnet worden: Werte aus Quelle [62] wurden durch 10 Messungen von jeweils 10 s Länge bei einer Fließgeschwindigkeit von $2,5 \text{ mL/min}$ ermittelt und Werte aus Quelle [58] bei gleichen sonstigen Parametern durch nur eine Messung von 10 s. Für Quecksilber zeigte das unter dem Namen MH5000 bei der Firma Micro Emission Ltd (Ishikawa, Japan) erwerbliche, portable Gerät die niedrigsten veröffentlichten Nachweisgrenzen in diesem Bereich [173]. Auch für Natrium, Strontium und Blei sind die mit diesem Gerät bestimmten Nachweisgrenzen in der Tabelle 5.3 vermerkt. Die Messungen wurden dort mit Quarzglasküvetten durchgeführt. Die in Quelle [173] mit aufgeführte Methode der Anreicherung durch "solid phase extraction", welche noch

niedrigere Detektionsgrenzen zeigt, wurde der Vergleichbarkeit halber nicht mitberücksichtigt. Da das Gerät mit $40 \mu L$ Probenvolumen auskommt, ergeben sich sehr niedrige detektierbare Analytmassen.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Nachweisgrenzen in nM und $ppb_{v/v}$ können mit denen der anderen beiden Literaturquellen nicht konkurrieren. Teilweise gibt es Unterschiede von drei Größenordnungen. Da das hier präsentierte System aber mit sehr viel geringeren Fließraten und Probenmengen auskommt, ergeben sich für einige Elemente vergleichbare detektierbare Analytmassen in ng . Zudem ist die Leistungsaufnahme des hier präsentierten Systems mit ca. $2 W$ deutlich niedriger als die des Systems von Webb et. al. mit $70 W$, was es stärker für portable, batteriebetriebene Anwendungen prädestiniert.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Der Aufbau eines miniaturisierten, portablen Systems zur Flüssigkeitsanalyse mittels Plasmen mit flüssigen Elektroden in Kombination mit optischer Emissionsspektroskopie war Kernstück dieser Arbeit. Dabei wurden zwei getrennte Ansätze verfolgt:

- ein System, welches mit gängigen Methoden der Mikrosystemtechnik aufgebaut wurde und als Mikrofluidikchip ausgelegt war und
- ein System, welches aus einer simplen Kapillar-Elektroden-Anordnung bestand.

Im Fall des erst genannten Chipsystems wurden zahlreiche Designs mit unterschiedlichen Funktionsweisen ausprobiert. Die Chips, die durch rapid Prototyping hergestellt waren und aus PDMS bestanden, wurden zunächst auf ihre mikrofluidischen Eigenschaften überprüft und ein stabiler Fluss von Flüssigkeiten und Edelgasen im Inneren des Chips nebeneinander realisiert. Großer Vorteil des ersten Designs sollte sein, dass ein Plasma zwischen zwei Flüssigkeitsfronten brannte und keine die Messung verfälschenden Metallelektroden mit dem Plasma in Kontakt kamen. Floss in diesen Chips ein direkter Strom, so fluktuierten die Flüssigkeitsgrenzen jedoch sehr stark und ein stabiler Betrieb war nicht mehr möglich. Als Grund dafür wurde Elektrolyse an den zur Stromeinkopplung benötigten Elektroden entdeckt, sodass dieser Ansatz verworfen wurde. Daraufhin wurde die Elektrodenanordnung im Chip derart modifiziert, dass kein direkter Stromfluss mehr möglich war, da die Elektroden durch ein Dielektrikum bedeckt waren. Solche dielektrisch behinderten Entladungen mit Flüssigelektroden stellen ein Novum in diesem Bereich dar. Als großer Vorteil dieser Anordnung wurde angesehen, dass die Elektroden nicht gesputtert werden können, da sie erneut nicht direkt mit dem Plasma in Berührung kommen und sich so die Standzeit des Systems verlängern lässt. In einem solchen Chip ließ sich erstmals ein Plasma im Chip zünden und auch Natrium als Analyt detektieren. Allerdings wurden durch das Plasma die Oberflächen der Kanalinnenwände so modifiziert, dass die Gas-Flüssigkeitsgrenze sowie der Ort des Plasmas zu fluktuieren begann und keine Kalibrierung möglich war. Für diesen Anwendungsfall scheint PDMS als Chipmaterial daher nicht einsetzbar. In Zukunft sollte darüber nachgedacht werden, ob derartige Chips vollständig aus Glas hergestellt werden. Erste Experimente dazu mit flusssäuregeätzten Glaschips wurden bereits durchgeführt, wurden aber innerhalb dieser Arbeit nicht beschrieben und bewertet. Bei einigen Experimenten mit PDMS-Chips fiel

die Ausbildung einer Flüssigkeitsspitze und die Anreicherung von Salzkristallen in Richtung der Gegenelektrode auf, was als ein Indiz dafür angesehen werden kann, dass der Mechanismus, mit dem die Flüssigkeit in die Gasphase übergeht, ein Elektrospray ist.

Das zweit genannte System war eine einfache Kapillar-Elektroden-Anordnung, wie sie auf den ersten Blick in ähnlicher Form von einigen anderen Gruppen für gleichartige Experimente eingesetzt wurde. Jedoch arbeitet das hier beschriebene System mit sehr viel geringeren Fließgeschwindigkeiten und nicht mit einem direkten Stromfluss, sondern mit dielektrisch behinderten Entladungen, indem ein Strom durch die Kapillarwand eingekoppelt wird. Im Gegensatz zum chipbasierten System stellte sich die räumliche Ausdehnung des Plasmas von selbst ein, wenn die Entladung innerhalb der Kapillare betrieben wurde. Schritt für Schritt wurde an der Stabilität und Empfindlichkeit des Plasmas gearbeitet und auf ein portables System für Vor-Ort-Analysen hin entwickelt. Dieses System wurde bei Atmosphärendruck an Luft betrieben, sodass zum einen keine schwere Pumpentechnik und zum anderen keine spezielle Gasumgebung nötig war. Da es sich um eine dielektrisch behinderte Entladung handelt, war kein Abtrag der Elektroden festzustellen. Mit einem Wolframdraht als Masseelektrode wurde ein Material gefunden, welches darüber hinaus keine parasitäre Eigenemission zeigte. Über die im Spektrum sichtbaren Stickstoffmolekül- und Molekülionenlinien konnte herausgefunden werden, dass am Ort der Entladung ein leichter Überdruck herrschen muss, da sich diese Linien bei Messungen tiefer im Inneren der Kapillare reduzieren ließen. Es ließ sich eine optimale Einbautiefe des Massedrahts zu 1 mm ermitteln, um neben stabilen Spektren große Analytsignale und keine interferierenden Stickstofflinien zu erhalten. Elektrische Messungen, welche während des Betriebs durchgeführt wurden, gaben weiteren Aufschluss über den Transportmechanismus der Flüssigkeit in das Plasma. Eine Maximalwertabschätzung zeigte dazu, dass es sich nicht nur um eine thermische Verdampfung des Probenmaterials handeln kann, sondern zumindest auch ein Anteil über ein Elektrospray ins Plasma gelangen muss. Vermutlich findet ein Elektrospray durch Ströme im nA -Bereich statt, während eine thermische Verdampfung und Glimmentladung zur Fragmentierung und Anregung der Elemente, Moleküle und Molekülionen im mA -Bereich stattfindet. Ein Sputtering ist nicht wahrscheinlich, da es sich um eine dielektrisch behinderte Entladung handelt. Leider konnte aufgrund von elektromagnetischer Abstrahlung keine genaue Messung der Leistung und des Stroms angestellt werden, sodass wegen sehr ungenauer Strom-Spannungs-Charakteristik keine exakte Aussage über den Typ der Glimmentladung gemacht werden konnte.

Es konnten Nachweisgrenzen von bis zu $2,8\ \mu M$ (50 ppb) für Natrium bzw. ca. $100\ \mu M$ ($1,8\text{ ppm}$) für Strontium, Quecksilber und Blei erreicht werden. Im Vergleich zu den experimentellen Aufbauten von auf gleichem Gebiet arbeitenden Forschergruppen sieht dieser Wert zunächst nicht konkurrenzfähig aus. Wird allerdings bedacht, dass das hier prä-

sentierte System sehr viel weniger Probenflüssigkeit für eine Messung verbraucht, so relativiert sich der Nachteil: die für eine Messung benötigten Stoffmengen eines Analyten sind für einige Analyten in etwa in der gleichen Größenordnung im Bereich Nanogramm. Für die Zukunft sollte angestrebt sein, die Messzeit weiter zu verkürzen. Das könnte z.B. so geschehen, dass eine Photodiode verwendet wird, um mit ihr über die Plasmaintensität die Stabilität des Plasmas anzuzeigen und eine kurze Messung erst bei stabilem Plasma zu starten. Statt bislang 400 s für eine Messung zu verwenden, sollte dann mit einer Messdauer von einer Sekunde gearbeitet werden können, was die benötigte Stoffmenge drastisch in den Pikogrammbereich reduzieren würde. Die geringen Fließraten des hier entwickelten Systems bringen außerdem den Vorteil mit sich, dass der Aufbau mit anderen Technologien der Mikrosystemtechnik, wie z.B. Trenn- und Detektionstechniken, gekoppelt werden könnte. So ist es für die Zukunft denkbar, die Analytlösung zunächst z.B. chromatographisch per μ HPLC oder elektrophoretisch vorzutrennen und dabei aufzukonzentrieren, dann per optischer Emissionsspektroskopie zu analysieren und ggf. die entstehenden Gase einem Massenspektrometer zuzuführen, um weitere Detektionen vorzunehmen. Speziell durch die Fragmentierung sollten sich noch niedrigere Nachweisgrenzen erreichen lassen. Über die Integration anderer Detektoren wären ggf. Substanzen detektierbar, die über optische Emissionsspektroskopie nicht zugänglich sind. Wünschenswert wäre, all diese Funktionen parallel auf einem Mikrofluidikchip zu integrieren. Es wird angenommen, dass die vorliegende Elektrodengeometrie des Kapillaraufbaus aufgrund ihrer Rotationssymmetrie sehr homogene elektrische Felder erzeugt und daher der Energieübertrag optimiert ist. Eine solche Geometrie lässt sich im Mikrochip entweder gar nicht oder nur sehr aufwendig ersetzen. Bevor daher weiter darüber nachgedacht wird, wie sich das System in einen Mikrofluidikchip übertragen lässt, sollte der Einfluss der Elektrodengeometrie genauer überprüft werden. Für die ersten Experimente in dieser Richtung könnte ein tangential ansetzendes, mit dem Hochspannungsgenerator kontaktiertes Rasiermesser oder eine kontaktierte Nadel als Punktelektrode getestet werden. Darüber hinaus scheint es empfehlenswert, auch die Dicke des Dielektrikums als Parameter noch einmal genauer zu betrachten, indem beispielsweise eine Kapillare mit anderer Wandstärke verwendet wird. Die Ergebnisse dieser Tests sollten dann in die Planung eines Chips einfließen. Wie bereits oben angesprochen, sollte ein solcher Mikrochip aus Glas hergestellt werden, um nicht erneut aufgrund von Oberflächenmodifikationen durch Plasmabehandlung der Chip-Innenseiten ungewollte Effekte zu erhalten. Es wird davon ausgegangen, dass sich mit Chips aus Quarzglas die besten Ergebnisse erzielen lassen werden, da sie von sich aus die niedrigste Konzentration von Verunreinigungen enthalten und das bisher bestehende System auch aus Quarzglas hergestellt ist. Außerdem ist Quarzglas transparent bis weit in den UV-Bereich, was für andere Glasarten nicht zutrifft. Um in

Zukunft auch Elemente wie Chlor oder Brom detektieren zu können, wäre es denkbar, die Atmosphäre um das Plasma erneut mit Edelgasen wie Helium anzureichern, dabei aber durch geeignete Maßnahmen (wie Isolierung) parasitäre Plasmen zu unterdrücken.

Unabhängig davon, ob das System so weiter untersucht wird, wie es vorliegt oder es in modifizierter Form betrieben wird, sollte das Plasma orts aufgelöst betrachtet werden, indem z.B. die Emission des Plasmas lokal über eine Linse auf eine Faser geleitet wird. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass das Plasma noch weiter stabilisiert wird, um unterschiedliche räumliche Messpunkte vergleichbar zu machen. Besonders interessant wäre in diesem Zusammenhang dann auch die Messung der Plasmatemperatur.

Literaturverzeichnis

- [1] LÖFFLER, G.: *Basiswissen Biochemie mit Pathobiochemie*. 6. Springer-Verlag GmbH, 2005. – 597ff S.
- [2] ALMEIDA, P. ; STEARNS, L.: Political opportunities and local grassroots environmental movement: The case of Minamata. In: *Social Problems* 45 (1998), Nr. 1, S. 37–60
- [3] GREEN, Cross ; BLACKSMITH, Institute: *World's Worst Pollution Problems Report 2010*. <http://www.worstpolluted.org/files/FileUpload/files/2010/WWPP-Report-2010-Top-Six-Toxic-Threats-Web.pdf>. – Internet-Referenz (Stand 10.06.2012)
- [4] DECHENG, F. ; XUSHENG, C. ; SHAOHUA, W.: Analysis on the Status of the Characteristics and Distribution of Industrial Water Pollution in China. In: *Proc. Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conf. (APPEEC)*, 2011, S. 1–6
- [5] KANTSYBER, V. S. ; KARA-ULANOVA, S. Y.: River Amur pollution with the heavy metal ions and methods of their determination. In: *Proc. 9th Int. Scientific and Practical Conf. of Students Post-graduates and Young Scientists Modern Techniques and Technologies MTT 2003*, 2003, S. 257–259
- [6] SAJADI, S. A. A.: Investigation of Heavy Metals Containing Acidic Waste Waters from Coal Mine. In: *Proc. 4th Int Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE) Conf*, 2010, S. 1–3
- [7] HÖLL, K. ; GROHMANN, A.: *Wasser. Nutzung im Kreislauf. Hygiene, Analyse und Bewertung*. Bd. 8. Gruyter, 2002. – 154ff S.
- [8] MATISSEK, R. ; STEINER, G. ; FISCHER, M.: *Lebensmittelanalytik*. Bd. 4. Springer-Verlag GmbH, 2009. – 323ff S.
- [9] MERTZ, D. P. ; KOSCHNICK, R. ; WILK, G. ; PFEILSTICKER, K.: Untersuchungen über den Stoffwechsel von Spurenelementen beim Menschen 1. Serumwerte von Kobalt, Nickel, Silber, Cadmium, Chrom, Molybdän, Mangan. In: *Z. klin. Chem. u. klin. Biochem.* 6 (1968), Nr. 3, S. 171–174
- [10] BECKER, J. S.: Trace and ultratrace analysis in liquids by atomic spectrometry. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24 (2005), Nr. 3, S. 243–254
- [11] LINGE, K. L.: Trace Element Determination by ICP-AES and ICP-MS: Developments and Applications Reported During 2004 and 2005. In: *Geostandards and Geoanalytical Research* 30 (2006), Nr. 3, S. 157–174

- [12] MERMET, J. M. ; POUSSEL, E.: ICP Emission Spectrometers: 1995 Analytical Figures of Merit. In: *Applied Spectroscopy* 49 (1995), Nr. 7, S. 12A–18A
- [13] SUTTON, K. L. ; CARUSO, J. A.: Liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. In: *Journal of Chromatography A* 856 (1999), Nr. 1-2, S. 243–258
- [14] GRASSHOFF, K. ; KREMLING, K. ; EHRHARDT, M.: *Methods of Seawater Analysis*. Bd. 3. WILEY-VCH Verlag GmbH, 1999. – 263ff S.
- [15] VERPOORTE, E. ; DE ROOIJ, N. F.: Microfluidics meets MEMS. 91 (2003), Nr. 6, S. 930–953
- [16] TERRY, S.C. ; JERMAN, J.H. ; ANGELL, J.B.: A gas chromatograph air analyzer fabricated on a silicon wafer. In: *IEEE Trans. Electron Devices* 26 (1979), Nr. 12, S. 1880–1886
- [17] MANZ, A. ; GRABER, N. ; WIDMER, H. M.: Miniaturized Total Chemical-Analysis Systems - a Novel Concept for Chemical Sensing. In: *Sensors and Actuators B-Chemical* 1 (1990), Nr. 1-6, S. 244–248
- [18] JANASEK, D. ; FRANZKE, J. ; MANZ, A.: Scaling and the design of miniaturized chemical-analysis systems. In: *Nature* 442 (2006), Nr. 7101, S. 374–380
- [19] KORTMANN, H. ; BLANK, L. M. ; SCHMID, A.: Single cell analytics: an overview. In: *Adv Biochem Eng Biotechnol* 124 (2011), S. 99–122
- [20] KORTMANN, H. ; KURTH, F. ; BLANK, L. M. ; DITTRICH, P. S. ; SCHMID, A.: Towards real time analysis of protein secretion from single cells. In: *Lab Chip* 9 (2009), Nr. 21, S. 3047–3049
- [21] KORTMANN, H. ; CHASANIS, P. ; BLANK, L. M. ; FRANZKE, J. ; KENIGAND, E. Y. ; SCHMID, A.: The Envirostat - a new bioreactor concept. In: *Lab Chip* 9 (2009), Nr. 4, S. 576–585
- [22] KORTMANN, H. ; BLANK, L. M. ; SCHMID, A.: Single cell analysis reveals unexpected growth phenotype of *S. cerevisiae*. In: *Cytometry A* 75 (2009), Nr. 2, S. 130–139
- [23] ROBERGE, D. M. ; DUCRY, L. ; BIELER, N. ; CRETTON, P. ; ZIMMERMANN, B.: Microreactor Technology: A Revolution for the Fine Chemical and Pharmaceutical Industries? In: *Chemical Engineering & Technology* 28 (2005), S. 18–323
- [24] EHRFELD, W. ; HESSEL, V. ; LÖWE, V. ; KGAA, Wiley-VCH Verlag GmbH & C. (Hrsg.): *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000
- [25] FORSCHUNG, Bundesministerium für Bildung u.: *Mikrosystemtechnik*. <http://www.bmbf.de/de/5701.php>. – Internet-Referenz (Stand 10.06.2012)

- [26] REYES, D. R. ; IOSSIFIDIS, D. ; AUROUX, P. A. ; MANZ, A.: Micro total analysis systems. 1. Introduction, theory, and technology. In: *Analytical Chemistry* 74 (2002), Nr. 12, S. 2623–2636
- [27] AUROUX, P. A. ; IOSSIFIDIS, D. ; REYES, D. R. ; MANZ, A.: *Micro total analysis systems. 2. Analytical standard operations and applications.* 2002
- [28] VILKNER, T. ; JANASEK, D. ; MANZ, A.: Micro total analysis systems. Recent developments. In: *Analytical Chemistry* 76 (2004), Nr. 12, S. 3373–3385
- [29] DITTRICH, P. S. ; TACHIKAWA, K. ; MANZ, A.: Micro total analysis systems. Latest advancements and trends. In: *Analytical Chemistry* 78 (2006), Nr. 12, S. 3887–3907
- [30] WEST, J. ; BECKER, M. ; TOMBRINK, S. ; MANZ, A.: Micro total analysis systems: Latest achievements. In: *Analytical Chemistry* 80 (2008), Nr. 12, S. 4403–4419
- [31] KOTNIK, J. T. ; HAMILTON, J. H.: Pressure Transmitter Employing a Diffused Silicon Sensor. In: *IEEE Transactions on Industrial Electronics and Control Instrumentation* (1970), Nr. 4, S. 285–291
- [32] ROYLANCE, L. M. ; ANGELL, J. B.: A batch-fabricated silicon accelerometer. 26 (1979), Nr. 12, S. 1911–1917
- [33] EFFENHAUSER, C. S. ; MANZ, A. ; WIDMER, H. M.: Glass chips for high-speed capillary electrophoresis separations with submicrometer plate heights. In: *Analytical Chemistry* 65 (1993), Nr. 19, S. 2637–2642
- [34] MENZ, W. ; BACHER, W. ; HARMENING, M. ; MICHEL, A.: The LIGA technique—A novel concept for microstructures and the combination with Si-technologies by injection molding. In: *Proc. An Investigation of Micro Structures, Sensors, Actuators IEEE Machines and Robots Micro Electro Mechanical Systems, MEMS '91*, 1991, S. 69–73
- [35] LIN, Liwei ; CHIU, Chun-Jung ; BACHE, W. ; HECKELE, M.: Microfabrication using silicon mold inserts and hot embossing. In: *Proc. Seventh Int Micro Machine and Human Science Symp*, 1996, S. 67–71
- [36] MUCK, A. ; WANG, J. ; JACOBS, M. ; CHEN, G. ; CHATRATHI, M. P. ; JURKA, V. ; VYBORNÝ, Z. ; SPILLMAN, S. D. ; SRIDHARAN, G. ; SCHÖNING, M. J.: Fabrication of Poly(methyl methacrylate) Microfluidic Chips by Atmospheric Molding. In: *Analytical Chemistry* 76 (2004), Nr. 8, S. 2290–2297
- [37] HERGENRÖDER, R. ; GRASS, B.: Conductivity detection on microchips. In: *Methods Mol Biol* 339 (2006), S. 113–126
- [38] FLEGER, M. ; NEYER, A.: PDMS microfluidic chip with integrated waveguides for optical detection. In: *Microelectronic Engineering* 83 (2006), Nr. 4-9, S. 1291–1293

- [39] ICHIKI, T. ; KOIDESAWA, T. ; HORIIKE, Y.: An atmospheric-pressure microplasma jet source for the optical emission spectroscopic analysis of liquid sample. In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 12 (2003), S. 16–20
- [40] MINAYEVA, O. B. ; HOPWOOD, J. A.: Emission spectroscopy using a microfabricated inductively coupled plasma-on-a-chip - Invited Lecture. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (2002), Nr. 9, S. 1103–1107
- [41] MINAYEVA, O. B. ; HOPWOOD, J. A.: Microfabricated inductively coupled plasma-on-a-chip for molecular SO₂ detection: a comparison between global model and optical emission spectrometry. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18 (2003), Nr. 8, S. 856–863
- [42] MINAYEVA, O. B. ; HOPWOOD, J.: Langmuir probe diagnostics of a microfabricated inductively coupled plasma on a chip. In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), Nr. 5, S. 2821–2828
- [43] GUBKIN, J.: Elektrolytische Metallabscheidung an der freien Oberfläche einer Salzlösung. In: *Ann. Phys. Chem.* 32 (1887), S. 114–115
- [44] COUCH, D. E. ; BRENNER, A. J.: Glow discharge spectra of copper and indium above aqueous solutions. In: *Journal of the Electrochemical Society* 106 (1959), Nr. 7, S. 628–629
- [45] CSERFALVI, T. ; MEZEI, P. ; APAI, P.: Emission Studies on a Glow-Discharge in Atmospheric-Pressure Air Using Water as a Cathode. In: *Journal of Physics D-Applied Physics* 26 (1993), Nr. 12, S. 2184–2188
- [46] CSERFALVI, T. ; MEZEI, P.: Direct Solution Analysis by Glow-Discharge - Electrolyte-Cathode Discharge Spectrometry. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 9 (1994), Nr. 3, S. 345–349
- [47] CSERFALVI, T. ; MEZEI, P.: Operating mechanism of the electrolyte cathode atmospheric glow discharge. In: *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 355 (1996), Nr. 7-8, S. 813–819
- [48] MEZEI, P. ; CSERFALVI, T. ; JANOSSY, M.: Pressure dependence of the atmospheric electrolyte cathode glow discharge spectrum. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997), Nr. 10, S. 1203–1208
- [49] MEZEI, P. ; CSERFALVI, T. ; JANOSSY, M. ; SZOCS, K. ; KIM, H. J.: Similarity laws for glow discharges with cathodes of metal and an electrolyte. In: *Journal of Physics D-Applied Physics* 31 (1998), Nr. 20, S. 2818–2825
- [50] MEZEI, P. ; CSERFALVI, T. ; JANOSSY, M.: The gas temperature in the cathode surface - dark space boundary layer of an electrolyte cathode atmospheric glow discharge (ELCAD). In: *Journal of Physics D-Applied Physics* 31 (1998), Nr. 11, S. L41–L42

- [51] MEZEI, P. ; CSERFALVI, T. ; KIM, H. J. ; MOTTALEB, M. A.: The influence of chlorine on the intensity of metal atomic lines emitted by an electrolyte cathode atmospheric glow discharge. In: *Analyst* 126 (2001), Nr. 5, S. 712–714
- [52] CSERFALVI, T. ; MEZEI, P.: Subnanogram sensitive multimetal detector with atmospheric electrolyte cathode glow discharge. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18 (2003), Nr. 6, S. 596–602
- [53] MEZEI, P. ; CSERFALVI, T. ; CSILLAG, L.: The spatial distribution of the temperatures and the emitted spectrum in the electrolyte cathode atmospheric glow discharge. In: *Journal of Physics D-Applied Physics* 38 (2005), Nr. 16, S. 2804–2811
- [54] CSERFALVI, T. ; MEZEI, P.: Investigations on the element dependency of sputtering process in the electrolyte cathode atmospheric discharge. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20 (2005), Nr. 9, S. 939–944
- [55] MEZEI, P. ; CSERFALVI, T.: The investigation of an abnormal electrolyte cathode atmospheric glow discharge (ELCAD). In: *Journal of Physics D-Applied Physics* 39 (2006), Nr. 12, S. 2534–2539
- [56] MEZEI, P. ; CSERFALVI, T.: Charge densities in the electrolyte cathode atmospheric glow discharges (ELCAD). In: *European Physical Journal-Applied Physics* 40 (2007), Nr. 1, S. 89–94
- [57] MEZEI, P. ; CSERFALVI, T.: Electrolyte cathode atmospheric glow discharges for direct solution analysis. In: *Applied Spectroscopy Reviews* 42 (2007), Nr. 6, S. 573–604
- [58] WEBB, M. R. ; ANDRADE, F. J. ; GAMEZ, G. ; MCCRINDLE, R. ; HIEFTJE, G. M.: Spectroscopic and electrical studies of a solution-cathode glow discharge. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20 (2005), Nr. 11, S. 1218–1225
- [59] WEBB, M. R. ; CHAN, G. C. Y. ; ANDRADE, F. J. ; GAMEZ, G. ; HIEFTJE, G. M.: Spectroscopic characterization of ion and electron populations in a solution-cathode glow discharge. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21 (2006), Nr. 5, S. 525–530
- [60] WEBB, M. R. ; ANDRADE, F. J. ; HIEFTJE, G. M.: The annular glow discharge: a small-scale plasma for solution analysis. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 22 (2007), Nr. 7, S. 775–782
- [61] WEBB, M. R. ; ANDRADE, F. J. ; HIEFTJE, G. M.: Use of electrolyte cathode glow discharge (ELCAD) for the analysis of complex mixtures. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 22 (2007), Nr. 7, S. 766–774
- [62] WEBB, M. R. ; ANDRADE, F. J. ; HIEFTJE, G. M.: Compact glow discharge for the elemental analysis of aqueous samples. In: *Analytical Chemistry* 79 (2007), Nr. 20, S. 7899–7905

- [63] WEBB, M. R. ; ANDRADE, F. J. ; HIEFTJE, G. M.: High-throughput elemental analysis of small aqueous samples by emission spectrometry with a compact, atmospheric-pressure solution-cathode glow discharge. In: *Analytical Chemistry* 79 (2007), Nr. 20, S. 7807–7812
- [64] MARCUS, R. K. ; DAVIS, W. C.: An atmospheric pressure glow discharge optical emission source for the direct sampling of liquid media. In: *Analytical Chemistry* 73 (2001), Nr. 13, S. 2903–2910
- [65] DAVIS, W. C. ; MARCUS, R. K.: An atmospheric pressure glow discharge optical emission source for the direct sampling of liquid media. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 16 (2001), Nr. 9, S. 931–937
- [66] DAVIS, W. C. ; MARCUS, R. K.: Role of powering geometries and sheath gas composition on operation characteristics and the optical emission in the liquid sampling-atmospheric pressure glow discharge. In: *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 57 (2002), Nr. 9, S. 1473–1486
- [67] WILSON, C. G. ; GIANCHANDANI, Y. B.: Spectral detection of metal contaminants in water using an on-chip microglow discharge. In: *Ieee Transactions on Electron Devices* 49 (2002), Nr. 12, S. 2317–2322
- [68] JENKINS, G. (Hrsg.) ; MANZ, A. (Hrsg.): *Optical emission detection of liquid analytes using a micro-machined DC glow discharge device at atmospheric pressure*. Proc. Micro Total Analysis Systems, 2001 (349-350)
- [69] JENKINS, G. ; FRANZKE, J. ; MANZ, A.: Direct optical emission spectroscopy of liquid analytes using an electrolyte as a cathode discharge source (ELCAD) integrated on a micro-fluidic chip. In: *Lab Chip* 5 (2005), Nr. 7, S. 711–718
- [70] BANNO, Michiko ; TAMIYA, Eiichi ; TAKAMURA, Yuzuru: Determination of trace amounts of sodium and lithium in zirconium dioxide (ZrO₂) using liquid electrode plasma optical emission spectrometry. In: *Analytica Chimica Acta* 634 (2009), Nr. 2, S. 153–157
- [71] WEBB, M. R. ; HIEFTJE, G. M.: Spectrochemical Analysis by Using Discharge Devices with Solution Electrodes. In: *Analytical Chemistry* 81 (2009), Nr. 3, S. 862–867
- [72] LANGMUIR, I.: Oscillations in Ionized Gases. In: *Proceedings of the National Academy of Science* 14 (1928), S. 627–637
- [73] SCHADE K., Tiller H. Suchaneck G. G. Suchaneck G.: *Plasmatechnik : Anwendung in der Elektronik*. 1. Aufl. Berlin : Verlag Technik, 1990
- [74] PENNING, F. M. ; BIBLIOTHEK, Philips T. (Hrsg.): *Elektrische Gasentladungen*. F. M. Penning, 1957
- [75] RAIZER, Yu. P. ; SPRINGER-VERLAG (Hrsg.): *Gas Discharge Physics*. Yu. P. Raizer, 1997

- [76] FUSSMANN, G.: *Einführung in die Plasmaphysik, Vorlesung an der Humboldt Universität zu Berlin*. <http://plasma.physik.hu-berlin.de/publications/PlasmaphysikI2005-06.pdf>. Version: Winter-Semester 2005/2006. – Internet-Referenz (Stand 11.06.2012)
- [77] THOMPSON, J. J.: Cathode rays. In: *Philosophical magazine* 44 (1897), S. 293–316
- [78] RYDBERG, J.: Talk for the Society for Physics and Mathematics, 1888
- [79] FRANCK, J. ; HERTZ, G.: Über Zusammenstöße zwischen Elektronen und Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung desselben. In: *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 16 (1914), S. 457–467
- [80] PLANCK, M.: Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum. In: *Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft* 2 Bd. 17, 1900, S. 237–245
- [81] RÖNTGEN, W. C.: Über eine neue Art von Strahlen. In: *Aus den Sitzungsberichten der Würzburger Physik.-medic. Gesellschaft Würzburg (Vorläufige Mitteilung)* (1895), S. 137–147
- [82] ZWIKKER, C.: *Fluoreszenzbeleuchtung. Eine Übersicht der technisch-wissenschaftlichen Grundlagen und Anwendungen der Leuchtstofflampen und ihres Zubehörs*. Eindhoven: Philips, 1951
- [83] NENTWIG ; K. GEFFCKEN, H. ; RICHTER, H.: *Die Glimmröhre in der Technik*. Deutsch-Literarisches Institut J. Schneider, Berlin-Tempelhof, 1939. – 110 ff S.
- [84] SLOTTOW, H. G. ; ARORA, B. M. ; BITZER, D. L.: Phase stability of electrical discharges in the plasma display cell. In: *Proc. Int. Electron Devices Meeting* Bd. 15, 1969, S. 54–56
- [85] BAUM, L. ; FISCHER, H.: *WIG-Schweißen, Plasmaschweißen*. Deutscher Verlag für Schweißtechnik, 1987. – 94 S.
- [86] JAVAN, A. ; BENNETT, W. R. ; HERRIOT, D. R.: Population Inversion and Continuous Optical Maser Oscillation in a Gas Discharge Containing a He-Ne Mixture. In: *Physical Review Letters* 6 (1961), S. 106–110
- [87] SMALL, J. G. ; ASHARI, R.: A Simple Pulsed Nitrogen 3371 Å Laser with a Modified Blumlein Excitation Method. In: *Review of Scientific Instruments* 43 (1972), Nr. 8, S. 1205–1206
- [88] BEAULIEU, A. J.: Transversely Excited Atmospheric Pressure CO₂ Lasers. In: *Applied Physics Letters* 16 (1970), Nr. 12, S. 504–505
- [89] BRIDGES, W.B.: Laser Oscillation in Singly Ionized Argon in the Visible Spectrum. In: *Applied Physics Letters* 4 (1964), Nr. 7, S. 128–130

- [90] BASOV, N. G. ; DANILYCHEV, V. A. ; POPOV, Y. ; KHODKEVICH, D. D.: Laser Operating in the Vacuum Region of the Spectrum by Excitation of Liquid Xenon with an Electron Beam. In: *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* 12 (1970), S. 329
- [91] LÄRMER, F. ; SCHILP, A.: *Verfahren zum anisotropen Ätzen von Silicium*. 1994
- [92] JANSEN, H. V. ; BOER, M. J. ; UNNIKRIISHNAN, S. ; LOUWERSE, M. C. ; ELWENSPOEK, M. C.: Black silicon method X: a review on high speed and selective plasma etching of silicon with profile control: an in-depth comparison between Bosch and cryostat DRIE processes as a roadmap to next generation equipment. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 19 (2009), Nr. 3, S. 1–41
- [93] DOBKIN, D. M. ; ZURAW, M. K.: *Principles of Chemical Vapor Deposition*. Kluwer Academic Publishers, 2003
- [94] DUFFY, D. C. ; McDONALD, J. C. ; SCHUELLER, O. J. A. ; WHITESIDES, G. M.: Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane). In: *Analytical Chemistry* 70 (1998), Nr. 23, S. 4974–4984
- [95] LISTON, E.M. ; MARTINU, L. ; WERTHEIMER, M.R.: Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 7 (1993), Nr. 10, S. 1091–1127
- [96] FRIND, G.: Über das Abklingen von Lichtbögen. In: *Zeitschrift für Angewandte Physik* 12 (1960), S. 231–237, 515–521
- [97] VAUTZ, W. ; MICHELS, A. ; FRANZKE, J.: Micro-plasma: a novel ionisation source for ion mobility spectrometry. In: *Anal Bioanal Chem* 391 (2008), Nr. 7, S. 2609–2615
- [98] RAEDER, J.: *Kontrollierte Kernfusion*. Teubner, 1981. – 408 S.
- [99] WIKIPEDIA-ARTIKEL: *Höhensonne - Original Hanau*. <http://de.wikipedia.org/wiki/H%C3%B6hensonne>. – Internet-Referenz (Stand 16.06.2012)
- [100] MEICHSNER, J.: *Niedertemperaturplasmen*. 2003
- [101] MOTSCHMANN, U.: *Plasmaphysik - Skriptum zur Vorlesung*. <http://www.tu-braunschweig.de/Medien-DB/theophys/plasmaskript.pdf>. Version: 2009. – Institut für Theoretische Physik der Technischen Universität Braunschweig
- [102] HERTZ, G. ; ROMPE, R.: *Einführung in die Plasmaphysik und ihre technische Anwendung*. Akademie-Verlag Berlin, 1968
- [103] STÖCKER, Horst: *Taschenbuch der Physik: Formeln, Tabellen, Übersichten*. Verlag Harri Deutsch, 2010
- [104] SCHULZ, P.: *Elektronische Vorgänge in Gasen und Festkörpern*. G. Braun, 1968 (Wissenschaftliche Bucherei)

- [105] PENNING, F. M.: Über Ionisation durch metastabile Atome. In: *Die Naturwissenschaften* 15 (1927), S. 818
- [106] KIM, Yong-Ki ; RUDD, M. E.: Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization. In: *Phys. Rev. A* 50 (1994), Nr. 5, S. 3954–3967
- [107] MONTAGUE, R. G. ; HARRISON, M. F. A. ; SMITH, A. C. H.: A measurement of the cross section for ionisation of helium by electron impact using a fast crossed beam technique. In: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 17 (1984), Nr. 16, S. 3295
- [108] SHAH, M. B. ; ELLIOTT, D. S. ; MCCALLION, P. ; GILBODY, H. B.: Single and double ionisation of helium by electron impact. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 21 (1988), Nr. 15, S. 2751
- [109] YOUNGER, S. M.: Electron impact ionization cross sections and rates for highly ionized atoms. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 26 (1981), Nr. 4, S. 329–337
- [110] FRANCIS, G. ; FLÜGGE, S. (Hrsg.): *The Glow Discharge at Low Pressure, in: Handbuch der Physik, Band XXII Gasentladungen II*. Springer, 1956
- [111] KÜCHLER, A.: *Hochspannungstechnik, Grundlagen - Technologie - Anwendungen*. Springer, 2005
- [112] PASCHEN, F.: Über die Funkenentladung in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drücken erforderliche Potentialdifferenz. In: *Wied. Ann.* 37 (1889), S. 69–97
- [113] WIKIPEDIA-ARTIKEL: *Paschen-Gesetz*. <http://de.wikipedia.org/wiki/Paschen-Gesetz>. – Internet-Referenz (Stand 10.06.2012)
- [114] FRANZKE, J.: The micro-discharge family (dark, corona, and glow-discharge) for analytical applications realized by dielectric barriers. In: *Analytical Bioanalytical Chemistry* 395 (2009), Nr. 3, S. 549–557
- [115] ANDREWS, T. ; TAIT, P. G.: On the Volumetric Relations of Ozone, and the Action of the Electrical Discharge on Oxygen and Other Gases. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 150 (1860), S. 113–131
- [116] LICHTENBERG, G.C.: *Novi Commentari Societatis Regiae Scientiarum Gottin-gensis - De nova methodo naturam ac motum fluidi electrici investigandi* , 8, .. Bd. 8. Commentationes physicae et mathematicae classis, Joann. Christian Dieterich, Gottingae, 1778. – 168–180 S.
- [117] SIEMENS, W. v.: Über die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnten. In: *Annalen der Physik und Chemie* 178 (1857), Nr. 9, S. 66–122

- [118] WARBURG, E. ; LEITHÄUSER, G.: Über die Analyse der Stickoxyde durch ihre Absorptionsspektren im Ultrarot. In: *Annalen der Physik* 333 (1909), Nr. 2, S. 313–325
- [119] GULYAS, H. ; BISMARCK, R. von ; HEMMERLING, L.: Treatment of industrial wastewaters with ozone/hydrogen peroxide. In: *Water Science and Technology* 32 (1995), Nr. 7, S. 127–134
- [120] PENETRANTE, B. M. ; BARDSLEY, J. N. ; HSIAO, M. C.: Kinetic Analysis of Non-Thermal Plasmas Used for Pollution Control. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 36 (1997), Nr. Part 1, No. 7B, S. 5007–5017
- [121] ROSOCHA, L. A. ; KORZEKWA, R. A.: Advanced Oxidation and Reduction Processes in the Gas Phase Using Non-Thermal Plasmas. In: *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 4 (August 1999), Nr. 18, S. 247–264
- [122] RUDOLPH, R. ; FRANCKE, K.-P. ; MIESSNER, H.: Concentration Dependence of VOC Decomposition by Dielectric Barrier Discharges. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 22 (2002), S. 401–412
- [123] KOGELSCHATZ, U. ; ELIASSON, B. ; EGLI, W.: From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges. In: *Pure Appl. Chem.* 71 (1999), Nr. 10, S. 1819–1828
- [124] KOGELSCHATZ, U.: Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 23 (2003), S. 1–46
- [125] MEYER, C. ; MÜLLER, S. ; GUREVICH, E. L. ; FRANZKE, J.: Dielectric barrier discharges in analytical chemistry. In: *Analyst* 136 (2011), May, S. 2427–2440
- [126] TRAMPERT, K. ; DAUB, H. P. ; NEIGER, M. ; HEERING, W.: Novel Hg-free, flat and large Excimer lamps operated by an adaptive pulse gear. In: PHYSICS (IOP) PUBLISHING, Frankreich Institute o. Toulouse (Hrsg.): *Proceedings of the 10th International Symposium on the Science and Technology of Light Sources* Bd. 10, 2004, S. 509 – 510
- [127] MORENT, R. ; DE GEYTER, N. ; GENGEMBRE, L. ; LEYS, C. ; PAYEN, E. ; VAN VLIERBERGHE, S. ; SCHACHT, E.: Surface treatment of a polypropylene film with a nitrogen DBD at medium pressure. In: *European Physical Journal-Applied Physics* 43 (2008), Nr. 3, S. 289–294
- [128] MORENT, R. ; DE GEYTER, N. ; LEYS, C.: Effects of operating parameters on plasma-induced PET surface treatment. In: *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 266 (2008), Nr. 12-13, S. 3081–3085
- [129] ROTH, J. R.: Aerodynamic flow acceleration using paraelectric and peristaltic electrohydrodynamic effects of a One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma. In: *Physics of Plasmas* 10 (2003), Nr. 5, S. 2117–2126

- [130] HUBICKA, Z. ; CADA, M. ; SICHA, M. ; CHURPITA, A. ; POKORNY, P. ; L., Soukup ; JASTRABIK, L.: Barrier-torch discharge plasma source for surface treatment technology at atmospheric pressure. In: *Plasma Sources Science and Technology* 11 (2002), Nr. 2, S. 195
- [131] GOOSSENS, O. ; DEKEMPENEER, E. ; VANGENEUGDEN, D. ; LEEST, R. V. ; LEYS, C.: Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharges in deposition, cleaning and activation. In: *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001), S. 474–481
- [132] YASUI, K. ; KUZUMOTO, M. ; OGAWA, S. ; TANAKA, M. ; YAGI, S.: Silent-discharge excited TEM00 2.5 kW CO₂ laser. In: *IEEE Journal of Quantum Electronics* 25 (1989), Nr. 4, S. 836–840
- [133] MORGAN, N. N.: Atmospheric pressure dielectric barrier discharge chemical and biological applications. In: *International Journal of Physical Sciences* 4 (2009), Nr. 13, S. 885–892
- [134] BUSS, K.: Die elektrodenlose Entladung nach Messung mit dem Kathodenszillographen. In: *Electrical Engineering (Archiv fur Elektrotechnik)* 26 (1932), Nr. 4, S. 261–265
- [135] MASSINES, F. ; GHERARDI, N. ; NAUDE, N. ; SEGUR, P.: Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges. In: *The European Physical Journal - Applied Physics* 47 (2009), Nr. 02, S. 22805
- [136] WAERDEN, B.L.: *Sources of quantum mechanics*. Dover Publications, 1968 (Classics of science). – ISBN 9780486618814
- [137] DEMTRÖDER, W.: *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Springer, 2007 (Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken Bd. 5)
- [138] PLANCK, M.: Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum. In: *Annalen der Physik* 309 (1901), Nr. 3, S. 553–563
- [139] *DIN 5031: Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik; Benennung der Wellenlängenbereiche (IR, VIS und UV)*. Januar 1984
- [140] BANWELL, C. N.: *Fundamentals Of Molecular Spectroscopy*. McGraw-Hill, 1983
- [141] HAKEN, H. ; WOLF, H.C.: *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer, 2006 (Springer-Lehrbuch)
- [142] KIRCHHOFF ; BUNSEN: IX. Chemical analysis by spectrum-observations. In: *Philosophical Magazine Series 4* 20 (1860), Nr. 131, S. 88–109
- [143] MAYER-KUCKUK, T.: *Kernphysik: Eine Einführung*. Teubner, 2002 (Teubner Studienbücher)
- [144] BORN, M. ; OPPENHEIMER, R.: Zur Quantentheorie der Molekeln. In: *Annalen der Physik* 389 (1927), Nr. 20, S. 457–484

- [145] WICHMANN, Eyvind H.: *Quantenphysik*. 3., verb. Aufl. Braunschweig [u.a.] : Vieweg, 1989 (Berkeley-Physik-Kurs ; 4)
- [146] KURUCZ, R.L. ; BELL, B.: *Atomic Line Data*. <http://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>. Version:1995. – Internet-Referenz (Stand 10.06.2012)
- [147] HERZBERG, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules*. 2. ed. Van Nostrand Reinhold, 1950
- [148] OCEANOPTICS: *USB4000 fiber Optic Spectrometer Installation and Operation Manual*. <http://www.oceanoptics.com/technical/USB4000operatinginstructions.pdf>. – Internet-Referenz (Stand 10.06.2012)
- [149] TECHNIKMEYERGMBH uv: *Quarzglasplatten - D Datenblatt v.3.0.1.doc*. http://www.uv-technik.de/files/quarzglasplatten_-_d_datenblatt_v301.pdf. – Internet-Referenz (Stand 10.06.2012)
- [150] REED, G.T. ; KNIGHTS, A.P.: *Silicon photonics: an introduction*. John Wiley & Sons, 2004
- [151] AZELECTRONICMATERIALS: *AZ 1500 Series Standard Photoresists*. <http://www.scribd.com/doc/65729653/az-1500-photoresist>. – Internet-Referenz (Stand 10.06.2012)
- [152] BECKER, E. W. ; EHRFELD, W. ; MÜNCHMEYER, D. ; BETZ, H. ; HEUBERGER, A. ; PONGRATZ, S. ; GLASHAUSER, W. ; MICHEL, H. J. ; SIEMENS, R.: Production of separation-nozzle systems for uranium enrichment by a combination of X-ray lithography and galvanoplastics. In: *Naturwissenschaften* 69 (1982), S. 520–523
- [153] LORENZ, H ; DESPONT, M ; FAHRNI, N ; LABIANCA, N ; RENAUD, P ; VETTIGER, P: SU-8: a low-cost negative resist for MEMS. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 7 (1997), Nr. 3, S. 121
- [154] MICROCHEM: *NANO TM SU-8 Negative Tone Photoresist Formulations 2-25*. http://www.microchem.com/pdf/SU8_2-25.pdf. – Internet-Referenz (Stand 10.06.2012)
- [155] MICROCHEM: *NANO TM SU-8 Negative Tone Photoresist Formulations 50-100*. http://www.microchem.com/pdf/SU8_50-100.pdf. – Internet-Referenz (Stand 10.06.2012)
- [156] MICROCHEMICALS: *Softbake von Fotolackschichten*. http://www.microchemicals.de/technische_infos/softbake_fotolack.pdf. – Internet-Referenz (Stand 10.06.2012)
- [157] ROSSHAUPTER, E. ; HUNDT, D.: Photolacke. In: *Chemie in unserer Zeit* 5 (1971), Nr. 5, S. 147–153

- [158] WACKERSILICONES: *RTV Silikonkautschuke - Verkleben, Abdichten, Vergießen und Beschichten*. http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6019_DE_1.pdf. – Internet-Referenz (Stand 10.06.2012)
- [159] WACKERSILICONES: *RT V-2 SILICONK AUTSCHUKE VERARBEITEN*. http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6020A_DE.pdf. – Internet-Referenz (Stand 10.06.2012)
- [160] SCHUMANN, C. A.: *Chemische Manipulation von Einzelzellen in mikrofluidischen Umgebungen*. Toenning [u.a.] : Der Andere Verl., 2009
- [161] GERTHSEN, Christian ; MESCHEDER, Dieter [. (Hrsg.): *Gerthsen Physik*. 24., überarb. Aufl. Heidelberg [u.a.] : Springer, 2010 (Springer-Lehrbuch)
- [162] WIBERG, E. ; HOLLEMAN, A.F. ; WIBERG, N.: *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, 2007
- [163] BRUUS, H.: *Theoretical microfluidics*. New York : Oxford Univ. Press, 2008 (Oxford master series in physics ; 18 : Condensed matter physics)
- [164] STARK, A.-K. ; SCHILLING, M. ; JANASEK, D. ; FRANZKE, J.: Characterization of dielectric barrier electrospray ionization for mass spectrometric detection. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 397 (2010), S. 1767–1772
- [165] TOMBRINK, S. ; MÜLLER, S. ; HEMING, R. ; MICHELS, A. ; LAMPEN, P. ; FRANZKE, J.: Liquid analysis dielectric capillary barrier discharge. In: *Analytical Bioanalytical Chemistry* 397 (2010), Nr. 7, S. 2917–2922
- [166] FRANZKE, J. ; TOMBRINK, S.: *Vorrichtung und Verfahren von in einer Elektrolytlösung enthaltenen Analytsubstanzen*. 2009
- [167] MICHELS, A. ; TOMBRINK, S. ; VAUTZ, W. ; MICLEA, M. ; FRANZKE, J.: Spectroscopic characterization of a microplasma used as ionization source for ion mobility spectrometry. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007), Nr. 11, S. 1208–1215
- [168] STARK, A. ; MEYER, C. ; KRAEHLING, T. ; JESTEL, G. ; MARGGRAF, U. ; SCHILLING, M. ; JANASEK, D. ; FRANZKE, J.: Electronic coupling and scaling effects during dielectric barrier electrospray ionization. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 400 (2011), S. 561–569
- [169] HEMING, R. ; MICHELS, A. ; OLENICI, S. B. ; TOMBRINK, S. ; FRANZKE, J.: Electrical generators driving microhollow and dielectric barrier discharges applied for analytical chemistry. In: *Analytical Bioanalytical Chemistry* 395 (2009), Nr. 3, S. 611–618
- [170] HEMING, R.: *Elektrische Puls- und Hochfrequenz-Generatoren zur Anregung miniaturisierter Plasmen fuer die spektroskopische Gasanalytik*. Sierke, 2009

- [171] PEARSE, R.W.B. ; GAYDON, A.G.: *The identification of molecular spectra, by R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon*. John Wiley & Sons, 1950
- [172] MÜLLER, S.: *Charakterisierung einer dielektrisch behinderten Entladung für die Flüssigkeitsanalyse*, Technische Universität Dortmund, Diplomarbeit, 05 2010
- [173] MICROEMISSIONLTD: *MH-5000 Measurement Range for Standard Condition (PDF file)*. http://www.micro-emission.com/products/measurement_range.html. – Internet-Referenz (Stand 10.06.2012)

Lebenslauf

Name: Sven Tombrink

Geburtsdatum: 12.04.1977

Geburtsort: Werne

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

Wohnort: Bochum

Schulbildung: 08/1987 - Anne-Frank-Gymnasium Werne
06/1996 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium: 10/1997 - Diplom-Elektrotechnik, TU Dortmund
03/2005 Abschluss: Diplom-Ingenieur

Berufliche Laufbahn: 05/2005 - Wissenschaftlicher Mitarbeiter
06/2006 am AG MST der TU Dortmund

06/2006 - Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Leibnitz-
09/2009 Institut für Analytische Wissenschaften
-ISAS- e.V. in der Arbeitsgruppe
Miniaturisierung

09/2009 - Prozess-Ingenieur bei der iX-factory GmbH
jetzt

Publikationen

- Tombrink, S.; Müller, S.; Heming, R.; Michels, A.; Lampen, P. and Franzke, J.: Liquid analysis dielectric capillary barrier discharge. In: Analytical Bioanalytical Chemistry 397 (2010), Aug, Nr. 7, S.2917–2922
- Heming, R.; Michels, A.; Olenici–Craciunescu, S. B.; Tombrink, S.; Franzke, J.: Electrical generators driving microhollow and dielectric barrier discharges applied for analytical chemistry. In: Analytical Bioanalytical Chemistry 395 (2009), Oct, Nr. 3, S.611–618

- Olenici–Craciunescu, S.B.; Michels, A.; Meyer, C.; Heming, R.; Tombrink, S.; Vautz, W.; and Franzke, J.: Characterization of a capillary dielectric barrier plasma jet for use as a soft ionisation source by optical emission and ion mobility spectrometry. In: *Spectrochimica Acta Part B* 64 (2009) S.1253–1258
- West, J.; Becker, M.; Tombrink, S.; Manz, A.: Micro total analysis systems: Latest achievements. In: *Analytical Chemistry* 80 (2008), Nr. 12, S.4403–4419
- Michels, A.; Tombrink, S.; Vautz, W.; Miclea, M. and Franzke, J.: Spectroscopic characterization of a microplasma used as ionization source for ion mobility spectrometry. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007), Nr. 11, S.1208–1215

Präsentationen

- Tombrink, S.; Michels, A.; Heming, R. and Franzke, J.: Low power dielectric barrier discharge for liquid analysis. In: *European Winter Conference On Plasma Spectrochemistry*, Graz, Austria 2009 – Poster
- Olenici–Craciunescu, S.B.; Michels, A.; Heming, R.; Tombrink, S.; Kleine, H.; Vautz, W. and Franzke, J.: Spectroscopic analysis of a dielectric barrier capillary discharge used as a soft ionization source for ion mobility spectroscopy. In: *European Winter Conference On Plasma Spectrochemistry*, Graz, Austria 2009 – Poster
- Heming, R.; Michels, A.; Olenici–Craciunescu, S.B.; Tombrink, S. and Franzke, J.: Electrical generators for micro discharges. In: *European Winter Conference On Plasma Spectrochemistry*, Graz, Austria 2009 – Poster
- Michels, A.; Olenici–Craciunescu, S.B.; Tombrink, S.; Heming, R. and Franzke, J.: Dielectric barrier capillary discharges as ionisation sources. In: *European Winter Conference On Plasma Spectrochemistry*, Graz, Austria 2009 – Vortrag
- Heming, R.; Tombrink, S.; Miclea, M.; Gruber, M. and Franzke, F.: RF driven Microhollow Cathode Discharge for Atomic Emission Spectrometry. In: *DGaO Proceedings Nr. P1, 108. Jahrestagung Heringsdorf 2007* – Poster
- Neyer, A.; Kopetz, S.; Rabe, E.; Kang, W.J. and Tombrink, S.: Electrical–Optical Printed Circuit Board Using Polisiloxane Optical Waveguide Layer. In: *Proceedings 55th Electronic Components and Technology Conference*, Orlando, June 2005, S.246–250

Patente

- Franzke, J. and Tombrink, S.: Vorrichtung und Verfahren von in einer Elektrolytlösung enthaltenen Analytsubstanzen. (DE102009004410A1 22.07.2010)

Anhang

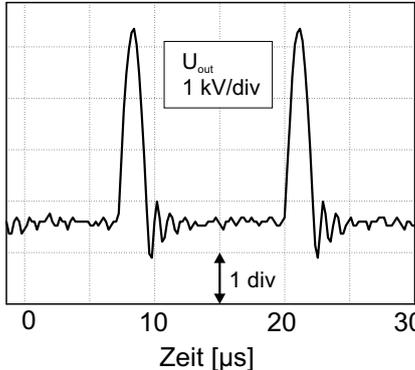
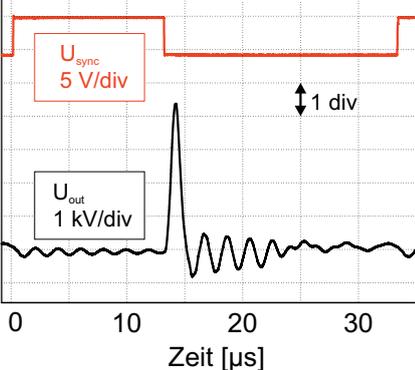
Generator	DBD-Lampdriver	EFD 30
Signalform		
Frequenzbereich	10 – 80 kHz	0,1 – 60 kHz
Spannungsbereich	0 – 7 kV	0 – 8 kV
Beschreibung	Philips	ISAS Eigenbau (portabel)

Tabelle 6.1: Hochspannungsgeneratoren für die Verwendung bei dielektrisch behinderten Entladungen.

Matlab-Programm read_all

Kommentare sind in blau markiert, auskommentierte Bereiche (ohne derzeitige Funktion) sind grün.

% Dieses Programm liest die Time-Aquisition-Spektren vom OceanOptics Spectrometer ein, filtert nicht brauchbare Spektren heraus und schreibt den Verlauf der Analytlinienhöhe gegen die Zeit sowie das Mittelwertspektrum als ASCII Datei in Ordner MatLab_Rechnungen. Diese Dateien können z.B. per Origin dann weiter verarbeitet werden, um ggf. Kalibrationsmessungen zu präsentieren. Dabei werden sowohl die Spektren im MatLab-Quell-Verzeichnis selbst als auch die Spektren in den direkten Unterverzeichnissen geladen und verarbeitet. Es werden zu den Spektren jedes Ordners (egal ob Quell- oder Unterordner) die Spektren und Images vor und nach der Filterung innerhalb dieses Ordners gespeichert. Zum Online-Check, ob sämtliche parasitäre Spektren gefiltert wurden, wird das Image nach Filterung ausgegeben.

% hier werden zunächst ausgehend vom Startverzeichnis alle Unterverzeichnisse gesucht. In allen Verzeichnissen, in denen Spektren liegen, wird hier in die diese Spektren ladende und verarbeitende Funktion gesprungen

```
starting_directory = pwd;
```

```
file = dir();
n = size(file, 1);
for i = 1:n
if (file(i).isdir)
if (~ strcmp(file(i).name, '.') && ~ strcmp(file(i).name, '..'))
...pathname = strcat(starting_directory, '\', file(i).name);
fprintf(1, 'Lese %s\n', pathname);
cd(pathname);
% Funktionsaufruf
read_spec(starting_directory);
end
end
end
```

% sämtliche Unterverzeichnisse sind jetzt durchsucht. Wenn im Startverzeichnis Spektren liegen, wird hier in die Spektren ladende und verarbeitende Funktion gesprungen

```
file = dir('*.*scope');
if(size(file, 1)>0) pathname = starting_directory;
fprintf(1, 'Lese %s\n', pathname);
cd(pathname);
% Funktionsaufruf
read_spec(starting_directory);
end
% In das Ursprungsverzeichnis zurück springen
cd(starting_directory);
return;
```

%hier beginnt die Funktion: Innerhalb eines beim Aufruf übergebenen Verzeichnisses werden Spektren geladen und verarbeitet

```
function [starting_directory] = read_spec(starting_directory);
% (C) Copyright Peter Lampen, ISAS, Dortmund, 15. Jan. 2009
% Alle Files mit der Extension '*.scope' suchen
file = dir('*.*scope');
%Wie viele Files?
n = size(file, 1);
%Wenn keine Files mit dieser Endung vorhanden: springe aus der Funktion raus (und springe -in aufrufender Funktion- in nächstes Verzeichnis)
if(n>0) filename = cell(n, 1);
```

```
% Die Filenamen in einen Cell-Array speichern
for i = 1:n filename{i} = file(i).name;
end
%Files alphabetisch sortieren, damit chronologisch in richtiger Reihenfolge
filename = sort(filename);
%Vektor in dem Wellenlängenzahlen stehen sollen. USB4000 Spektrometer erhalten
hier manuell Werte bis 4096. Wenn USB4000 verwendet wird, sind aber auch noch andere
Werte anzupassen!
x = zeros(2048, 1);
%Matrix in der alle Intensitätsdaten gespeichert werden
z = zeros(2048, n);
%Integrationszeit
time = 0;
%Average
aver = 0;
% Files nacheinander öffnen und lesen. Dabei werden alle Wellenlängen in Vektor x
geschrieben, alle Intensitäten in Matrix z
for i = 1:n
fid = fopen(filename{i}, 'rt');
% Wenn der File nicht geöffnet werden kann,
break if (fid == -1) fprintf(2, 'FEHLER: %s\n', message);
break
end
% die ersten 6 Zeilen sind irrelevant, hier stehen nur Details zum Spektrometer, etc.
-> überspringen!
for j = 1:7
line = fgetl(fid);
end
% schreibe die Integrationszeit und danach das Average
time = sscanf(line, 'Integration Time (msec): %d');
line = fgetl(fid);
aver = sscanf(line, 'Spectra Averaged: %d');
% die nächsten Zeilen sind wieder nicht brauchbar
for j = 1:11
line = fgetl(fid);
end
```

% schreibe Wellenlänge und Intensität in Matrix a , gehe dazu sämtliche Zeilen einer Datei durch

```
a = fscanf(fid, '%f %f', [2, 2048]);
a = a';
% extrahiere Wellenlänge als Vektor
x = a(:,1);
%schreibe die Intensitäten in die Matrix z
z(:,i) = a(:,2);
fclose(fid);
end;
```

% Alle Spektren plotten, um Ausreißer zu sehen hier noch nicht skaliert

```
figure;
plot(x, z);
xlabel('Wellenlänge [nm]');
ylabel('Intensität [a.u.]');
title(filename{1}, 'Interpreter', 'none');
saveas(gcf, 'spectra_before_selecting.fig');
close;
```

% Zeitachse normieren, t ist Vektor

```
t = 0:(n-1);
t = t * time * aver / 1000;
```

% Image plotten (in diesem Diagramm lassen sich besonders gut Ausreißer erkennen) hier noch nicht skaliert, daher ggf. sehr blau und wenig Kontrast z.Z. ist hier die Intensität und über Farbwerte dargestellt

```
figure z2 = z * 256 / 2000;
image(x, t, z2');
set(gca, 'YDir', 'normal');
xlabel('Wellenlänge [nm]');
ylabel('Zeit [s]'); title(filename{1}, 'Interpreter', 'none');
colormap(jet(256));
colorbar;
saveas(gcf, 'image_before_selecting.fig');
close;
```

%Ausreißer eliminieren. Stickstoff-Peaks suchen wenn Stickstoff bei 337 nm (entspricht Stelle 423 in der Matrix) im Spektrum zu sehen ist, ist das Plasma innerhalb des Messpunktes zusammengebrochen und Stickstoff aus der Umgebungsluft ist an die Stelle des Plasmas gelangt. Dieses Spektrum ist zu eliminieren

```

z423 = z(423,:);
mz = median(z423);
stdz = std(z423);
%Kriterium für Ausreißer wird hier definiert
schwelle = mz + 2 * stdz;
index = find(z423 > schwelle);
z(:,index) = [];
t(index) = [];
% Wasserstoff-Peak suchen wenn der Wasserstoffpeak bei 656 nm (entspricht Stelle
1336 in der Matrix) zu klein ist, ist das ein Indiz dafür, dass das Plasma während des
Messpunktes zumindest teilweise nicht aktiv war. In diesem Fall ist der Messpunkt auch
zu eliminieren
z1336 = z(1336,:);
mz = mean(z1336);
stdz = std(z1336);
%Kriterium für Ausreißer wird hier definiert
schwelle = mz - stdz;
index = find(z1336 < schwelle);
z(:,index) = [];
t(index) = [];
% Image plotten (in diesem Diagramm lassen sich besonders gut Ausreißer erkennen)
hier Ausreißer eliminiert aber noch nicht skaliert, auch dieser Plot ggf. sehr blau und
kontrastarm z.Z. ist hier die Intensität und über Farbwerte dargestellt
figure z2 = z * 256 / 2000;
image(x, t, z2');
set(gca, 'YDir', 'normal');
xlabel('Wellenlänge [nm]');
ylabel('Zeit [s]');
title(filename{1}, 'Interpreter', 'none');
colormap(jet(256));
colorbar; saveas(gcf,'image_after_selecting.fig');
% Integrationszeit auf 1 s normieren und damit Intensitäten anpassen bei niedrigen
Integrationszeiten werden die Intensitätswerte größer intensitaetsnormierungsfaktor =
(1000 / time);
z = z * intensitaetsnormierungsfaktor;
% Alle Spektren plotten die Integrationszeit ist jetzt auf 1s normiert
figure; plot(x, z);

```

```
xlabel('Wellenlänge [nm]'); ylabel('Intensität [a.u.]');
title(filename{1}, 'Interpreter', 'none');
saveas(gcf,'spectra_after_selecting.fig');
close;
% Analyt-Peak bestimmen und Intensität des Peaks plotten, hier Natrium bei 589 nm,
entspricht Position 1136 im Array
wellenlaenge_analyt = 1136;
[z_analyt, z_basis] = analyt_peak(z, wellenlaenge_analyt);
figure; plot(t, z_analyt);
xlabel('Zeit [s]');
ylabel('Intensität des Analyt-Peaks [a.u.]');
title(filename{1}, 'Interpreter', 'none');
saveas(gcf,'trend_of_analyte_peak.fig');
close;
% finden des Pfads vom Quellordners aus gesehen, um der neuen Datei einen geeig-
neten Namen zuordnen zu können erst einmal characters ersetzen, um keine Konflikte in
den Funktionen zu erhalten.
directory_replace = regexprep(pwd, filesep, '-');
cd ..;
top_directory_replace = regexprep(pwd, filesep, '-');
top_directory_replace_s = strcat(regexprep(pwd, filesep, '-'), '-%s');
top_directory_name = sscanf(directory_replace, top_directory_replace_s);
cd ..;
top_top_directory_replace = strcat(regexprep(pwd, filesep, '-'), '-%s');
top_top_directory_name =
...sscanf(top_directory_replace, top_top_directory_replace);
current_dir=pwd;
cd(starting_directory);
cd ..;
calculation_directory = strcat(pwd,filesep,'MatLab Rechnungen',filesep);
cd(current_dir);
% Ausschneiden des Pfads
cd(top_top_directory_name);
cd(top_directory_name);
% Analyt-Intensitäten speichern, (... auskommentierte Version erfordert Eingabe, ak-
tuelle Version speichert automatisch)
b = [t; z_analyt]; pathfilenm = strcat(calculation_directory,'Analyt_Verlaeufe',
```

```

... filesep,top_top_directory_name,'-',top_directory_name,
... '-',analytverlauf.txt');
dlmwrite(pathfilenm, b, 'delimiter', '\t', 'newline', 'pc');
%[filename, pathname] = uiputfile('*.txt', 'Name der Analytlinie',
... '%analytlinie.txt');
%file = strcat(pathname, filename);
%fid = fopen(file, 'wt');
%fprintf(fid, '%f\t%f\n', b);
%fclose(fid);
% Mittelwertspektrum berechnen und speichern (... auskommentierte Version erfordert
Eingabe, aktuelle Version speichert automatisch)
z_mean = mean(z');
z_mean = z_mean';
z_mean = z_mean - z_basis;
b = [x z_mean];
pathfilenm = strcat(calculation_directory,'Mittelwertspektren',
...filesep,top_top_directory_name,'-',
...top_directory_name, '-',mittelwertspektrum.txt');
dlmwrite(pathfilenm, b, 'delimiter', '\t', 'newline', 'pc');
%[filename, pathname] =
...uiputfile('*.txt', % 'Name des Mittelwert-Spektrums', 'mittelwertspektrum.txt');
%file = strcat(pathname, filename);
%fid = fopen(file, 'wt');
%fprintf(fid, '%f\t%f\n', b');
%fclose(fid);
else return;
end;
return;
% ANALYT_PEAK subtrahiert vom Analyt-Peak die Basislinie. Die Basislinie wird
durch die Punkte definiert, die 11 Punkte vor und hinter dem Analyt-Peak liegen. Hiervon
wird der Mittelwert gebildet, dieser sollte genau den Punkt wiedergeben, den die Kurve
ohne Analytpeak hätte
function [z_analyt, z_basis] = analyt_peak(z, x1);
z1 = z(x1-11,:);
% Analyt-Peak
z2 = z(x1,:);
z3 = z(x1+11,:);

```

```
z4 = (z1 + z3) / 2;  
z_analyt = z2 - z4;  
z_basis = mean(z4);  
return;
```

Matlab-Programm make_calibration

Kommentare sind in blau markiert, auskommentierte Bereiche (ohne derzeitige Funktion) sind grün.

Diese Funktion generiert aus bereits in Programm read_all aufbereiteten Daten eine csv-Datei für Messreihen mit unterschiedlichen Analytkonzentrationen.

Diese csv-datei kann in Origin einfach zur Erstellung eines Graphen verwendet werden.

```
function [calibration] = make_calibration;
```

```
% funktionsaufruf:
```

```
[conc, mean_z, standarderror] = make_calibration;
```

(C) Copyright Sven Tombrink, ISAS, Dortmund, 18. Jan. 2009, leichte Modifikationen von Saskia Müller

```
concentrationMatrix = zeros(11, 3);
```

```
concentration = [0 1 5 10 50 100 500 1000 5000 10000 50000]';
```

```
for concentration_counter = 1:11 title = strcat('Select all files of Analyt_verlaeufe ',  
... num2str(concentration(concentration_counter)),  
... ' µM concentration!');
```

```
[filename, pathname] = uigetfile('*.txt', title, 'MultiSelect', 'on');
```

```
Z = [];
```

```
if (isequal(filename, 0)) continue elseif (ischar(filename))
```

```
...file = strcat(pathname,filename);
```

```
fid = fopen(file,'rt');
```

```
% schreibe Intesität in Matrix a
```

```
a = fscanf(fid, '%f %f', [2, inf]);
```

```
a = a';
```

```
%schreibe die Intensitäten in die Matrix z
```

```
Z = a(:,2);
```

```
fclose(fid);
```

```
else filename = sort(filename);
```

```
n = size(filename,2);
```

```
for i = 1:n file = strcat(pathname,filename{i});
```

```
fid = fopen(file,'rt');
```

```

% schreibe Intesität in Matrix a
a = fscanf(fid, '%f %f', [2, inf]);
a = a';
%schreibe die Intensitäten in die Matrix z
z = a(:,2);
fclose(fid);
Z = [Z; z];
end
end
concentrationMatrix(concentration_counter,:) =
... [concentration(concentration_counter) mean(Z) std(Z)];
end
%Dateiname festlegen
pathfilenm = 'kalibration.txt';
% schreibe in Datei
dlmwrite(pathfilenm, concentrationMatrix, 'delimiter', '\t',
... 'newline', 'pc');
return

```

Typische Form einer Messdatei des Spektrometers

Diese csv-Datei beinhaltet nach einem langen Header mit allen für das Matlab-Programm `read_all` wichtigen Parametern eine Liste. Diese ordnet der Wellenlänge die zugehörige Intensität zu. Beim USB2000 verfügt diese Liste über 2048 Elemente, das USB4000 hat ein Bit mehr, also 4096 Einträge. Das Programm `read_all` orientiert sich dabei an Zeilennummern dieser Textdatei.

```

OOIBase32 Version 2.0.5.5 Data File
+++++
Date: 10-20-2008, 18:58:37 User: Valued Ocean Optics Customer
Spectrometer Serial Number: USB2E6573
Spectrometer Channel: Master
Integration Time (msec): 100
Spectra Averaged: 100
Boxcar Smoothing: 0
Correct for Electrical Dark: Disabled
Time Normalized: Disabled
Dual-beam Reference: Disabled

```

Reference Channel: Master

Temperature: 0.0

Spectrometer Type: S2000

ADC Type: USB2000 Number of Pixels in File: 2048

Graph Title:

>>>>Begin Spectral Data<<<<<

177.98 0.000

178.36 172.330

178.74 174.100

179.12 175.430

179.50 176.680

179.88 179.670

180.27 178.700

:

879.25 183.720

879.55 183.930

879.84 183.540

>>>>End Spectral Data<<<<<