

Optimierung, Charakterisierung und
Anwendung
der **D**ielectric **B**arrier **D**ischarge
Ionisation Source

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
des Fachbereichs Physik der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von
Diplom-Physikerin

Saskia Müller

- Oktober 2013 -

Tag der mündlichen Prüfung:
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:
1. Gutachter:
2. Gutachter:

13.12.2013
Prof. Dr. Claus Gößling
PD Dr. Joachim Franzke
Prof. Dr. Dieter Suter

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|----------------|
| Kapitel 1 | 1 |
| 1 Einleitung | 1 |
| Kapitel 2 | 5 |
| 2 Physikalische Grundlagen von Entladungen und Plasmen | 5 |
| 2.1 Parameter und Gleichungen der Plasmaphysik | 5 |
| 2.2 Dielektrisch behinderte Entladungen | 16 |
| Kapitel 3 | 21 |
| 3 Ionisierungsquelle basierend auf einer dielektrisch behinderten Entladung (engl.) DBDI | 21 |
| 3.1 Aufbau der DBDI | 21 |
| 3.2 Funktion der DBDI | 24 |
| 3.3 Anwendungen dielektrisch behinderter Plasmajets | 25 |
| Kapitel 4 | 29 |
| 4 Optische Plasmaspektroskopie zur Untersuchung der DBDI | 29 |
| 4.1 Grundlagen der Spektroskopie | 29 |
| 4.2 Optische Emissionsspektroskopie an der DBDI | 32 |
| Kapitel 5 | 39 |
| 5 Betriebsverhalten der DBDI | 39 |
| 5.1 Räumlich aufgelöste spektroskopischen Messungen an der DBDI Mögliche Anregungsprozesse | 39 42 |
| 5.2 Strom- und Spannungsmessungen mit verschiedenen Generatoren an der DBDI | 45 |
| 5.3 Die DBDI im Betrieb mit verschiedenen Gasmischungen | 56 |
| Kapitel 6 | 65 |
| 6 Untersuchung der DBDI-Modi | 65 |
| 6.1 Experimenteller Aufbau | 65 |
| 6.2 Entladungsmodi der DBDI | 67 |
| 6.3 Emissionsintensitätsverteilung | 69 |
| 6.4 Verteilung der Rotationstemperaturen von N_2^+ | 74 |
| 6.5 Erörterung der Ergebnisse | 77 |
| 6.6 Vergleich des Plasmajets mit der Low Temperature Probe Aufbau und Betrieb Emissionsspektroskopische Messungen | 82 83 83 |

| | |
|---|------------|
| Kapitel 7 | 89 |
| 7 Anwendungen der DBDI | 89 |
| 7.1 Massenspektrometrie im Allgemeinen | 89 |
| 7.2 Thermospray und DBDI am MS | 91 |
| 7.3 Laserdesorption und DBDI am MS | 96 |
| Zusammenfassung und Ausblick | 101 |
| Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge | 123 |
| Danksagung | 125 |

Kapitel 1

1 Einleitung

Es gibt drei klassische Aggregatzustände. Bei niedrigen Temperaturen sind die meisten Materialien im festen Zustand. Ihre Atome und Moleküle befinden sich in einem festen Verbund und bewegen sich nur wenig. Wird Energie, zum Beispiel in Form von Temperatur, hinzugefügt, so sind die Teilchen nicht mehr ortsfest, sondern können sich umeinander bewegen. Eine Flüssigkeit liegt vor. Bei weiterer Energiezufuhr lösen sich die Teilchen gänzlich voneinander und bewegen sich als Gas frei im Raum umher.

Heizt man ein Gas weiter auf, oder legt eine Hochspannung an, so stoßen die nun sehr schnellen Teilchen miteinander und werden ionisiert. Das Gas wird leitfähig und man spricht nun von einem vierten Aggregatzustand, dem **Plasma**.

Es gibt verschiedene Arten von Plasmen. Sie finden sich in der Natur zum Beispiel als Sterne, Blitze und Polarlichter. In unserem Alltag begegnen uns Plasmen in Form von Photoblitzern, Energiesparlampen und Plasmafernsehern [Kog99].

So vielfältig Plasmen sind, gibt es auch verschiedene Möglichkeiten ein Plasma zu erzeugen. Legt man z.B. zwischen zwei Elektroden eine ausreichend hohe Hochspannung an, kann eine direkte Entladung gezündet werden.

Befindet sich z.B. zwischen Elektroden mindestens eine isolierende Schicht, so werden diese Plasmen als dielektrisch behinderten Entladungen oder Barrierentladungen bezeichnet. Die isolierende Schicht besteht häufig aus Glas und macht den Unterschied zur direkten Entladung, wo sie gänzlich fehlt.

Barrierentladungen haben charakteristische Eigenschaften. Eine ihrer wichtigsten Eigenschaften ist die Ausbildung eines kalten Plasmas, welche sich eine Vielzahl von Anwendungen in Industrie und Forschung zu Nutze machen, zum Beispiel in der Behandlung von Oberflächen [Kog97]. Dabei können diese Oberflächen aus den verschiedensten Materialien bestehen, so auch aus menschlichem Gewebe wie in der Medizintechnik [Hei11].

Auch im Bereich der Analytik finden Barrierentladungen bei der Desorption und Ionisierung von festen, flüssigen oder gasförmigen Analyten Anwendung

[Hay09], [Vau08]. Sie stellen somit eine wichtige analytische Kopplungstechnik als Verbindungsglied zwischen chromatographischen Trennungsvorfahren und den anschließenden Analysesystemen dar.

Der in dieser Arbeit vorgestellte dielektrisch behinderte Plasmajet wurde am ISAS¹ entwickelt und dient als Ionisierungsquelle für die analytische Massenspektrometrie [Mic07]. Er wird in dieser Arbeit auch als DBDI (**D**ielectric **B**arrier **D**ischarge Ionisation source, auf deutsch: dielektrisch behinderte Entladung als Ionisierungsquelle) bezeichnet.

Die Analyten werden mittels Thermospray oder Desorption in die Gasphase gebracht und anschließend durch den Plasmajet ionisiert [Mey13], [GL13]. Da der Plasmajet eine kalte Entladung ist, werden die Analytmoleküle durch die Ionisierung in der Regel nicht fragmentiert oder zerstört. Diese Form der Ionisierung wird auch als weiche Ionisierung bezeichnet.

Der dielektrisch behinderte Plasmajet kann, in Abhängigkeit von dem verwendeten Betriebsgas und der angelegten Hochspannung, in verschiedenen Entladungsarten betrieben werden, was allerdings Konsequenzen für die Ionisierungseffizienz hat.

Diese Arbeit liefert einen Beitrag zur Erklärung der Entladungsformen und ihrer Auswirkungen auf die Anwendung als Ionisierungsquelle.

Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Weiterentwicklung, Charakterisierung und Optimierung der am ISAS entstandenen miniaturisierten dielektrisch behinderten Entladung mit der Verwendung als weiche Ionisierungsquelle.

Schon in früheren Messungen tauchten zeitweilig Unregelmäßigkeiten in den Emissionsspektren und in der Ionisierungseffizienz bei der Verwendung der DBDI auf.

Um die Ursache dafür herauszufinden, werden optische und elektrische Messungen durchgeführt, die einen Zusammenhang zwischen der angelegten Spannung und der Entladungsform der DBDI zeigen. Es kann zwischen dem Betrieb der DBDI als homogene Entladung und als filamentäre Entladung unterschieden werden. Da sich diese Entladungsarten maßgeblich in ihren Anregungsprozessen unterscheiden, wirken sie sich auch auf die Ionisierung aus.

Zusammenfassend werden in dieser Arbeit folgende Schwerpunkte bearbeitet:

1. Weiterentwicklung der Konstruktion der dielektrisch behinderten Entladung
2. Charakterisierung des Betriebsverhaltens der DBDI, im Bezug auf die physika-

¹Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften - ISAS - e.V., früher Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie

lischen Entladungsmechanismen mittels optischer und elektrischer Messungen

3. Auswirkungen der physikalischen Entladungsmechanismen der DBDI auf die analytische Anwendung am Massenspektrometer.

Inhaltliche Gliederung

Eine Einführung in die Bereiche der Plasmaphysik wird in *Kapitel 2* gegeben. Neben den allgemeinen Charakteristika und Vorgängen in Plasmen, wird die dielektrisch behinderte Entladung (DBD) vorgestellt.

Der Aufbau, der in dieser Arbeit verwendeten DBD als weiche Ionisierungsquelle (DBDI), ist Bestandteil von *Kapitel 3*. Hier wird auch auf die Weiterentwicklung der DBDI-Konstruktion eingegangen. Weiterhin werden verschiedene Anwendungen von dielektrisch behinderten Ionisierungsquellen vorgestellt.

Kapitel 4 gibt einen Einblick in das Verfahren der optischen Emissionsspektroskopie (OES) und deren Wichtigkeit als nicht invasive Methode, um Informationen über die Vorgänge in einer miniaturisierten Entladung zu erhalten. Es werden Spektren der DBDI im Betrieb mit Helium, Neon und Argon gezeigt und an Hand von Term-schemata grundlegende Vorgänge bei den verschiedenen Entladungen erläutert.

Das Betriebsverhalten zu verstehen ist entscheidend für die Verwendung der DBDI als Ionisierungsquelle (siehe *Kapitel 5*). Hierfür ist es essentiell zu wissen, welche Prozesse in dem aus der Kapillare austretenden Plasmajet stattfinden. Dazu werden mittels OES Messungen entlang des Plasmajets durchgeführt und die möglichen Anregungswege angeführt. Nicht nur mit optischen Messungen ist die DBDI zu charakterisieren, sondern auch durch elektrische Messungen von Spannung und Strom. Hier wird das Betriebsverhalten der DBDI mit verschiedenen verwendeten Hochspannungsgeneratoren, welche sich vor allem durch unterschiedliche Signalformen kennzeichnen, untersucht. Dabei fällt auf, dass sowohl die Signalform, mehr aber noch die angelegte Hochspannung einen maßgeblichen Einfluss auf die Prozesse in der DBDI haben. An Hand des aufgenommenen Stroms kann zwischen zwei verschiedenen Entladungen unterschieden werden: Entladungen im homogenen oder filamentären Modus.

Welche Vorgänge genau in der DBDI bei diesen unterschiedlichen Modi ablaufen, wird mittels dispersiv hoch aufgelöster optischer Messungen mit einem Monochromator untersucht (siehe *Kapitel 6*). Durch die Intensitätsverteilung der Emissionslinien von Stickstoff werden deren Rotationstemperaturen berechnet, die weitere Informationen zur Erklärung der Modi liefern.

Die Anwendungen der DBDI werden in *Kapitel 7* vorgestellt. Hier wird der Plasmajet als Ionisierungsquelle bei der Massenspektrometrie (MS) verwendet. Im Hinblick auf die zwei verschiedenen Entladungsmodi, homogen und filamentär, wird deren

Auswirkung auf die Massenspektrometersignale bei zwei verschiedenen Kopplungstechniken untersucht.

Zum einen wird der Analyt mittels Thermospray in die Gasphase gebracht und anschließend von der DBDI ionisiert. Dabei wird dieser Aufbau über verschiedene Parameter optimiert und das Massenspektrometersignal vergrößert. Weiterhin werden die Auswirkungen der zwei verschiedenen Entladungsmodi einer He-DBDI, homogen und filamentär, auf das Massenspektrometersignal untersucht.

Beim zweiten Aufbau wird der Analyt mit einem Laser von einer Glasoberfläche desorbiert und anschließend vom Plasmajet ionisiert. Durch die Verwendung verschiedener Gase, Helium, Argon, und Ar/NH₃, können auch hier die zwei Entladungsmodi im Hinblick auf das Massenspektrometersignal untersucht werden. Dabei wird hier auch das parallele Penning-Modellsystem mit Ar/NH₃ untersucht.

Zusammenfassend wird die Fragestellung erarbeitet, wie sich der homogene und filamentäre Modus bei einer Barrierenentladung unterscheiden und welche Auswirkungen diese Modi bei der Anwendung auf die Ionisierungseffizienz haben.

Kapitel 2

2 Physikalische Grundlagen von Entladungen und Plasmen

Im Jahre 1928 war es zum ersten Mal Langmuir, der den Begriff Plasma als Bezeichnung für ein ionisiertes Gas prägte, welches nach außen hin ein quasi-neutrales Gebilde von freien Elektronen e^- , Ionen und neutralen Atomen und Molekülen darstellt, wobei sich die neutralen Teilchen teilweise auch in elektronisch angeregten Zuständen befinden können [Lan28].

Es gibt eine Vielzahl natürlicher Plasmen, wie zum Beispiel Sterne, den interplanetaren Raum, die Ionosphäre und die Magnetosphäre, Blitze und Polarlichter. In *Abbildung 2.1* sind verschiedene astronomische und Laborplasmen dargestellt, eingeteilt nach ihrer Elektronendichte n_e und ihrer Elektronentemperatur T_e .

Viele Anwendungen von Plasmen finden wir in unserem Alltag, wie zum Beispiel Energiesparlampen und Plasmafernsehern. Im Bereich der Industrie ist die Zahl der Anwendungen gerade in den letzten 20 Jahren stark gestiegen. Plasmen finden zum Beispiel im Bereich der Oberflächentechnik (zum Ätzen, Modifizieren und Beschichten), in der Werkstoffbearbeitung (zum Reinigen, Lichtbogenschweißen und Plasmaschneiden), in der Analytik (zur Spurenanalyse und Plasmaveraschung) und in der Fusionsforschung Anwendung. Ein noch junger Bereich ist die Medizintechnik. Hier werden Plasmen z.B. zur Sterilisation von medizinischen Instrumenten und zu therapeutischen Zwecken verwendet [Kog99].

Die nachfolgend vorgestellten Grundlagen sind, soweit nicht anderweitig gekennzeichnet, den Fachbüchern der Autoren M. A. Liebermann und A. J. Lichtenberg und Y. P. Raizer, sowie einführenden Vorlesungen zur Plasmaphysik von A. von Keudell und A. Piel und dem Artikel von N. St. J. Braithwaite entnommen [Lie05], [Rai91], [vK08], [Pie99], [Bra00].

2.1 Parameter und Gleichungen der Plasmaphysik

Verschiedene Parameter von Plasmen, wie die Elektronentemperatur T_e und die Elektronendichte n_e , geben die Möglichkeit diese voneinander zu unterscheiden (siehe *Abbildung 2.1*). Hier sind die verschiedenen Plasmen nach diesen beiden Größen sortiert. Die Elektronentemperatur T_e ist gemäß des Äquipartitionstheorems an die

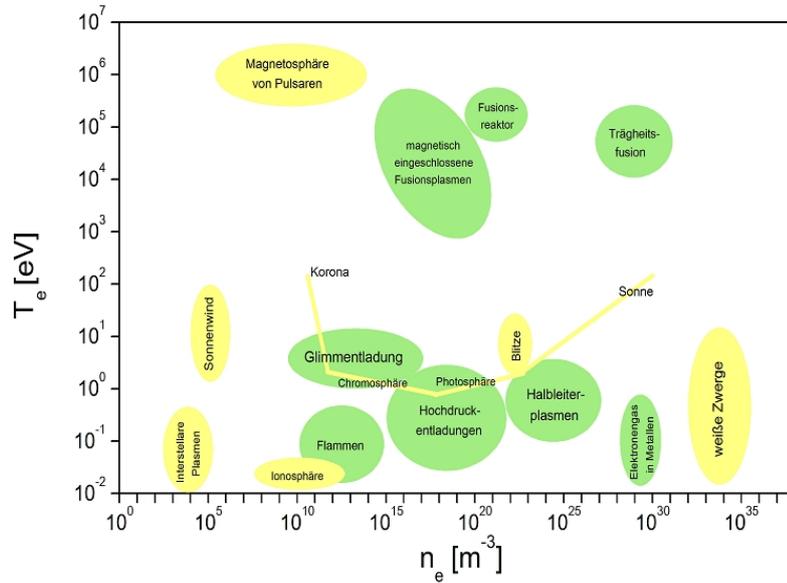


Abbildung 2.1: Astronomische Plasmen (gelb) und Laborplasmen (grün) in Abhängigkeit der Elektronentemperatur T_e und der Elektronendichte n_e [Con00],[Lie05].

thermische Energie E_{th} eines Plasma gekoppelt:

$$E_{th} = \frac{3}{2} k_B T_e. \quad (1)$$

Mit ihr kann man die Energie der elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkung zweier Elektronen miteinander vergleichen. Hierbei geht auch die Elektronendichte mit ein:

$$E_C = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} n_e^{\frac{1}{3}}. \quad (2)$$

Dabei ist ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, auch Permittivität genannt. Für ideale Gase gilt $E_{th} \gg E_C$. Wenn die thermische Energie gleich der elektrostatischen Energie ist, ergibt sich das Kriterium für ein nicht ideales Plasma: $E_{th} = E_C$.

Ein Plasma lässt sich im wesentlichen über die folgenden Kenngrößen definieren: Quasineutralität, Debye-Abschirm-Länge und Plasmafrequenz.

Quasineutralität

In einem Glaskolben befinden sich zwei gegenüberliegende Elektroden umgeben von einem Gas. Legt man nun eine genügend hohe Spannung an, werden die Gasatome

ionisiert und das Gas leuchtet. Ein Plasma wurde gezündet. Es ist nach außen hin ein quasi-neutrales Gebilde von freien Elektronen e^- , Ionen, neutralen Atomen und Molekülen, auch wenn sich im Plasma selber die Ladungsträger zu Clustern zusammenschließen können.

Debye-Abschirm-Länge

Die Debye-Abschirm-Länge λ_D ist eng mit der Quasineutralität des Plasmas verbunden. Freie Elektronen und Ionen besitzen ein Coulombfeld. Da dieses keine unendliche Ausdehnung besitzt, sondern durch die umgebenden Ladungen abgeschirmt wird, erhält man die charakteristische Debye-Abschirmlänge als Maß für ihre Reichweite:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \quad (3)$$

Sie sinkt für größer werdende Elektronendichten und steigt mit der mittleren Elektronenenergie an. Somit ist die Abschirmung für hohe Elektronendichten und kleine Elektronentemperaturen am stärksten.

Wird eine Debye-Kugel mit dem Radius λ_D um ein positives Ion gebildet, so nehmen die Elektronen, die sich in dieser Kugel befinden, das Coulombfeld wahr, außerhalb jedoch nicht. Die Anzahl, der sich in der Kugel befindenden Elektronen, ist wichtig für ihre Abschirmung. Diese sollte in einem Plasma möglichst groß sein: $N_D \gg 1$.

$$N_D = n_e \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 \quad (4)$$

Aus *Gleichung* (4) folgt die wichtige Bedingung, dass der mittlere Abstand zweier Ladungsträger näherungsweise für ideale Plasmen durch $\lambda_D \gg n_e^{-\frac{1}{3}}$ gegeben ist.

Plasmafrequenz

Die Plasmafrequenz ω_p ist ein weiterer Parameter zur Charakterisierung eines Plasmas. Viele Elektronen und Ionen haben sich jeweils zu Ensembles zusammengefunden. Verschieben sich Elektronenensembles und Ionenensembles gegeneinander, so wirkt zwischen ihnen eine resultierende elektrische Kraft, welche die Elektronen zwingt, sich in ihre Ausgangslage zurück zu bewegen und somit um ihren Ausgangspunkt zu oszillieren. Die Frequenz dieser Oszillation wird durch die Plasmafrequenz ω_p beschrieben. Da die Ionen eine größere Masse als die Elektronen aufweisen, bewegen sie sich viel langsamer und können als ruhend angenommen werden. Daher

wird in *Gleichung* (5) nur die Plasmafrequenz der Elektronen $\omega_{p,e}$ dargestellt:

$$\omega_{p,e} = \sqrt{\frac{n_e \epsilon_0^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (5)$$

Die Herleitung beider Plasmafrequenzen erfolgt durch Gleichsetzung der elektrischen Coulombkraft mit der Trägheitskraft. Die daraus folgende lineare, homogene Differentialgleichung zweiter Ordnung (harmonischer Oszillator) wird durch eine allgemeine Schwingungsgleichung erfüllt.

Energieübertragungsprozesse und weitere Grundlagen der Plasmaerzeugung

In einem Plasma können Energieübertragungsprozesse auf verschiedene Arten geschehen, z. B. Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung, Dissoziation, Anregung, Ionisierung und Stöße. Um ein Plasma zwischen zwei Elektroden zünden zu können, müssen freie Elektronen vorhanden sein. Diese können zum Beispiel durch das Anlegen einer Hochspannung entstehen. Die Elektronen werden vom elektrischen Feld beschleunigt und nehmen dadurch Energie auf, die sie an andere Teilchen durch Dissoziation, Anregung und Ionisierung übertragen können. Bei den Prozessen im Plasma wird unterschieden, wo und mit welchen Teilchen sie stattfinden. In *Tabelle 1* sind die Reaktionen dargestellt, die an der Oberfläche zum Plasma geschehen. Für die Industrie sind die Vorgänge wie das Ätzen und die Abscheidung von großer Bedeutung.

Tabelle 2 und *3* listen die Prozesse auf, die in der Gasphase stattfinden. Dort werden Partikel ionisiert, angeregt, manche Moleküle geteilt, andere verbunden (Oligomerisierung).

Bei der niedrigsten notwendigen Energie spricht man von der Austrittsarbeit des

Tabelle 1: Reaktionen mit der Oberfläche.

| Reaktion | Beschreibung | Anwendung/Nachweis |
|--|-------------------|------------------------|
| $AB + C_{fest} \rightarrow A + BC_{gas}$ | Ätzen | Materialabtrag |
| $AB \rightarrow A + B_{fest}$ | Abscheidung | Dünn-Schicht-Bildung |
| $e^- + A^+ \rightarrow A$ | Rekombination | größter Verlustprozess |
| $A^* \rightarrow A$ | Abregung | |
| $A^* \rightarrow A + e^-$ (Oberfläche) | Sekundärstrahlung | Auger-Elektron |
| $A^+_{schnell} \rightarrow A + e^-$ (Oberfläche) | Sekundärstrahlung | Auger-Elektron |

Tabelle 2: Reaktionen mit Elektronen in der Gasphase.

| Reaktion | Beschreibung | Anwendung/Nachweis |
|--|--------------------------|-----------------------|
| $e^- + A \rightarrow A + e^-$ | elastische Stöße | thermische Elektronen |
| $e^- + A \rightarrow A^+ + e^- + e^-$ | Ionisierung | Leitfähigkeit |
| $e^- + A \rightarrow A^* + e^-$ | Anregung | |
| $e^- + A^* \rightarrow e^- + A + h\nu$ | Abregung | Lichtemission |
| $e^- + A^* \rightarrow A^+ + e^- + e^-$ | 2-Stufen-Ionisierung | Ionisierungseffizienz |
| $e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$ | Fragmentierung | Spurengasanalyse |
| $e^- + AB \rightarrow A^+ + e^- + B + e^-$ | dissoziative Ionisierung | |
| $e^- + AB \rightarrow A^- + B$ | dissoziative Anlagerung | |
| $e^- + A^+ + B \rightarrow A + B$ | Volumenrekombination | Erlöschen des Plasmas |

Elektrons aus dem Festkörper. Durch verschiedene Möglichkeiten kann das Elektron Energie erhalten: thermisch durch Phononen, durch Photonen, innere Energie, Stöße oder kinetische Energie. Hoch-energetische Photonen (zum Beispiel Röntgenstrahlen, engl. X-Rays) lösen ein Elektron aus der inneren Schale des Atoms und das Spektrum des emittierten Elektrons gibt eine charakteristische Auskunft über das Material. Das in der Analytik verwendete Verfahren wird XPS genannt (Röntgenphotoelektronenspektroskopie). Wichtig ist auch die Emission durch die innere Energie von beteiligten Partikeln, wie Ionen und angeregten Teilchen, besonders den der metastabilen Niveaus. Wenn positive Ionen auf der Oberfläche rekombinieren, führt dies zu einer Energie, die gleich der aufgewendeten Ionisierungsenergie ist. Die Ionisierungsenergien und die Ionisierungsprozesse sind für verschiedene Atome und

Tabelle 3: Reaktionen mit Ionen und neutralen Teilchen in der Gasphase.

| Reaktion | Beschreibung | Anwendung/Nachweis |
|---------------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| $A^+ + B \rightarrow B^+ + A$ | Ladungstransfer | Ionenenergiespektrum |
| $A^+ + B \rightarrow B + A^+$ | elastische Stöße | Ionenenergiespektrum |
| $A^+ + B \rightarrow A^+ + B^* + e^-$ | Anregung | Ionisierungseffizienz |
| $A^+ + B \rightarrow A^+ + B^+ + e^-$ | Ionisierung | Ionisierungseffizienz |
| $A + B^* \rightarrow A^+ + B + e^-$ | Penning Ionisierung | Ionisierungseffizienz |
| $A^+ + BC \rightarrow A^+ + B + C$ | Fragmentierung/ Dissoziation | Spurengasanalyse |
| $e^- + A^+ + B \rightarrow A + B$ | Volumenrekombination | Erlöschen des Plasmas |
| $A^\pm + B \rightarrow AB^\pm$ | Oligomerisierung | Ionenmassenspektrum |
| $A + B \rightarrow AB$ | Oligomerisierung | Spurengasanalyse |

Tabelle 4: Anregungs- und Ionisierungsenergien (V^* , bzw. V_i) verschiedener Atome und Moleküle.

| Gas | V^* [eV] | V_i [eV] | Ionisierungsprozesse |
|------------------|------------|------------|--|
| H ₂ | 7,0 | 15,37 | H ₂ → H ₂ ⁺ + e ⁻ |
| | | 18 | H ₂ → H ⁺ + H + e ⁻ |
| | | 26 | H ₂ → H ⁺ + H + kinetische Energie + e ⁻ |
| | | 46 | H ₂ → H ⁺ + H ⁺ + kinetische Energie + e ⁻ |
| H | | 13,6 | H → H ⁺ |
| N ₂ | 6,3 | 15,57 | N ₂ → N ₂ ⁺ + e ⁻ |
| | | 24,5 | N ₂ → N ⁺ + N + e ⁻ |
| O ₂ | 7,9 | 12,5 | O ₂ → O ₂ ⁺ + e ⁻ |
| | | 20 | O ₂ → O ⁺ + O + e ⁻ |
| Ar | 11,7 | 15,7 | Ar → Ar ⁺ + e ⁻ |
| He | 21,2 | 24,5 | He → He ⁺ + e ⁻ |
| H ₂ O | 7,6 | 12,59 | H ₂ O → H ₂ O ⁺ + e ⁻ |
| | | 17,3 | H ₂ O → HO ⁺ + H + e ⁻ |
| | | 19,2 | H ₂ O → HO + H ⁺ + e ⁻ |

Moleküle in *Tabelle 4* dargestellt.

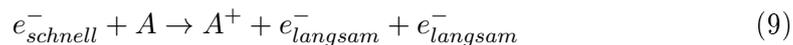
Bei der Photoionisierung von Gasatomen in einen niedrigen Energiezustand, geben diese generell Licht im UV bis sichtbaren Bereich ab.



Langlebige angeregte Niveaus werden als metastabil bezeichnet. Sie sind wichtig für die Ionisierung eines Teilchens, dessen Ionisierungsenergie geringer ist als die Anregungsenergie eines anderen Teilchens. Dieser Effekt wird Penning Ionisierung genannt:



Ein großer Teil der ionisierten Partikel wird durch Stöße zwischen Elektronen und Ionen erzeugt.



Dies ist ein statistischer Prozess und hängt von der mittleren freien Weglänge λ_i , der Strecke, die sich ein Elektron bewegt, bis es mit einem anderen Teilchen wechselwirkt. Aus der mittleren freien Weglänge resultiert, dass die Anzahl der Elektronen und damit auch die Anzahl der produzierten Ionen mit der Distanz x exponentiell

anwächst.

$$N_e = N_0 \exp\left(\frac{x}{\lambda_i}\right) \quad (10)$$

Somit entsteht entlang der Strecke x eine Entladungslawine mit weiteren Elektronen.

Die mittlere freie Weglänge korreliert auch mit dem sogenannten 1. Townsendkoeffizienten α :

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_i} = A p \exp\left(\frac{B \cdot p}{E}\right) = \frac{const}{\lambda_i} \exp\left(\frac{-U_i}{E \cdot \lambda_i}\right) \quad (11)$$

Dabei ist p der Druck, U_i die Aktivierungsenergie und E die Energie. A und B sind empirische Eigenschaften des Gases [Rai91]. Dieser Prozess der Ausbildung von Elektronenlawinen ist entscheidend für die Zündung einer Gasentladung und für deren Aufrechterhaltung [Lie05]. Aus Formel (11) und dem Zündkriterium für eine selbständige Entladung $\alpha d = \ln(1 + \frac{1}{\gamma})$ ergibt sich bei einer planaren Geometrie folgender Zusammenhang: $U_Z = E \cdot d$. U_Z beschreibt die Spannung bei der die Entladung zündet. Hierbei ist γ der 2. Townsendkoeffizient, der die Ergiebigkeit der Sekundärelektronenemission beschreibt. Auf die Townsendkoeffizienten und ihre Bedeutung für kapazitiv gekoppelte Entladungen geht Cordula Meyer detailliert in ihrer Dissertation ein [Mey12].

$$A \cdot p d \exp\left(\frac{B \cdot p}{E}\right) = \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \quad (12)$$

$$\Rightarrow U_Z = \frac{B p d}{\ln(A \cdot p d - \ln[\ln(1 - \gamma^{-1})])} \quad (13)$$

Die Gesetzmäßigkeit in *Gleichung* (13) ist auch als Paschen Gesetz bekannt. Dabei ist mit p der Druck und mit d der Elektrodenabstand bezeichnet. Bei großem pd -Produkt steigt U_Z an, bei kleinem pd -Produkt geht U_Z gegen unendlich. Bei einem kritischen Wert hat die Kurve ein Minimum, an dem die Entladung leicht zu zünden ist. Bei größerem pd -Produkt werden somit höhere Spannungen benötigt um einen Durchbruch zu erhalten, ebenso bei kleinerem pd -Produkt (siehe *Abbildung 2.2*).

Das Prinzip der Miniaturisierung von Entladungen kann aus dem Paschen Gesetz hergeleitet werden. Wird der Druck erhöht und gleichzeitig der Abstand der Kathode zum negativen Glimmlicht, im folgenden als Kathodenfall bezeichnet, verkleinert, erhält man eine miniaturisierte Entladung mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften. Dieser Zusammenhang wird auch als Ähnlichkeitsgesetz dargestellt. Braucht man zum Beispiel 240 V als Zündspannung bei einer Entladung mit 800 μm , so liegt der Druck bei 30 mbar. Wird bei gleichen Bedingungen der Abstand auf 24 μm verkleinert, so kann man die Entladung bei 1000 mbar, also bei Atmosphärendruck ohne zusätzliche Vakuumpumpen betreiben [Fra09].

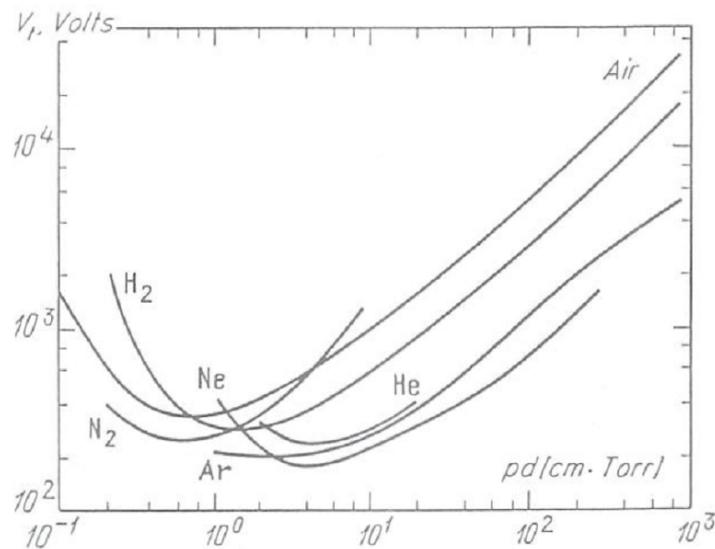


Abbildung 2.2: Paschenkurve: Verlauf der Zündspannung V (im Text als U_Z bezeichnet) in Abhängigkeit von dem Produkt aus Druck p und Elektrodenabstand d für verschiedene Gase [Rai91].

Strom-Spannungs-Charakteristik einer DC-Entladung bei Niederdruck

Entladungen können allgemein in drei Arten unterteilt werden. Diese sind Dunkelentladung, Glimmentladung und Bogenentladung. Sie unterscheiden sich nicht nur durch ihre Art zu Leuchten, sondern auch durch die Strom-Spannungscharakteristik, die Stromdichte und die Zündspannung. Die Strom-Spannungs-Charakteristik hängt stark von der Elektrodengeometrie, dem Elektrodenmaterial, dem verwendeten Arbeitsgas und dem Druck ab.

Man erhält die Strom-Spannungscharakteristik in dem man die Spannung U gegen den Strom I aufträgt. Dabei kann man die unterschiedlichen Entladungsarten erkennen. *Abbildung 2.3* zeigt die I - U -Charakteristik für eine DC-Entladung bei Niederdruck.

Im Bereich der Dunkelentladung ist die Entladung selber, mit Ausnahme der Korona und dem Durchbruch, nicht mit bloßem Auge zu erkennen. Bei Strömen im piko- bis nanoampere Bereich findet Hintergrundionisierung statt. Die Landungsdichte ist sehr gering. Einzelne Ionen werden durch kosmische Strahlung und andere Quellen produziert. Dabei entsteht ein konstanter aber sehr schwacher elektrischer Strom. Wird die Spannung erhöht, so steigt auch die Anzahl der ionisierten Teilchen und der Strom. Es findet jedoch keine Elektronenlawine statt. Wird die Spannung weiter erhöht, so gibt es einen Bereich konstanten Stroms. Noch größere Spannungen

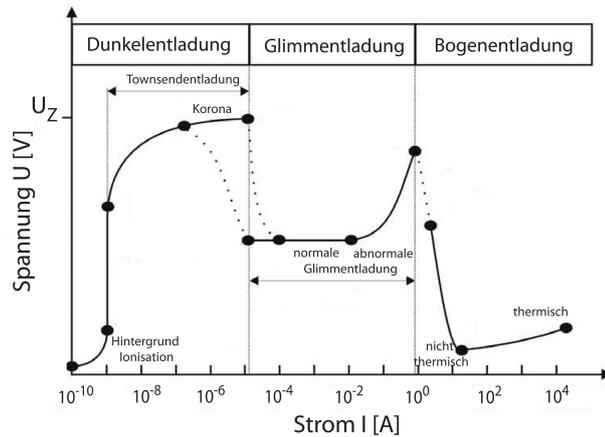


Abbildung 2.3: Strom-Spannungs-Charakteristik einer DC-Entladung bei Niederdruck [Lie05].

gen führen zu einem exponentiellen Anstieg des Stroms. Die Elektronen können ausreichend Energie aufnehmen um neutrale Teilchen zu ionisieren und lösen einen Lawineneffekt aus, bei dem Sekundärelektronen gebildet werden. Dieser Bereich wird auch Townsendentladung genannt. Die Koronaentladung tritt im Bereich der Townsendentladung an spitzen Stellen, wie Ecken und Drähten, bei einem hohen elektrischen Feld nahe des elektrischen Durchbruchs auf. Sind die Ströme sehr hoch, ist die Korona für das Auge sichtbar und ähnelt einer Glimmentladung. Es kann sich aber auch bei kleinen Ströme, unsichtbar für das Auge eine Entladung ausbilden. Koronaentladung finden sich nur in den Regionen großer elektrischer Felder, also an den Elektroden. Sie emittieren vor allem im ultravioletten (UV) Bereich Licht, das unsere Augen nicht wahrnehmen können. Eine Koronaentladung kann positiv oder negativ polarisiert sein, woran ihre physikalischen Eigenschaften und Anwendungen gekoppelt sind. Eine leuchtende Büschelentladung besteht aus mehreren Koronaentladungen, bei denen zur gleichen Zeit viele Entladungskanäle vorhanden sind. Beim elektrischen Durchbruch im Townsendbereich haben die Ionen, welche die Kathode erreichen, genug Energie für Sekundäremission. Der Strom steigt erst stark um einen Faktor 10^3 bis 10^8 an. Ist der Strom noch zu gering, erreichen die Ladungswolken nicht die andere Elektrode und sind nur an der Elektrode als schwaches Leuchten auszumachen. Bei genügendem Strom, gibt es bei einer bestimmten Spannung (U_Z - Zündspannung) einen lawinenartigen Durchbruch und die Entladung bewegt sich in den normalen Glimmentladungsbereich. Die Paschenkurve in *Abbildung 2.2* beschreibt eben diese Abhängigkeit von Zündspannung zum Produkt aus Druck und Dimension.

Im Bereich der Glimmentladung emittiert das Plasma Licht, da bei genügend ho-

her Elektronenenergie und -dichte, Gasatome durch Stöße angeregt werden können. Nach einer charakteristischen Relaxationszeit fallen diese auf niedrigere Niveaus zurück und senden Photonen aus. Glimmentladungen findet man in Energiesparlampen, Neonröhren und auch in der Industrie, zum Beispiel bei der Dünnschichttechnologie. Die Region der normalen Glimmentladung ist durch die Unabhängigkeit der Spannung vom Strom gekennzeichnet. Mit größer werdendem Strom breitet sich das Plasma immer mehr auf der Oberfläche der Kathode aus, die Spannung bleibt jedoch über 2-3 Größenordnungen konstant. Die Elektronenstromdichte ändert sich nicht mit wachsendem Strom. Wenn die gesamte Kathode mit der Entladung ausgefüllt ist, kann der Strom nur durch eine höhere Stromdichte an der Kathode weiter ansteigen. Dazu wird mehr Energie benötigt und man entfernt sich vom Minimum der Paschenkurve. Dieser Bereich wird abnormale Glimmentladung genannt. Die Entladung verhält sich hier mehr wie ein normaler Widerstand.

Wenn man von diesem Punkt aus die Entladung startet und den Strom verringert, kann man eine Art Hysterese beobachten. Die Entladung erhält sich auch bei geringeren Strömen aufrecht, bis sie dann in den Townsendbereich übergeht. Bei abnormalen Glimmentladungen steigt der Kathodenfall stark an und der Dunkelraum schrumpft. Da das Leuchten nahe der Kathode sehr hell ist, kann es in andere Bereiche überstrahlen und man beobachtet ein gleichmäßiges Leuchten.

Wenn zur gleichen Zeit Spannung und Kathodenstromdichte ansteigen, so nimmt auch die Ionendichte an der Elektrodenoberfläche zu. Durch die hohe Stromdichte steigt ebenfalls die Temperatur der Elektrode an. Ist diese heiß genug, kommt es zu thermischer Elektronenemission und die Entladung geht in eine Bogenentladung über. Anwendungen für eine Bogenentladung sind zum Beispiel die Bogenlampe und das Elektroschweißen.

Aufbau einer Glimmentladung

Im folgenden Abschnitt wird näher auf die Struktur einer Glimmentladung eingegangen [vK08], [Lie05] und [Rai91]. Die einfachste Anordnung einer Glimmentladung besteht aus zwei parallelen Elektrodenplatten, an denen ein elektrisches Feld angelegt ist. Die negative Elektrode wird als Kathode und die positive Elektrode als Anode bezeichnet. Wenn das Glimmen, durch das diese Entladung ihren Namen erhalten hat, sich ausgebildet hat, gibt es einen starken Spannungsabfall zur Kathode und einen schwächeren zur Anode hin, während sie im Plasma selber konstant ist. Daher ist das elektrische Feld in der Nähe der Elektroden groß.

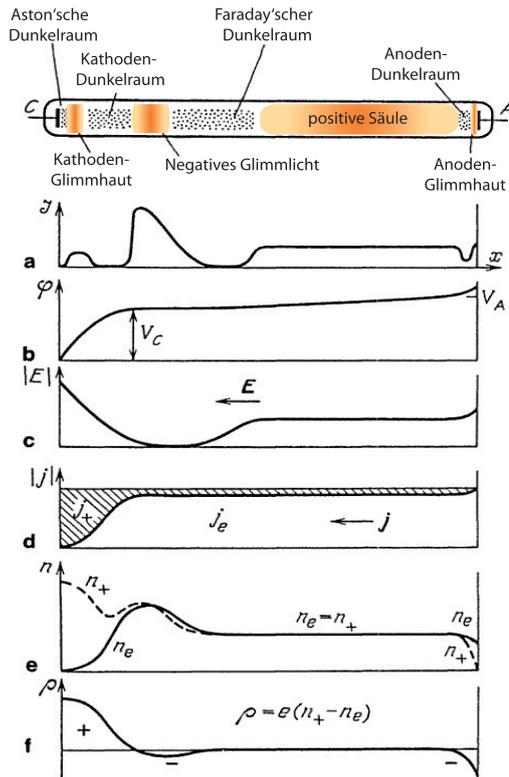


Abbildung 2.4: Charakteristischer Aufbau einer DC-Glimmentladung [Rai91].

Man unterscheidet generell zwischen einer unselbstständigen und einer selbstständigen Gasentladung. Eine unselbstständige Entladung erlischt, sobald die Ionisierungsquelle entfernt wird. Haben alle beteiligten Partikel hohe Energien, so gibt es vermehrt Stöße und die Entladung kann ohne äußere Einwirkung, die Initialzündung abgesehen, sich von alleine aufrecht erhalten.

Es gibt drei große Zonen in einer Glimmentladung: die Region um die Kathode, die Leuchtregion und den Bereich um die Anode (siehe *Abbildung 2.4*).

Als Aston'scher Dunkelraum wird ein dünner Bereich in der Nähe der Kathode bezeichnet. Das elektrische Feld ist hier sehr stark und die Elektronen werden von der Elektrode weg beschleunigt.

Hier übertrifft die Anzahl der Elektronen die der Ionen und der Bereich ist daher negativ geladen. Die Elektronendichte und -energie ist zu gering, um das Gas anzuregen, daher ist der Bereich dunkel.

Im Bereich der Kathoden-Glimmhaut haben die Elektronen genug Energie, um durch Stöße neutrale Atome anzuregen und sie hat daher eine hohe Ionendichte. Manchmal ist das Licht der Kathoden-Glimmhaut so stark, dass es den Aston'schen Dunkelraum überstrahlt. Die transversale Ausdehnung variiert in Abhängigkeit des Arbeitsgases, des Drucks und der Temperatur.

Der Kathoden-Dunkelraum (Hittorf/Crookes) besitzt ein starkes elektrisches Feld, eine positive Ladung und eine relativ hohe Ionendichte. Seine Größe hängt ebenso wie die der Kathoden-Glimmhaut vom Druck und der angelegten Spannung ab. Sie kann bei wenigen hPa eine Länge von 0,5 mm erreichen. Hier werden die Elektronen beschleunigt und positive Ionen zur Kathode hin bewegt und verursachen dort einen Elektrodenabtrag und Sekundärelektronenemission. Diese Sekundärelektronen werden ebenfalls beschleunigt und kollidieren mit neutralen Teilchen und erzeugen so weitere Ionen. Da der größte Spannungsabfall zwischen den Elektroden in der Nähe

der Kathode geschieht, wird dieser Bereich auch Kathodenfall genannt.

Die hellste Zone im Plasma ist das negative Glimmlicht. Die Elektronen tragen den gesamten Strom in diesem Bereich. Schnelle Elektronen sind für die Ionisierung verantwortlich, langsame verursachen durch elastische Stöße angeregte Teilchen. Durch diese wird das negative Glimmlicht hauptsächlich erzeugt, jedoch spielen auch andere Prozesse eine Rolle. In dieser Zone herrscht, obgleich kleinerer positiv und negativ geladener Bereiche, Ladungsneutralität. Der Strom im negativen Glimmlicht wird durch die schnellen Elektronen befördert. Am Ende des negativen Glimmlichts zur Anode hin wird die Leuchtstärke allmählich schwächer da die meisten Elektronen ihre Energie verloren haben und Anregungs- und Ionisierungsprozesse fast zum Erliegen kommen.

Dem negativen Glimmlicht schließt sich der Faraday'sche Dunkelraum an und trennt es von der anschließend folgenden positiven Säule. Dieser Bereich ist durch eine geringe Elektronenenergie gekennzeichnet.

Die positive Säule dehnt sich bis zur Anode aus und hat ein geringes elektrisches Feld. Dieses ist jedoch groß genug, um den Ionisierungsgrad aufrechtzuerhalten und um die Anode zu erreichen. Bei Leuchtstoffröhren liefert die positive Säule mit ihrem gleichmäßigen Leuchten den größten Teil der Lichtemission. Dieses gleichmäßige Leuchten kann jedoch einfach verändert werden, da stehende und fortlaufende Wellen voneinander getrennte Schichten hervorrufen, die auch beobachtet werden können. Allerdings muss nicht jedes Plasma eine positive Säule besitzen. Wird der Elektrodenabstand verkleinert, verkürzt sich die positive Säule. Die Abstände der anderen Schichten bleiben jedoch unverändert. Unterschreitet der Elektrodenabstand den Kathodenfall, so erlischt die Glimmentladung.

Das Anodenlicht, beziehungsweise der Anodenfall, ist nur wenig heller als die positive Säule und wird nicht immer beobachtet. Zwischen Anodenlicht und Anode befindet sich der Anodendunkelraum. Er ist negativ geladen und besitzt ein größeres elektrisches Feld als die positive Säule.

2.2 Dielektrisch behinderte Entladungen

Die dielektrisch behinderte Entladung wurde vor mehr als 150 Jahren zuerst von Wilhelm von Siemens beobachtet. Sie diente der Ozonherstellung zur Desinfektion von Wasser [Kog99]. Gegenwärtig finden dielektrisch behinderte Entladungen in weiten Teilen der Industrie Anwendung und sind bei der Behandlung von Oberflächen, in Energiesparlampen und Plasma-Bildschirmen nicht mehr wegzudenken.

Eine dielektrisch behinderte Entladung besteht aus zwei Elektroden, von denen

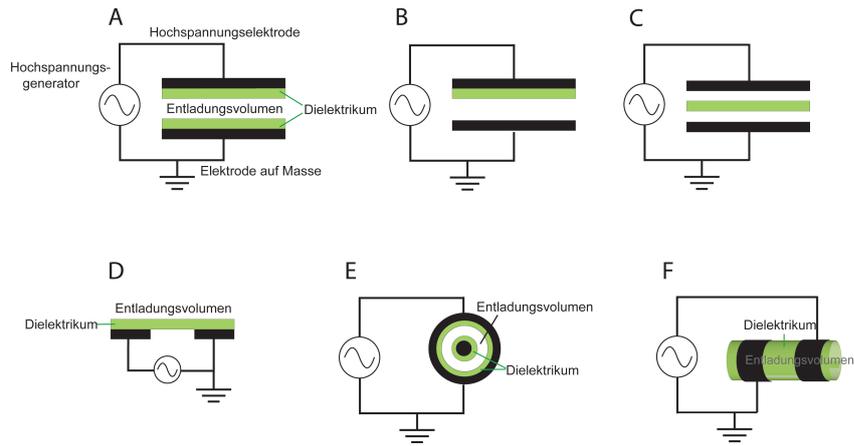


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau dielektrisch behinderter Entladungen: A, B, C planare Elektrodenanordnung, D Elektroden in einer Ebene und E, F zylindrische Elektrodenanordnungen.

mindestens eine Elektrode durch eine dielektrische Schicht abgeschirmt wird. *Abbildung 2.5* zeigt unterschiedliche Elektrodenkonfigurationen für dielektrisch behinderte Entladungen. A, B und C stellen planare Elektrodenanordnungen dar. In D liegen die Elektroden in einer Ebene. E und F zeigen zylindrische Elektrodenkonfigurationen. Als Dielektrika werden Keramiken, Gläser, Quarze und Kunststoffe eingesetzt, die eine Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r > 2$ besitzen. Der Abstand der Elektroden liegt in einem Bereich von wenigen μm bis einigen mm.

Eine dielektrisch behinderte Entladung ist ein unstetes Plasma. Es wird mit einer Wechselspannung betrieben, die theoretisch einen Durchbruch pro Halbzyklus bewirkt [Rai91], [Kog97]. Im externen Stromkreis werden wegen der dielektrischen Barriere Verschiebungsströme gemessen. Da eine homogene dielektrisch behinderte Entladung als Glimmentladung gekennzeichnet ist, mit einer Zündung pro Halb-

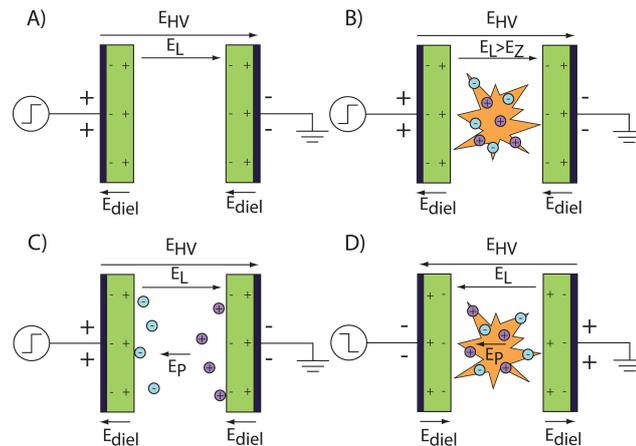


Abbildung 2.6: Schematischer Zündungsmechanismus einer dielektrisch behinderten Entladung.

zyklus, wirkt sich das Dielektrikum als Barriere aus und lässt die Entladung nach einigen μs erlöschen. Außerdem wechseln Anode und Kathode jeden Halbzyklus ihre Position.

Der Zündungsmechanismus ist in 2.6 erklärt, wobei der Einfachheit halber eine Rechteckspannung statt einer Sinusspannung angelegt wird. Sobald die Hochspannung angelegt wird, bildet sich im Kondensator ein elektrisches Feld E_{HV} . Gleichzeitig baut sich auf Grund des dielektrischen Verschiebungsstroms ein entgegengesetztes elektrisches Feld E_{Diel} auf, welches das angelegte Feld E_{HV} verringert. Das effektive Feld, zwischen den Platten beträgt: $E_L = E_{HV} - 2E_{Diel}$.

Wenn E_L die für die gegebene Geometrie und Gasumgebung notwendige Zündspannung erreicht, zündet eine Entladung. Mittels Stoßionisierung werden freie Ladungsträger produziert, ähnlich wie bei einer Glimmentladung (siehe *Abbildung 2.6 B*). Diese freien Ladungsträger treffen auf die Oberfläche des Dielektrikums und lagern sich dort an. Dies reduziert das elektrische Feld $E_L = E_{HV} - 2E_{Diel} - E_P$ bis die Entladung erlischt (siehe *Abbildung 2.6 C*). In *Abbildung 2.6 D* ist nun im darauffolgenden Halbzyklus die angelegte Spannung umgekehrt. Der Memoryeffekt durch die auf der Oberfläche verbliebenen Ladungen, steuert einen Beitrag zum schnelleren Erreichen der Zündspannung bei $E_L = E_{HV} - 2E_{Diel} + E_P$. So behindert und unterstützt die dielektrische Barriere die Aufrechterhaltung bzw. Zündung der Entladung.

Es kann zwischen einer filamentären und einer homogenen Barrierenentladung unterschieden werden. *Abbildung 2.7* zeigt eine planare dielektrisch behinderte Entladung, zum einen a) im homogenen Modus, zum anderen b) im filamentären Modus.

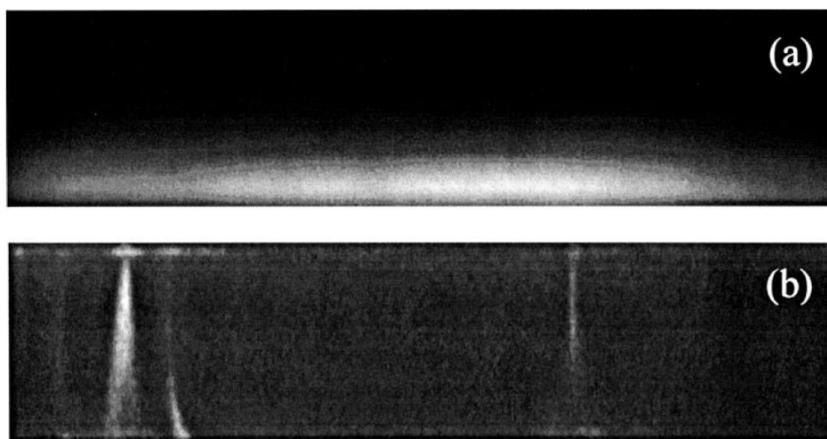


Abbildung 2.7: Planare dielektrisch behinderte Entladung im a) homogenen Modus mit einer glimmähnlichen Struktur und im b) filamentären Modus [Ghe00].

Filamentärer Modus

Im filamentären Modus treten eine Vielzahl von einzelnen Mikroentladungen auf, die eine kleine Ausdehnung ($< 200 \mu\text{m}$) und kurze Lebensdauern ($< 100 \text{ns}$) besitzen. Sie sind über die gesamte Elektrodenfläche zeitlich und räumlich statistisch verteilt. Diese Mikroentladungen entstehen auf Grund einer sich von einer Elektrode zur anderen hin ausbreitenden Elektronenlawine. Die Anzahl der Ladungsträger in dieser Elektronenlawine wird durch *Gleichung* (10) beschrieben und hängt vom Produkt des Ionisierungskoeffizienten α und dem Abstand der Elektroden x ab. Überschreitet dieses Produkt einen nach dem Meek-Kriterium bestimmten Wert von $\alpha x \geq 20$ so bildet sich aus der Elektronenlawine ein Streamer aus. Ist die Ladungsträgerdichte genügend hoch, so erreicht der Streamer die gegenüberliegende Elektrode und eine leitende Verbindung entsteht [Mee54].

Der Verschiebungsstrom einer filamentären Barrierenentladung ist durch die Ausbildung mehrerer zufällig verteilter Strompeaks mit variablen Amplituden pro Halbzyklus der Spannung gekennzeichnet [Mas98].

Homogener Modus

Bei einer homogenen dielektrisch behinderten Entladung ist die Intensitätsverteilung wie bei einer Glimmentladung [Mas03]. An der Kathode bildet sich eine Region von starker Intensität, das negative Glimmlicht [Bra09].

Das Meek-Kriterium wird hier nicht erfüllt. Es kommt dennoch zu einer Elektronenlawine, von deren Ladungsträgern ein Teil nach einem Polarisationswechsel noch auf dem Dielektrikum verbleibt. Dies wird als Memoryeffekt bezeichnet. Er sorgt dafür, dass sich durch Townsend-Ionisierung ein homogenes Plasma auf der Seite des Dielektrikums ausbildet [Kog02]. Bei einer homogenen Barrierenentladung gibt es nur einen einzelnen, deutlich breiten Strompeak pro Halbzyklus der Spannung [Mas98]. Dieser ist zeitlich konstant und besitzt die gleiche Amplitude. Allerdings können sich unter bestimmten Umständen die Peaks der positiven und der negativen Halbperiode in Form und Amplitude unterscheiden.

Kapitel 3

3 Ionisierungsquelle basierend auf einer dielektrisch behinderten Entladung (engl.) DBDI

Die DBDI (dielectric barrier discharge ionisation source) wurde 2007 in der Abteilung Miniaturisierung des Leibniz-Instituts für analytische Wissenschaften (ISAS) entwickelt [Mic07].

Sie stellt eine miniaturisierte Anregungsquelle für die weiche Ionisierung von Molekülbanden dar und basiert auf einer dielektrisch behinderten Entladung (DBD-dielectric barrier discharge). Eine Glaskapillare verkörpert die dielektrische Barriere, durch welche ein Gas, Helium, Neon oder Argon, oder auch Gasmischungen geleitet werden. Die DBDI wird bei Atmosphärendruck betrieben und es bildet sich außerhalb der Kapillare ein Plasmajet heraus, der als Ionisierungsquelle dient.

Die DBD wird als alternative Ionisierungsquelle an Stelle von APCIs (atmospheric pressure chemical ionization) verwendet. Im Betrieb mit einem Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) kann die DBD dort die gesundheitsschädlichen radioaktiven Ionisierungsquellen ersetzen und bietet auf Grund seiner geringen Größe mehr Variabilität beim experimentellen Aufbau, und dies bei ähnlichen oder sogar besseren Nachweisgrenzen.

3.1 Aufbau der DBDI

Der schematische Prototyp aller am ISAS entwickelten DBDIs, dargestellt in *Abbildung 3.1*, besteht aus einer 3 cm langen Borsilicatglas-Kapillare (Hirschmann Laborgeräte, 5 µl minicaps Kapillarpipetten) mit einem inneren Durchmesser von 500 µm und einem äußeren Durchmesser von 1,2 mm. Um diese Glaskapillare wird als Elektroden ein 500 µm dünner Silberdraht geschlungen, mit einem Abstand von 10 mm. Dabei beträgt der Abstand zum Ende der Kapillaröffnung 2 mm. Die Hochspannungselektrode, in diesem Fall die zur Kapillaröffnung nächste, wird isoliert, um Überschläge zu vermeiden. Durch die Kapillare wird über eine luftdichte Schlauchverbindung ein Arbeitsgas mit verschiedenen Flussraten geleitet. Sobald die angelegte Wechselspannung die Zündbedingung erreicht, zündet eine Entladung. Dieses Prinzip ist auch bei den weiterentwickelten DBDI-Modellen das Gleiche. Bei den Messungen in der vorliegenden Arbeit werden verschiedene DBDI-Modelle ver-

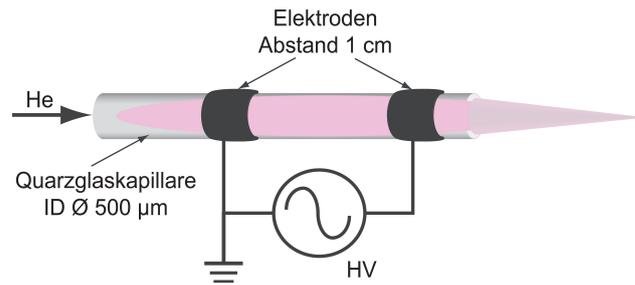


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der DBDI.

wendet, da je nach Messaufbau unterschiedliche Gegebenheiten berücksichtigt werden müssen. Die Modelle werden in den folgenden Abschnitten näher erklärt.

Damit der Plasmajet als miniaturisierte Ionenquelle im Ionenmobilitätsspektrometer oder Massenspektrometer verwendet werden kann, hat er eine Hülle aus Polytetrafluorethylen, auch PTFE oder umgangssprachlich Teflon genannt, erhalten [GSIfAddGUI]. Teflon besitzt gute Eigenschaften als Dielektrikum und schirmt somit das elektrische Feld gut nach außen hin ab ($\epsilon_r^{Teflon} = 2,1$, Vergleich $\epsilon_r^{Luft} = 1$). Des Weiteren ist Teflon chemisch sehr reaktionsträge und temperaturbeständig, und somit eine gute Wahl als Gehäusematerial.

Abbildung 3.2 zeigt die verschiedenen DBDI-Modelle. Bei dem Modell A handelt es sich um eine offene Plasmajetkonstruktion, welche die Möglichkeit bietet, auch zwischen den Elektroden emissionspektroskopische Messungen durchzuführen und somit mehr über die chemischen und physikalischen Vorgänge herauszufinden. Die Elektroden bestehen aus Kupferplättchen mit einem Loch durch welches die Ka-

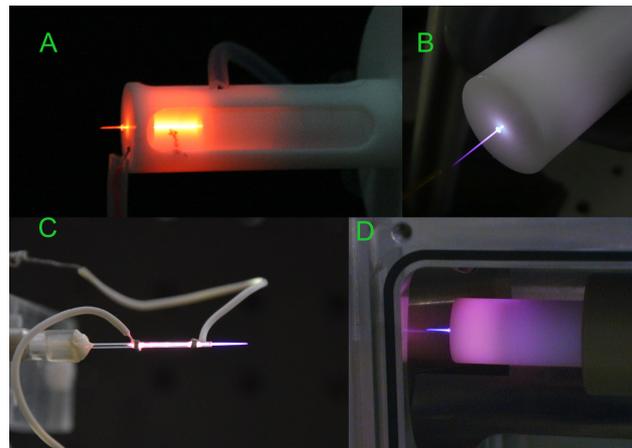


Abbildung 3.2: Verschiedene Plasmajets: A: offener Plasmajet mit kupfernen Ringelectroden für die Mappings im Betrieb mit Neon, B: geschlossener Plasmajet mit kupfernen Ringelectrode für MS-Messungen im Betrieb mit Argon, C: Kapillare mit gelöteten Elektroden im Betrieb mit Helium, D: Kapillare mit gelöteten Elektroden im geschlossenen Plasmajet für MS-Messungen im Betrieb mit Helium.

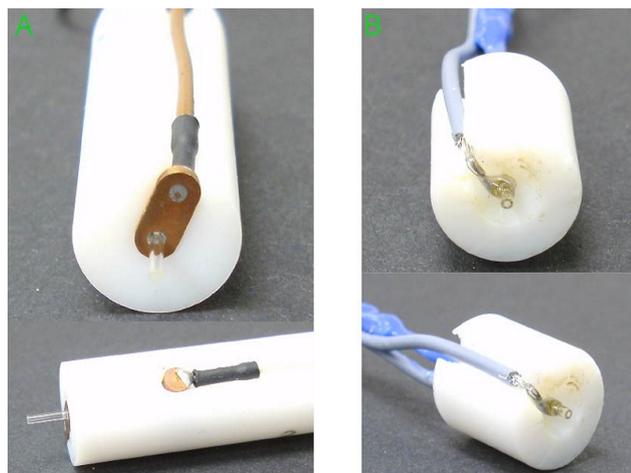


Abbildung 3.3: Verschiedene Plasmajets: A: Innenteil des geschlossenen Plasmajets mit kupfernen Ringelektrode für MS-Messungen B: Innenteil des geschlossenen Plasmajets mit der Kapillare mit gelöteten Elektroden für MS-Messungen.

pillare hindurchgeführt wird. Durch unterschiedlich dünne Teflonscheiben kann der Abstand zwischen den Elektroden variiert werden. Als Verbindung zwischen den Elektroden und dem Hochspannungsgenerator wird an die Kupferplättchen ein Silberdraht gelötet. In *Abbildung 3.2 A* ist der Plasmajet im Betrieb mit Neon zu sehen. Nicht zu erkennen ist auf diesem Bild der Gasanschluss auf die Glaskapillare über einen Plastikschauch mit passendem Durchmesser. Die Verbindung Schlauch-Kapillare wird mit einem Zweikomponenten-Klebstoff dicht miteinander verschlossen.

Bei dem Modell B handelt es sich um eine geschlossene DBDI-Konstruktion mit Argon als Arbeitsgas. Das Innenteil, mit denselben Elektroden wie schon bei Modell A verwendet, ist in *Abbildung 3.3 A* zu sehen. Hier wird das elektrische Feld noch besser abgeschirmt als bei Modell A und ist daher für den Einsatz als Ionisierungsquelle im Ionenmobilitätsspektrometer oder Massenspektrometer entwickelt worden. Das Innenteil wird in die Teflonhülle geschoben, ein Zwischenstück für die Gewährleistung eines Leck freien Gastransports aus Teflon eingesetzt und anschließend ein Endstück mit einem kommerziellen Swagelok-Gasanschluss fest zusammengeschraubt. Da sich Teflon unter Druck noch etwas komprimieren lässt, entsteht dort eine dichte Verbindung für den Gasfluss ohne zusätzliche Schläuche.

Bei den Modellen A und B (siehe *Abbildung 3.2*) besteht die Möglichkeit dass es unerwünschte Entladungen zwischen der Glaskapillare und der Elektrode gibt. Diese sind mit bloßem Auge nicht ersichtlich, machen sich jedoch im Betriebsverhalten der DBDI bemerkbar.

Abbildung 3.2 C zeigt die DBDI mit gelöteten Elektroden im Betrieb mit Helium. Zwei dünne Drähte werden verzwirbelt und als nächstes um die Glaskapillare gelö-

tet. Der Abstand zwischen den gelöteten Elektroden beträgt 1 cm. Durch das Lötten entsteht ein fester Kontakt zwischen Glas und Lötstelle, und unerwünschte Entladungen zwischen Glas und Elektrode werden verhindert. Um Überschläge zwischen den Elektroden zu verhindern wird eine dünne Teflonscheibe dazwischen geschoben. Die Kapillare wird mit einem Zweikomponenten-Klebstoff auf einer Halterung befestigt, die über eine XYZ-Verschiebe-Einheit justiert werden kann.

So "nackt" kann diese Konstruktion allerdings nicht vor dem MS oder IMS verwendet werden. Daher wird das Gehäuse von B verwendet. Jedoch wird ein neues Innenteil entwickelt, welches in *Abbildung 3.3* zu sehen ist. Die Glaskapillare wird durch dieses neue Innenteil hindurch geschoben und von beiden Seiten im Abstand 1 cm - Länge des Innenteils - werden die Elektroden festgelötet. Die Gaszufuhr wird wie bei dem Modell A angeschlossen, womit der Vorteil der Gasdichtheit übernommen wird.

Erste Messungen werden mit dem offenen Plasmajet A durchgeführt. Bei den folgenden Messungen werden die Modelle gewechselt.

3.2 Funktion der DBDI

Sobald ein Gasfluss durch die Kapillare strömt, kann an die Elektroden eine Wechselspannung angelegt werden um die Entladung zu zünden. Als Gase können Helium, Neon oder Argon verwendet werden. Die typischen Flussraten liegen zwischen 100 und 500 ml/min. Diese werden mit einem digitalen Strömungsregler (Analyt MTC 0-500 ml/min) eingestellt. Die DBDI arbeitet jedoch auch bei geringeren und höheren Flussraten. Beim Erreichen der notwendigen Zündspannung sind zwei verschiedene Entladungen zu erkennen. Zum einen leuchtet ein Plasma im Bereich zwischen den Elektroden. Zum anderen werden die reaktiven Teilchen durch den Gasfluss an den Elektroden vorbei nach draußen an die Umgebungsluft transportiert, und bilden dort einen sogenannten Plasmajet. Dieser kann eine Länge von bis zu 1,5 cm haben, was stark von der Gasflussrate abhängt. Der Plasmajet selbst ist ein kaltes Plasma (bei Raumtemperatur) und wird als Ionisationsquelle im MS und IMS verwendet. Für die primäre Zündung benötigt die DBDI, wie auch andere dielektrisch behinderte Entladungen, eine höhere Spannung, als zur Aufrechterhaltung der Entladung. Als Beispiel zündet eine mit einer Flussrate von 500 ml/min Helium betriebene DBDI schon bei einer Spannung von ca. $3,5 \text{ kV}_{\text{amp}}$ selbstständig, kann dann zur Aufrechterhaltung der Entladung auf bis zu ca. $2,5 \text{ kV}_{\text{amp}}$ herunter geregelt werden. Die dielektrischen Barrieren verhindern ein Rekombinieren der noch nach der Zündung im Plasmavolumen verbliebenen freien Ladungsträger, welche im direkt folgenden Plasmazyklus die Zündung der Entladung unterstützen [Kog03]. Dieser Effekt wurde von Massines et al. bei dielektrisch behinderten Entladungen [Mas03] beobachtet

und als Memory-Effekt bezeichnet. Eine Untersuchung des Memory-Effekts wurde von Meyer [Mey12] an Hand einer dielektrisch behinderten Mikrohohlkathode (DB-MHCD) erforscht.

3.3 Anwendungen dielektrisch behinderter Plasmajets

Im Jahre 1992 wurde der erste kalte Plasmajet von Koinuma et al. vorgestellt [Koi92]. Er besitzt als Kathode eine Nadel aus Wolfram oder rostfreiem Stahl (\emptyset : 1 mm;). Diese ist an einen RF-Generator mit 13,6 MHz angeschlossen. Die Anode besteht aus einem Stahlzylinder und ist geerdet. Zwischen Kathode und Anode befindet sich ein Zylinder aus Quarzglas (AD: 2,5 mm; ID: 2 mm; Länge: 14 mm). Hierdurch fließt auch das Plasmagas mit Flussraten von 70 ml/min. Dieser Typ von Plasmajet wurde in verschiedenen Verfahren der Materialbearbeitung eingesetzt, wie Ätzen von Silikon und Photoresist, Abscheideprozesse von SiO₂ und TiO₂, Behandlung von vulkanisiertem Gummi und der Produktion von Fullerenen.

Der von Koinuma entwickelte Plasmajet gehört zu den RF-betriebenen Plasmajets. Es wurden in den letzten 20 Jahren von unterschiedlichen Arbeitsgruppen weitere RF-Plasmajets entwickelt und Anwendungsgebiete vorgestellt. Diese beruhen allerdings größtenteils nicht auf dem Prinzip einer Barrierenentladung: Stoffels et al. entwickelten hier eine RF-betriebene Plasma-Nadel zu biomedizinischen Anwendungen [Sto06].

Der APPJ (Atmospheric Pressure PlasmaJet) findet zum Beispiel in der der Biomedizin zur Deaktivierung von Bakterien Anwendung. Er besteht aus zwei Koaxialen Elektroden. Bei hohen Gasflussraten, einer Frequenz von 13,56 MHz und ausreichend hohen Spannungen bildet sich zur Umgebungsluft hin ein Plasmajet aus [Sch98].

Basierend auf einem Mikrowellen-Plasma entwickelten Stonies et al. einen kleinen Plasmajet, betrieben bei 2,45 GHz und niedrigen Leistungen (unter 2 W). Am Ende einer Kapillare (als dielektrische Barriere), die durch eine koaxiale Leitung führt zündet bei Argon (70 ml/min) ein 4 mm langer Plasmajet. Dieser findet Anwendung, auch im Betrieb mit Helium, als Element spezifischer Detektor in der Gaschromatographie [Sto04].

Zhang et al. entwickelten 2006 einen Plasmajet bestehend aus einer Glasröhre mit einer Metallfolie als äußere Elektrode und einer inneren Elektrode aus Wolfram [Zha06]. Die innere Elektrode wird an die Hochspannung angeschlossen und die äußere Elektrode liegt auf Masse. Bei angelegten Spannungen von 1 - 15 kV bei

33 kHz, je nach Arbeitsgas (Helium, Argon und Stickstoff) und Gasflussrate bildet sich außerhalb der Kapillare ein bis zu 4,4 cm langer Jet. Diese Konstruktion wird auf Grund der niedrigen Temperaturen des Jets auch als LTP-Probe bezeichnet (Low Temperature Plasma). Sie findet in verschiedenen Arbeitsgruppen Anwendung [GR09], [And08a], [And08b], [Har08], unter anderem in der Gruppe um Hieftje als Ionisierungsquelle [Cha11a], [Cha11b].

Die Arbeitsgruppe um Rajasekaran entwickelte eine dielektrisch behinderte Plasmaquelle für biomedizinische Anwendungen. Sie besteht aus einer Kupferelektrode (8 mm), umhüllt mit einer Keramiksicht von 1 mm. Der menschliche Körper dient auf Grund seiner hohen Kapazität als Gegenelektrode. Bei angelegten 14 kV bei 300 Hz bildet sich zwischen diesen Elektroden eine Einzel-Filament-Entladung aus. Bei ihrer Charakterisierung stellte sich der Fluss von Photonen und Ozon als geeignet für die Dermatologie heraus [Raj09].

Laroussi und Lu entwickelten einen tragbaren Plasmajet, genannt "Plasma Pencil" [Lar05], [Lar06]. Dieser besteht aus zwei Ringelektroden aus Kupfer, die auf einer perforierten Aluminium (Al_2O_3) Scheibe befestigt sind. Dabei hat das Loch dieser Scheibe einen Durchmesser von 3 mm, während der äußere Scheibendurchmesser 2,5 cm beträgt. Bei 10 kV und 10 kHz mit Helium oder Argon betrieben, bildet sich ein kalter Plasmajet von bis zu 5 cm aus. Der Plasma Pencil kann zur Abtötung von Bakterien, zum Beispiel Escherichia Coli, verwendet werden.

Hayen et al. hat schon 2009 die hier vorgestellte DBD als Ionisierungsquelle für die Kopplung zwischen Flüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie verwendet [Hay09]. Dabei wurde die Ionisierungseffizienz der DBDI mit der konventionellen Elektrosprays-Ionisierung (ESI), der chemischen Ionisierung bei Atmosphärendruck (APCI) und der Photoionisierung bei Atmosphärendruck (APPI) im positiven Modus verglichen. Als Analyten wurden verschiedene polare, Aminosäuren und wasserlösliche Vitamine, und unpolare Komponenten, polyzyklische aromatische und funktionalisierte Kohlenwasserstoffe verwendet. Dabei wurde festgestellt, dass die DBDI als weiche Ionisierungsquelle arbeitet, mit geringer Fragmentierung ähnlich der APCI. Generell kann durch die DBDI ein breiteres Spektrum an Polaritäten als durch das ESI ionisiert werden. Weiterhin sind die meisten Detektionslimits gleich denen der APCI, oder auch besser.

Molina-Diaz et al. verwenden die am ISAS entwickelte DBD als Ionisierungsquelle bei der Massenspektrometrie [GL12], [GL13]. Sie untersuchten Analyten mit

verschiedenen physikochemischen Eigenschaften mittels simultaner Ionisierung. Verschiedene Spezies, darunter organische Schadstoffe, Pestizide, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe organische Chlorverbindungen, Medikamente, Hygieneprodukte und Suchtstoffe. Die verwendete Methode der Flüssigkeitschromatographie, in Kombination mit einer dielektrischen Barrieren Entladung für die Anwendung in der Massenspektrometrie (engl. LC/DBDI-MS), wird mit den konventionellen Methoden der Flüssigkeitschromatographie, gekoppelt mit der Massenspektrometrie (LC/MS), des ESIs und der APCI verglichen. Mit dem Polaritätswechselmodus des Massenspektrometers können in einer Messung gleichzeitig polare und unpolare Analyten detektiert werden. Dabei liefern ESI und APCI miteinander vergleichbare Ergebnisse. Die Ergebnisse der DBDI zeigen im Gesamten eine größere Sensitivität, als ESI und APCI.

Einen allgemeinen Überblick zu dielektrisch behinderten Plasmen in der Analytik gibt Meyer in einer wissenschaftlichen Abhandlung [Mey11].

Kapitel 4

4 Optische Plasmaspektroskopie zur Untersuchung der DBDI

Um Informationen über die Vorgänge und Reaktionen in der DBDI zu erhalten, wird das Plasma mittels optischer Emissionsspektroskopie untersucht.

Dieses Kapitel gibt zunächst einen Überblick über die spektroskopischen Grundlagen im Allgemeinen und geht dann speziell auf die optische Emissionsspektroskopie an der DBDI bei den Edelgasen Helium, Neon und Argon ein.

4.1 Grundlagen der Spektroskopie

Zunächst werden zwei Energieniveaus in einem Atom betrachtet, die sich um den Energiebetrag $h\nu$ unterscheiden:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (14)$$

Zwischen den Energieniveaus sind drei verschiedene Arten von Strahlungsübergängen möglich. Diese sind schematisch in *Abbildung 4.1* dargestellt: Im Falle der Absorption nimmt ein Elektron im niedrigeren energetischen Zustand E_1 ein Lichtquant $h\nu$ auf und erreicht den energetisch höheren Zustand E_2 .

Bei der spontanen Emission geht ein Elektron spontan, nach der für den Zustand typischen Lebensdauer, aus einem angeregten E_2 in einen tieferen Energiezustand E_1 über. Dabei wird ein Photon mit einer Energie abgestrahlt, das der Energiedifferenz der beiden beteiligten Zustände entspricht (siehe *Gleichung (14)*).

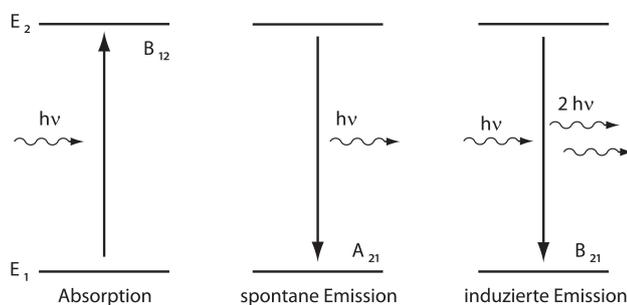


Abbildung 4.1: Strahlungsübergänge im Atom: Absorption, spontane und induzierte Emission.

Wenn ein Photon aus dem Strahlungsfeld eine Emission erzwingt, so spricht man von induzierter oder stimulierter Emission. Die Energie des eingestrahlteten Photons muss gleich der Energiedifferenz der beteiligten Zustände sein. Anschließend werden Photonen mit der identischen Energie emittiert. Die Funktionsweise des Lasers basiert zum Beispiel auf dem Prinzip der induzierten Emission.

Betrachtet man ein System mit N Atomen, so entspricht N_1 der Anzahl der Elektronen im niedrigen Zustand und N_2 der Anzahl der Elektronen im angeregten Zustand. Sie werden im Folgenden als Besetzungszahlen bezeichnet. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die Besetzungszahlen beider Zustände durch die Boltzmann-Verteilung bestimmt und die Übergangsraten der Übergänge von 1 nach 2 und 2 nach 1 sind gleich. Die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs ist durch die Einsteinkoeffizienten (B_{12} , A_{21} und B_{21}) gegeben. Sie sind wie folgt miteinander verknüpft:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{A_{21} + B_{21} \cdot u(\nu)}{B_{12} \cdot u(\nu)} = \frac{g_1}{g_2} e^{-\frac{E_1 - E_2}{k_B T}} \quad (15)$$

Der Einsteinkoeffizient A_{21} hängt über die Strahlungsdichte $\rho(\nu) = \frac{8\pi h c \nu^3}{\exp(hc\nu/kT) - 1}$ mit dem Einsteinkoeffizienten B_{21} zusammen:

$$A_{21} = 8\pi h c \nu^3 B_{21}. \quad (16)$$

Gleichung (16) zeigt, dass die spontane Emission im Vergleich zur induzierten Emission mit der dritten Potenz von ν ansteigt. Da Laser mit der induzierten Emission arbeiten, ist diese Gleichung essentiell für die Laserentwicklung.

Die relativen Linienintensitäten sind generell abhängig von der Art der Lichtquelle und verschiedenen Umgebungsparametern. Um die Linien des Emissionsspektrum zu identifizieren wird auf die Datenbank NIST und Literatur von R. W. B. Pearse und A. G. Gaydon zurückgegriffen [NCW11], [Pea50]. Die Linienintensitäten dieser Quellen beziehen sich auf verschiedene Publikationen und deren Experimente. Daher können die Werte nicht als absolut angenommen werden, sondern als richtungsweisend.

Ein Maß für die Linienintensität stellt die Oszillatorstärke f dar. Sie kann mit dem Einsteinkoeffizienten B_{21} verknüpft werden, indem über die gesamte Fläche der Absorptionskurve integriert wird. Das klassische Konzept der Oszillatorstärke ist die Zahl der klassischen Oszillatoren im Verhältnis zu der Zahl in einem realem Atom für einen bestimmten Übergang: $N = N_i f_i$. Dabei ist N die Teilchendichte der Atome im Anfangsniveau, N_i die Teilchendichte der klassischen Oszillatoren. Die

Oszillatorstärke ist dimensionslos und dem Einsteinkoeffizienten verknüpft:

$$f_{12} = \frac{g_1}{g_2} \frac{4\epsilon_0 m h}{e^2} \nu B_{21}. \quad (17)$$

N Atome absorbieren auf dem Übergang E_1 nach E_2 genauso stark wie $N_1 f_{12}$ klassische Oszillatoren.

Bei miniaturisierten Entladungen liegen sehr kleine Dimensionen im Bereich von 1 cm bis zu wenigen μm vor. Daher bietet die optische Emissionsspektroskopie eine sehr gute nicht invasive Möglichkeit ein derart erzeugtes Plasma zu untersuchen und zu charakterisieren. Das hier verwendete miniaturisierte Plasma sendet Kontinuumsstrahlung, Linienstrahlung und Molekülbanden aus. Die optische Emissionsspektroskopie gibt Auskunft über die Besetzung der angeregten Atomniveaus durch Plasmaprozesse, ebenso über die Linienprofile, die Linienstrahlung, die Kontinuumsstrahlung und über das Integral über die einzelnen Linien. Die Linienintensität ist das Produkt aus Bevölkerungsdichte und der spontanen Übergangswahrscheinlichkeit, bzw. dem Einsteinkoeffizienten A_{21} :

$$I = nA_{21} = \int_{\text{Linie}} I(\nu) d\nu \quad (18)$$

Die Emissionslinien zeigen sich im Spektrum nicht als Linien selber, sondern haben auf Grund der endlichen Spektrometerauflösung und verschiedenen physikalischen Gründen eine endliche Breite. Die physikalischen Verbreiterungsmechanismen sind die natürliche Linienbreite, die Dopplerverbreiterung, die Stoßverbreiterung und die Starkverbreiterung.

Die natürliche Linienbreite $\delta\nu$ ist durch die endliche Lebensdauer τ_i eines angeregten Zustands gegeben. Die Emissionslinie hat die Form eines Lorentzprofils.

$$\delta\nu = \frac{A_i}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau_i} = \frac{\Delta E_i}{h} \quad (19)$$

Die Dopplerverbreiterung ergibt sich dadurch, dass die Teilchen der Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung unterliegen. Sie hat die Form eines Gaußprofils. Dabei ist c die Lichtgeschwindigkeit, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und m die Atommasse.

$$\delta\nu = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{m}} \quad (20)$$

Meistens treten die Stoßverbreiterung und die Dopplerverbreiterung gemeinsam auf und man erhält kein Gaußprofil, sondern die Faltung aus einem Gauß- und einem Lorentzprofil, auch Voigtprofil genannt. Da die Teilchen auch untereinander wech-

selwirken, vor allem stoßen führt dies zu einer weiteren Verbreiterung der Linien. Im Falle von inelastischen Stößen ergibt sich nur eine Verbreiterung, bei elastischen Stößen auch eine Verschiebung der Linie.

In einem Plasma ist die Lebensdauer nicht nur durch die natürliche Linienbreite begrenzt, sondern auch durch die Wechselwirkung mit anderen Teilchen. Die Ionen und Elektronen verbreitern durch ihre eigenen Mikrofelder die Atomniveaus, was als Starkeffekt bezeichnet wird und woraus die Starkverbreiterung resultiert [Ash01], [Dem07].

4.2 Optische Emissionsspektroskopie an der DBDI

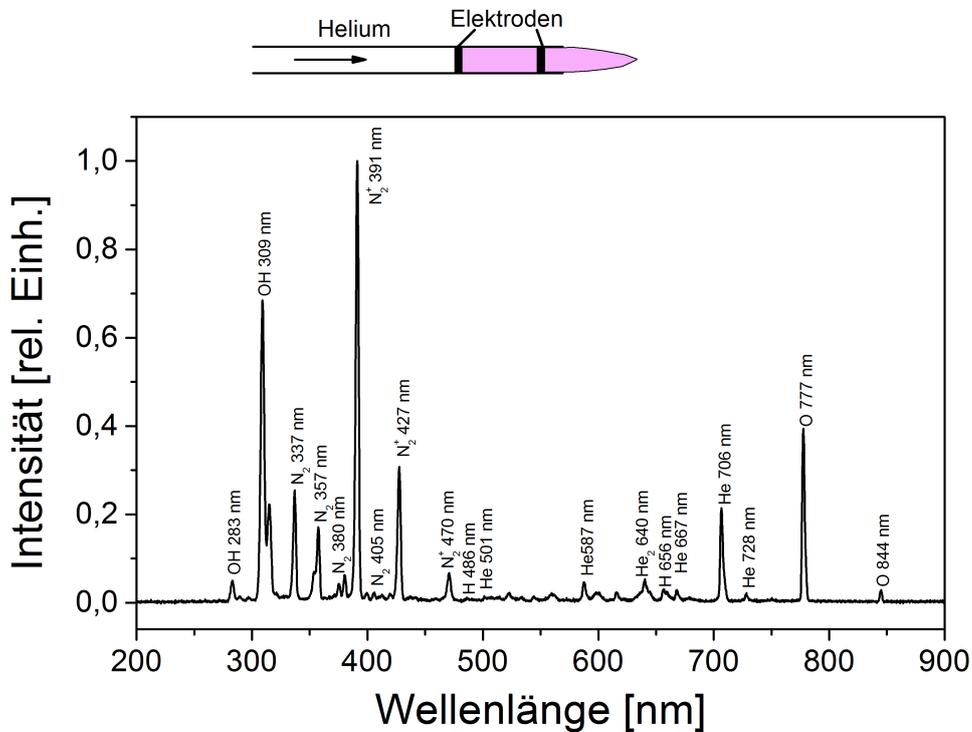


Abbildung 4.2: Typische Emissionsspektren einer DBDI betrieben mit Helium aufgenommen im Plasmajet nahe der vorderen HV-Elektrode.

Als Erstes fällt auf, dass die, mit verschiedenen Gasen betriebene, DBDI in unterschiedlichen Farben leuchtet. Durch optische Emissionsspektroskopie kann erklärt werden, warum dies so ist, denn die charakteristischen Linien im Emissionsspektrum geben darüber Auskunft. Das von der Entladung ausgesandte Licht wird über eine Faser in ein Spektrometer geleitet, und dort nach ihrer Energie, der Zeit und dem Ort aufgelöst. Diese Messungen erfolgen nicht invasiv und beeinflussen so zu keiner Zeit das Plasma selber.

Tabelle 5: Verwendete Gase der Firmen Messer und Air Liquide. Die Reinheit 5.0 entspricht $\geq 99,999\%$ des Gases und weniger als $0,001\%$ Verunreinigungen.

| Gas | Helium | Neon | Argon | Stickstoff |
|------------------------|--------|-------|-------|----------------|
| Symbol | He | Ne | Ar | N ₂ |
| Reinheit | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| Verunreinigung ppmv | | | | |
| H ₂ O | < 3 | < 1 | < 3 | < 3 |
| O ₂ | < 1 | < 1 | < 2 | < 2 |
| N ₂ | < 4 | < 2 | < 5 | |
| CH ₄ | < 0,2 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| CO + CO ₂ | | < 0,5 | < 0,1 | |
| He | | < 6 | | |

In dieser Arbeit werden hauptsächlich Helium, Neon, Argon und diverse Mischungen verwendet. Daher wird in den nächsten Abschnitten auf diese Edelgase und deren Emissionsspektren eingegangen.

Die *Tabelle 5* zeigt die verwendeten Gase mit ihrer Reinheit und den jeweiligen Verunreinigungen.

In den *Abbildungen 4.2, 4.4 und 4.7* sind typische Emissionsspektren der DBDI betrieben mit den verschiedenen Gasen Helium, Neon und Argon zu sehen. Man kann schon mit bloßem Auge an Hand der Farbe die mit den verschiedenen Gasen betriebenen DBDI unterscheiden (siehe *Abbildung 3.2*). Bei Helium leuchtet sie pink, bei Neon grell-orange und bei Argon hell-violett/fliederfarben. Die Intensitäten werden alle auf die größte Emissionslinie normiert.

Generell könnte man erwarten, dass das Emissionsspektrum einer, mit einem *reinen* Edelgas betriebenen, DBDI nur die Linien des jeweiligen Edelgases aufweist. Dies ist jedoch nicht der Fall. Da die DBDI bei Atmosphärendruck, also an der Umgebungsluft, betrieben wird, sind auch deren Bestandteile, wie Stickstoff und Sauerstoff im Spektrum zu erkennen. Die Umgebungsluft ist nicht trocken, sondern enthält immer einen gewissen Anteil Luftfeuchtigkeit. Ein Reaktionsprodukt von Wasserdampf ist OH, welches auch in den Emissionsspektren nachgewiesen werden kann.

Bei allen drei Edelgasen sind die Linien 283 nm und 309 nm der OH-Molekülbande, ebenso wie das Sauerstoff-Multiplett bei 777 nm und die Sauerstofflinie bei 844 nm in den Emissionsspektren zu sehen. Das verwendete Spektrometer (Ocean Optics USB2000 200 - 850 nm) kann die Molekülbanden nicht weiter auflösen und zeigt daher für OH eine sehr breite Linie mit der maximalen Intensität bei 309 nm an. Weiterhin ist das 2. positive System des Stickstoffs N₂ in allen Spektren vertreten. Das 1. negative System des Stickstoffs N₂⁺ ist sehr deutlich bei Helium, schwach bei

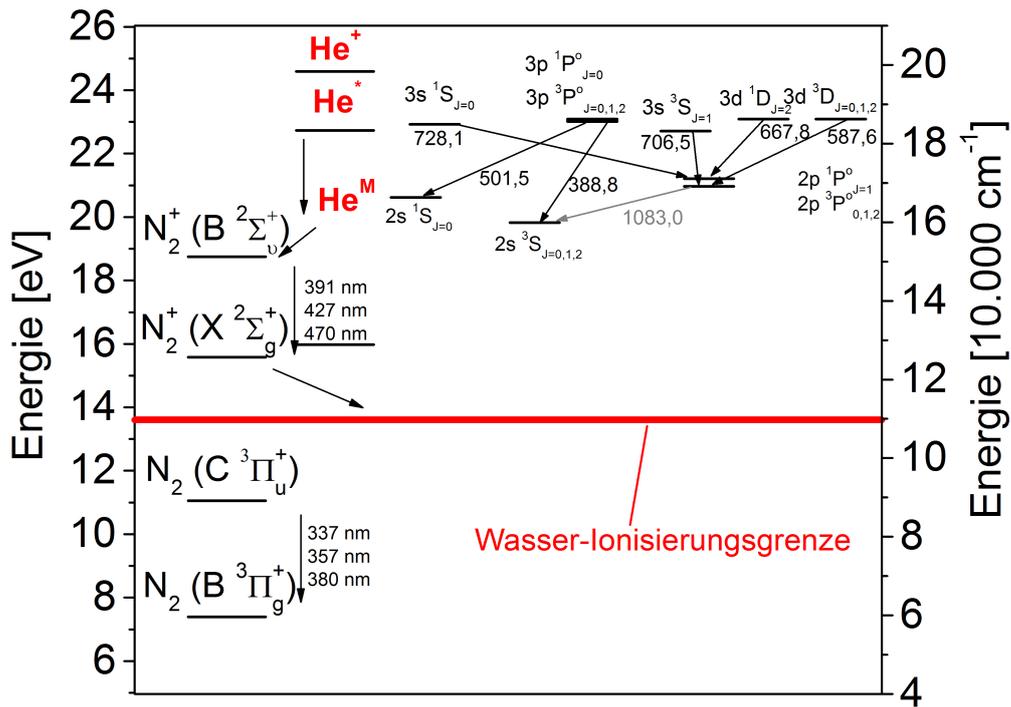


Abbildung 4.3: Termschemata des Heliumatoms und reduziertes Termschema von N_2^+ und N_2 . Der Grundzustand liegt bei 0 eV, die Ionisierungsenergie von Helium beträgt 24,6 eV. Die Energieniveaus der Helium-Singulett Zustände sind in spektroskopischer Notation mit den Hauptquantenzahlen n und den Bahndrehimpulszahlen $L = S, P, D$, aufgetragen. Der Zustand $2s^1S_{J=0}$ ist metastabil [NCW11], [Pea50].

Neon und gar nicht bei Argon zu beobachten [Pea50].

Im Falle von Helium sind die Atomlinien des Gases kleiner als die Emissionslinien des Stickstoffs.

Die verschiedenen Energieniveaus der einzelnen Gase werden in Termschemata (siehe *Abbildungen* 4.3, 4.5 und 4.8) dargestellt. Hier werden die mit A^* bezeichneten Zustände eines Atoms A als angeregter Zustand, die mit A^+ als ionisierter Zustand und die mit A^M als metastabilen Zustand bezeichnet [Ash01].

Abbildung 4.3 zeigt das Termschema für Helium mit einem vereinfachten Termschema für Stickstoff N_2 (zweites positives System) und N_2^+ (erstes negatives System). Es veranschaulicht die komplexen Strukturen der Energieniveaus. Im Grundzustand von Helium bei 0 eV befindet sich ein Elektron auf dem 1 s Niveau. Die Ionisierungsenergie für dieses Elektron beträgt 24,6 eV. In einem höheren Zustand kann ein Elektron einen anti-parallelen Spin haben (Singulett $S=0$ entspricht Parahelium) oder einen Spin parallel zum Elektron im Grundzustand (Triplet $S=1$ entspricht Orthohelium). Die Energieniveaus des Orthoheliums sind niedriger als die des Paraheliums. Im Gegensatz dazu sind die Elementlinien von Neon und Argon zwei bis dreimal größer als die Linien von N_2 , N_2^+ und OH.

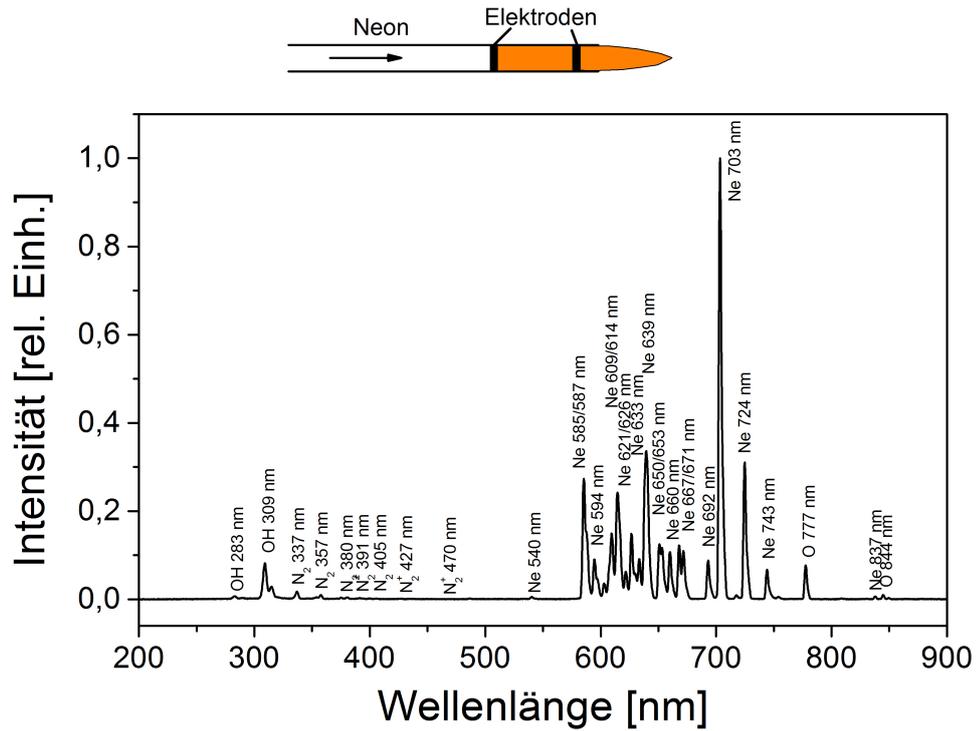


Abbildung 4.4: Typisches Emissionsspektrum einer DBDI betrieben mit Neon, aufgenommen im Plasmajet nahe der vorderen HV-Elektrode.

Die Ionisierungsenergien für die verschiedenen Gase sind in *Kapitel 2* in *Tabelle 4* dargestellt.

Im Unterschied zu Helium ist im Emissionsspektrum von Neon eine Vielzahl von Neon-Linien zu sehen. Die Emission der Neon-Linien ist drei bis zehnmal größer als die der Linien von OH, N₂ und N₂⁺. Die Energieübergänge der Ne-DBDI sind in einem Termschema, *Abbildung 4.5* dargestellt. Der Zustand von Neon bei 1s₅ ist metastabil, der 1s₂ quasi-metastabil, bei Energien von 16,6 bis 16,9 eV. Bei genauere Betrachtung der Stickstofflinien (siehe *Abbildung 4.6*) kann in einer Ne-DBDI auch N₂⁺ nachgewiesen werden. Hier sind die Hauptlinien von N₂⁺ bei 391,4 nm und 427,8 nm und die in der Nähe befindlichen Nebenlinien von N₂ zu erkennen. Die N₂⁺-Linien können klar von den N₂-Linien abgegrenzt werden und somit N₂⁺ in einer Ne-DBDI nachgewiesen werden. Die angeregten 2p₁ bis 2p₁₀ Neon-Zustände liegen bei Energien von 18,33 bis 18,96 eV. Das angeregte 2p₁₀-Niveau (18,96 eV) liegt höher und die Niveaus von 2p₂ bis 2p₅ im Bereich von 18,69 bis 18,72 eV liegen nur knapp unter dem Niveaus der N₂⁺-Moleküle bei 18,73 eV. Somit kann N₂⁺ über Stöße mit den Atomen dieser Niveaus angeregt werden und ist daher auch im Emissionsspektrum zu sehen.

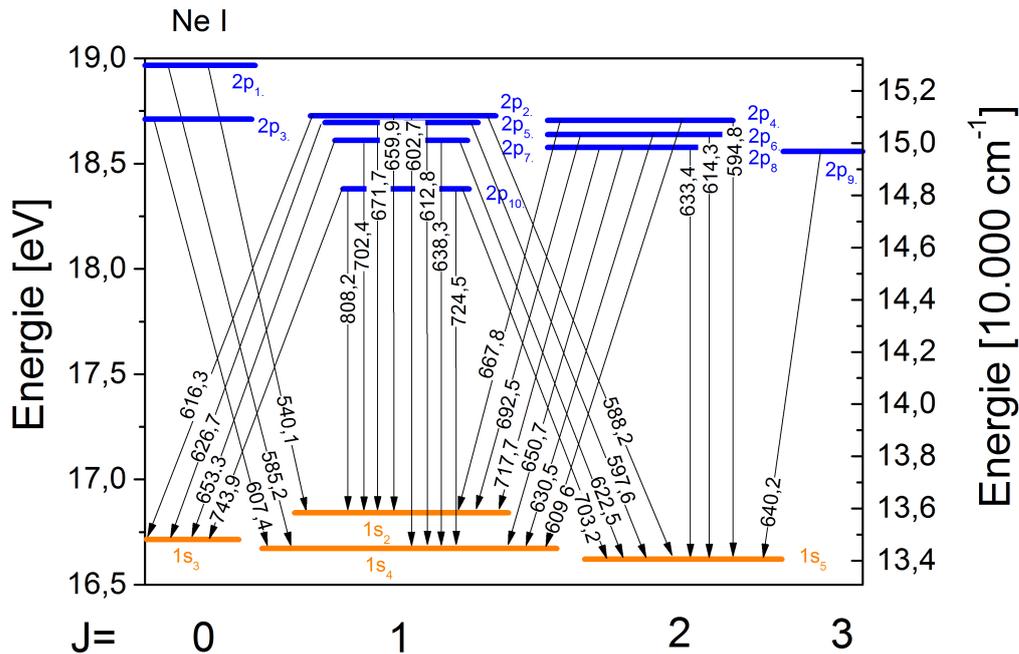


Abbildung 4.5: Termschemata des Neonatoms: Der Zustand von Neon bei $1s_5$ ist metastabil, der $1s_2$ quasi-metastabil, bei Energien von 16,6 bis 16,9 eV. Die angeregten Zustände $2p_1$ bis $2p_{10}$ liegen bei Energien von 18,38 bis 18,96 eV. [NCW11], [Pea50].

Das Emissionsspektrum der Ar-DBDI hat nicht ganz so viele sichtbare Edelgas-Linien, wie bei Neon, aber deutlich mehr als bei Helium. Diese sind teilweise doppelt so hoch wie die Linien von OH und N_2 . N_2^+ ist in einer Ar-DBDI nicht zu sehen. In *Abbildung 4.8* sind die Übergänge des Argon Atoms dargestellt. Die Ar^M -Zustände liegen bei Energien von 11,54 und 11,75 eV. Alle Ar^M -Zustände liegen unter den Niveaus der N_2^+ -Moleküle (18,73 eV), so dass die N_2^+ nicht angeregt werden können, allerdings aber die tiefer liegenden Niveaus der N_2 -Moleküle (11,05 eV).

Betrachtet man das Termschema (siehe *Abbildung 4.9*) mit allen Edelgasen, Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und OH, sind die Energieunterschiede, vor allem im Bezug auf Neon, Argon und Stickstoff gut ersichtlich. Die metastabilen, angeregten und ionisierten Niveaus der Atome und Moleküle sind schematisch zu jeweils einem Niveau zusammengefasst. Die Wasser-Ionisierungsgrenze liegt bei 12,5 eV und ist wichtig für die Erklärung der Ionisierungsmechanismen (siehe *Kapitel 5* und *6*) [Ash01], [Dem07].

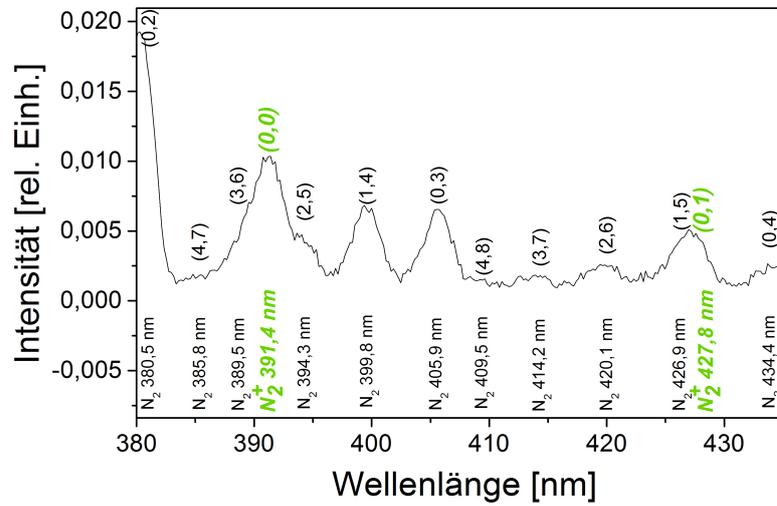


Abbildung 4.6: Detailliertes Spektrum in Neon 5.0 gemessen als Nachweis für N₂⁺ [Pea50].

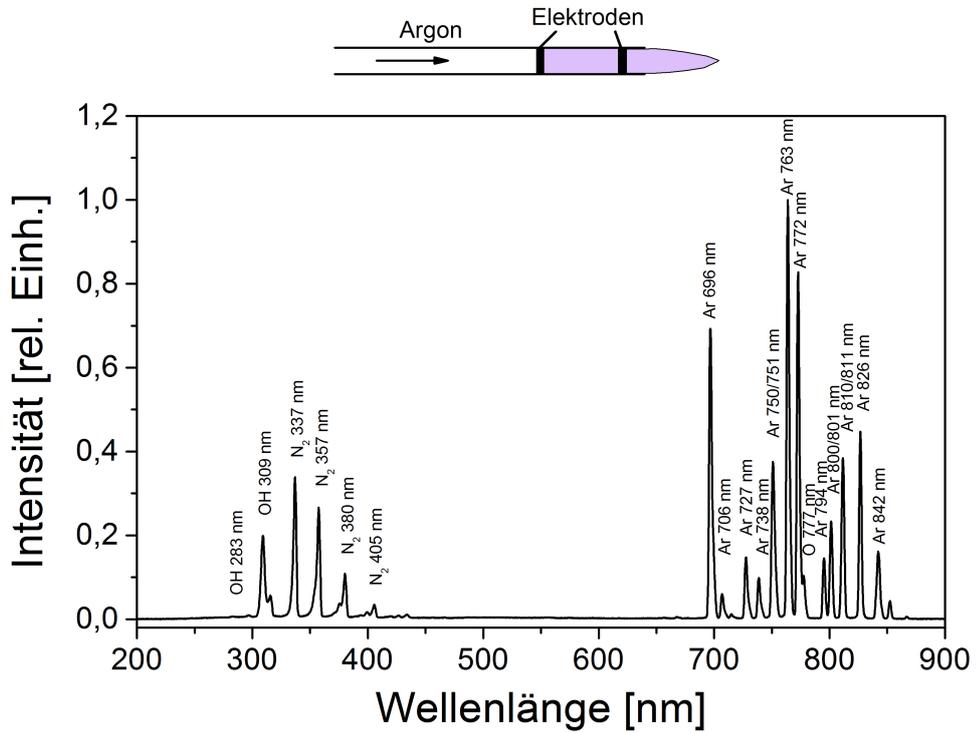


Abbildung 4.7: Typische Emissionsspektren einer DBDI betrieben mit Argon, aufgenommen im Plasmajet nahe der vorderen HV-Elektrode.

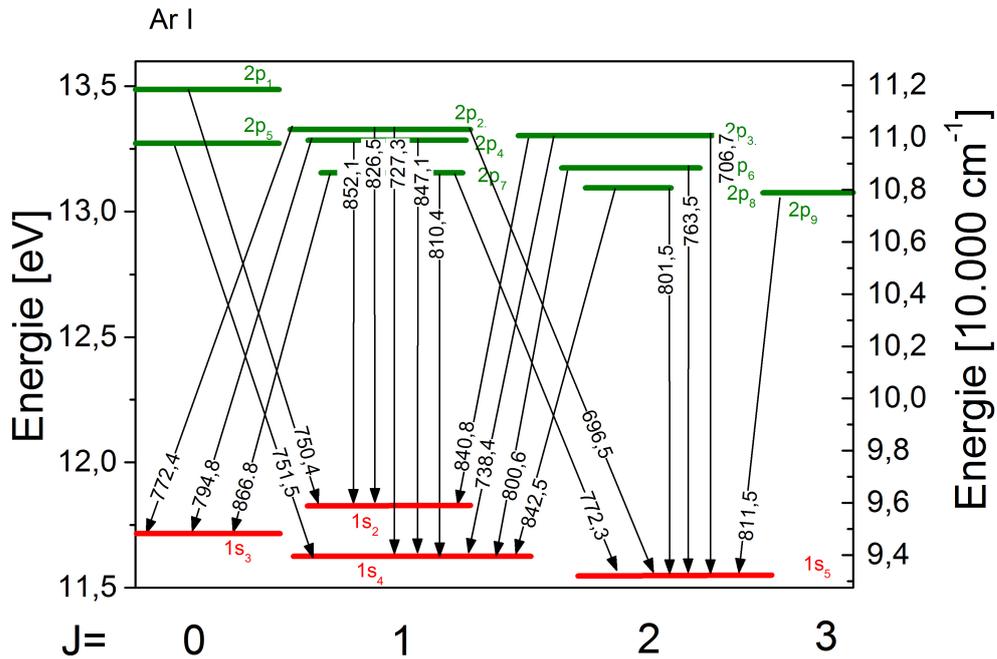


Abbildung 4.8: Termschemata des Argonatoms: Die Metastabilen Argon-Niveaus $1s_2$ und $1s_5$ liegen bei 11,54 und 11,75 eV. [NCW11], [Pea50].

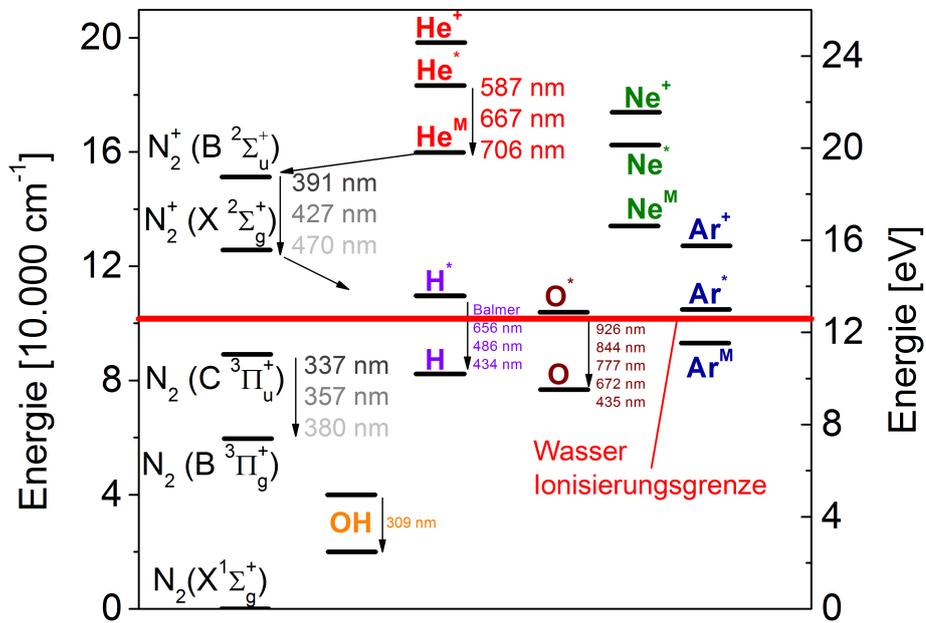


Abbildung 4.9: Reduziertes Termschema der meisten beteiligten Teilchen: Helium, Neon, Argon, N_2^+ , N_2 , H, O, und OH und der Ionisierungsgrenze von Wasser bei 12,5 eV [NCW11], [Pea50].

Kapitel 5

5 Betriebsverhalten der DBDI

Bei der DBDI sind für das Betriebsverhalten sowohl die Prozesse zwischen den Elektroden als auch diejenigen im Plasmajet selber entscheidend. Da bei der Verwendung der DBDI als Ionisierungsquelle die Vorgänge im Plasmajet wichtiger sind, werden räumlich aufgelöste optische Messungen in zwei Dimensionen entlang des Jets durchgeführt. Die Ergebnisse wurden schon teilweise veröffentlicht und werden in *Kapitel 5.1* dargestellt [OC11] .

Da die Charakterisierung der DBDI ein sich stetig entwickelnder Prozess ist, werden zum Betrieb der DBDI unterschiedliche Hochspannungsgeneratoren verwendet. Die dabei herausgefunden neuen Beobachtungen werden in *Kapitel 5.2* präsentiert.

Zur weiteren Charakterisierung werden optische und elektrische Messungen durchgeführt, bei denen zum einen die reinen Gase, Helium und Argon, mit N_2 , zum anderen Argon mit NH_3 gemischt werden (*Kapitel 5.3*) .

5.1 Räumlich aufgelöste spektroskopischen Messungen an der DBDI

An der schon in *Kapitel 3* vorgestellten Ionisierungsquelle, DBDI, werden räumlich aufgelöste spektroskopischen Messungen durchgeführt, um diese genauer zu charakterisieren.

Abbildung 5.1 stellt zwei Ansichten des Versuchsaufbaus zur Durchführung der räumlichen Intensitätsverteilung dar, die Aufsicht A und die Frontalansicht B. In der Aufsicht sind eine Linse ($f= 10\text{ mm}$) und der Eingang zur optischen Faser (Ocean Optics 600-SR) zu sehen. Die Frontalsicht stellt den Querschnitt des Aufbaus dar. Die optische Faser kann durch Mikrometer-Verschiebetische in X- und in Z-Richtung entlang des Plasmajets bewegt werden. Die optische Faser wird auf eine Länge von 1 m geteilt und hat daher ein offenes nicht metallisches Ende, welches für diese Messungen unerlässlich ist. Das andere Ende mit einem konventionellen Metallanschluss wird mit dem Emissionsspektrometer (Ocean Optics USB4000 346 - 1041 nm) verbunden. Ist auch das offene Ende metallisch, so gibt es Überschlüge zwischen dem Plasmajet und der Faser, welche die Messung störend beeinflussen und gegebenenfalls auch die Elektronik - Spektrometer zum Computer- beschädigen können.

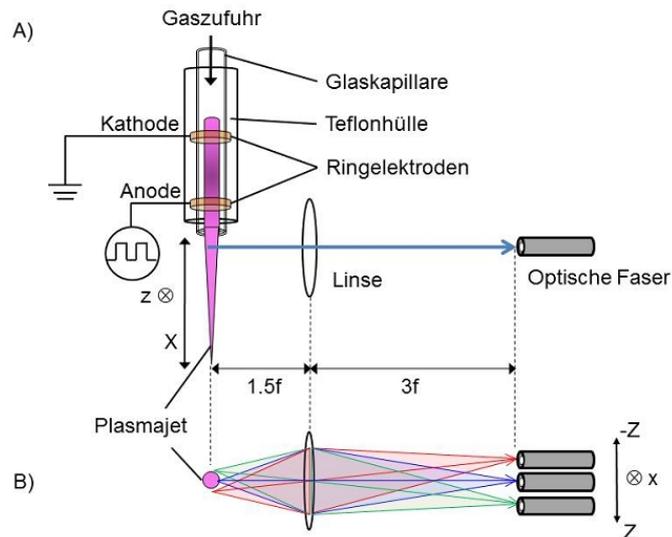


Abbildung 5.1: Experimenteller Aufbau der räumlich aufgelösten Messungen (Mapping). A stellt die Aufsicht auf den Messaufbau dar, B die Frontalansicht mit der in X- und Z-Richtung verschiebbaren optischen Faser [OC11].

Das Teflongehäuse mit der innen liegenden Glaskapillare und die optische Faser sind auf einem Verschiebetisch befestigt, um Bewegungen in allen drei Dimensionen zu ermöglichen. Sie werden mit einem He-Ne-Laser justiert, damit sie sich auf derselben optischen Achse befinden. Der Abstand zwischen Linse und Plasmajet und zwischen Linse und der optischen Faser hat ein Objekt zu Bild Verhältnis von 1:2. Da die Apertur der Faser eine Größe von 0,5 mm besitzt, wird nur das Licht von einer dünnen Säule entlang der optischen Achse des untersuchten Plasmajets detektiert.

Von elektronischer Seite aus betrachtet, wird die DBDI mit einem HV-Generator betrieben mit gleicher Spannung und Frequenz für alle drei Gase von $5 \text{ kV}_{\text{amp}}$ bei 20 kHz. Die Spannung wird mit einem Hochspannungstastkopf gemessen und auf einem Oszilloskop (HAMEG HM 205) überwacht.

Das Mapping wird durchgeführt, indem die optische Faser entlang der X-Achse in 1 mm Schritten bewegt wird. Für jede X-Position wird dann die optische Faser entlang der vertikalen Z-Achse in 0,1 mm Schritten auf der optischen Achse verschoben und Emissionsspektren über ein handliches Spektrometer aufgenommen. Als Gase werden Helium 5.0, Neon 5.0 und Argon 5.0 verwendet. Wie schon in früheren Messungen festgestellt, ist die Länge des Plasmajets vom Arbeitsgas und dem Gasfluss abhängig. Bei den Messungen hier wird der Plasmajet über eine Länge

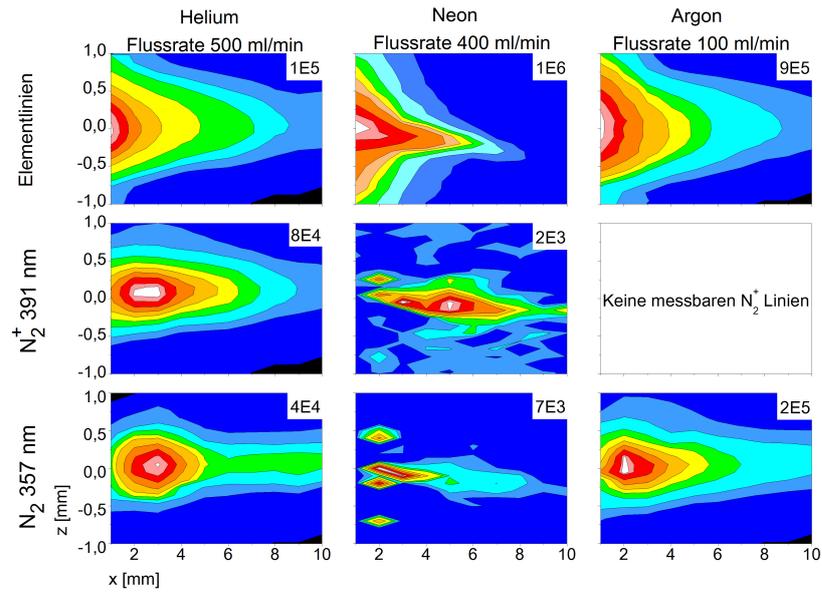


Abbildung 5.2: Mapping für die mit Helium, Neon und Argon betriebene DBDI (von links nach rechts). Der weiße Bereich markiert den Ort mit der größten Intensität, welche in Zahlen jeweils oben rechts zusätzlich zur Veranschaulichung steht. In der oberen Reihe ist das Mapping für eine Elementlinie, in der mittleren Reihe das Mapping für N_2^+ und in der unteren Reihe das Mapping für N_2 zu sehen.

(X-Achse) von 1 cm abgefahren. Um die gleiche Länge (1 cm) des Plasmajets zu erreichen, ergeben sich daher für die verschiedenen Gase folgende Flussraten: Helium $\simeq 500$ ml/min, Neon $\simeq 400$ ml/min und Argon $\simeq 100$ ml/min.

Die Ergebnisse sind in *Abbildung 5.2* zu sehen. Die stärkste spektrale Intensität ist gekennzeichnet durch die weißen Flächen. Die Zahlen geben die maximale Intensität der jeweiligen Emissionslinie an.

Es ist zu sehen, dass es klare Auffälligkeiten in der räumlichen Intensitätsverteilung bei den untersuchten Spezies gibt. In den senkrechten Spalten sind die einzelnen Messungen für die jeweiligen Gase dargestellt. In der ersten Zeile ist die räumliche-spektrale Verteilung für eine ausgesuchte Linie des jeweiligen Elements des Arbeitsgases zu sehen, He 706 nm, Ne 640 nm und Ar 811 nm. Die zweite Zeile zeigt die Verteilung der stärksten Linie der N_2^+ -Bande bei 391 nm, die dritte Zeile die Verteilung der N_2 -Linie bei 357 nm. Die intensivste Linie der N_2 -Bande bei 337 nm kann nicht detektiert werden, da die untere Grenze des verwendeten Spektrometers bei 346 nm endet.

Die Intensität der 706 nm Helium-Linie hat ein Maximum am Ausgang der Glaskapillare. Hier sind die Intensitäten für die Linien von N_2^+ und N_2 sehr schwach. Mit zunehmenden X-Positionen erscheint zuerst ein Maximum der N_2^+ -Linie (391 nm) ca. 2 mm von der Öffnung entfernt. Bei einer Distanz von 3 mm hat die N_2 -Linie

(357 nm) ein Maximum.

Olenici et al. konnten zeigen, dass mit höheren Flussraten das Bild generell vergleichbar bleibt. Sie haben dafür räumlich aufgelöste spektrale Messungen an einem mit Helium betriebene Plasmajet bei zwei verschiedenen Flussraten von 500 ml/min und 1000 ml/min durchgeführt. Nur die Maxima für N_2^+ und N_2 entfernen sich weiter vom Auslass der Kapillare [OC11].

Im Falle von Neon und Argon ist das Maximum der jeweiligen Elementlinie ebenso wie bei Helium nahe der Kapillaröffnung. Im Betrieb des Plasmajets mit Argon können keine N_2^+ Linien, sondern nur die N_2 -Linien nachgewiesen werden.

Die Intensitäten von N_2^+ und N_2 sind bei Neon um zwei bis drei Größenordnungen geringer als das Emissionsmaximum der Elementlinie, aber vorhanden, wie auch in *Abbildung 4.4* zu sehen.

Mögliche Anregungsprozesse

Bei den räumlich aufgelösten Messungen werden verschiedene Elementlinien betrachtet. Diese sind in *Tabelle 6* zu finden. Alle Elementlinien weisen, wenn man von der unterschiedlichen maximalen Intensität absieht, die gleiche spektrale Verteilung auf. Exemplarisch ist aber nur eine Elementlinie in *Abbildung 5.2* dargestellt. Im vorherigen *Kapitel 4* wurden die Termschemata von Helium, Neon und Argon dargestellt. Die Heliumlinien gehören zum Übergang vom höchsten angeregten zum resonanten $2p^1P^o$ Niveau oder zu den niedriger liegenden $2p^3P^o$ und $2p^1S$ Niveaus. Letzterer ist einer von zwei metastabilen Niveaus. Für die Heliumlinie bei 706 nm ergibt sich der Übergang von $2s^3S_1$ zu $2p^3P^o$ mit Energien von 22,72 eV und respektive 20,96 eV. Für Argon und Neon werden die Energieniveaus im weiteren Verlauf in der Paschen-Notation dargestellt [NCW11].

Die auftretenden Neon-Linien in der DBDI liegen im Bereich von 580 - 800 nm und gehören zum Übergang von $2p_{1-10}$ zu $2s_{2-5}$ mit Energien von 18,33 eV bis 18,96 eV und respektive 16,62 eV bis 16,85 eV [OC11]. Wie schon in *Abbildung 4.7* zu sehen, zeigen sich im Emissionsspektrum für einen mit Argon betriebenen Plasmajet starke Linien im Bereich von 700 - 950 nm. Diese Linien gehören zu den Übergängen der $2p_{1-10}$ Niveaus, mit Energien zwischen 12,09 eV und 13,48 eV, auf die metastabilen $2s_{2-4}$ Niveaus und auf das resonante $2s_5$ Niveau.

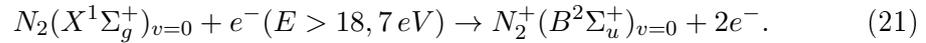
Die Anregung der höher liegenden Niveaus der Edelgasatome findet statt, weil die Elektronen, die im Bereich zwischen den Elektroden beschleunigt werden, mit den Edelgasatomen zusammenstoßen und diese anregen. Die Kollisionsrate zwischen den Elektronen und den Gasatomen steigt an und erhöht die Dichte der reaktiven Teilchen. Der Grund dafür ist der sogenannte Hohlkathoden-Effekt der durch die radiale

Tabelle 6: Einige ausgewählte und teilweise dargestellte Elementlinien von Helium, Neon und Argon in tabellarischer Form [NCW11].

| Heliumlinien [nm] | Neonlinien [nm] | Argonlinien [nm] |
|-------------------|-----------------|------------------|
| 501,5678 | 585,2487 | 696,5431 |
| 587,5621 | 614,3062 | 706,7218 |
| 667,8151 | 640,2248 | 750,3869 |
| 706,5190 | 659,8952 | 763,5106 |
| 728,1349 | 692,9467 | 772,3761 |
| | 703,2412 | 801,4786 |
| | 724,5166 | 811,5311 |
| | 743,8898 | |

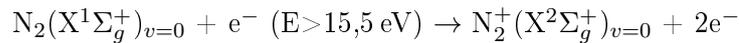
Symmetrie hervorgerufen wird [Sch97].

Im folgenden werden die Anregungswege näher erläutert. Der zweit höchste Bandenkopf der N₂- Bande bei 357 nm gehört zum Übergang N₂(C ³Π_u⁺) → N₂(B ³Π_g⁺) [Qay05]. Das N₂(C ³Π_u⁺) Niveau kann auf verschiedene Weise bevölkert werden. Zum einen geschieht dies durch die direkte Elektronenstoßanregung des N₂- Grundzustands:

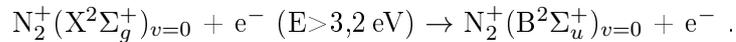


In diesem Falle ist die Bevölkerrungsrate proportional zur N₂-Grundzustandsdichte und der Dichte der schnellen Elektronen.

Zum anderen kann der Zustand N₂(C ³Π_u⁺) durch Elektronenrekombination der N₂⁺(X²Σ_g⁺)_{v=0} gefolgt von deren Zerfall bevölkert werden. Dies ist ein zweistufiger Prozess der Elektronenstoßionisierung:



gefolgt von



In der kurzen Zeit in der die Entladung brennt (2 μs), also wenn die Dichte der schnellen Elektronen in der Kapillare hoch ist, finden diese beiden Prozesse statt. In der Zeit zwischen zwei Entladungsprozessen (48 μs) gibt es kaum schnelle Elektronen [Xio09]. Zeitlich hoch aufgelöste Messungen können jedoch zeigen, dass in einer mit He betriebenen Entladung in eben dieser “dunklen“ Periode angeregte N₂⁺ vorhanden sind.

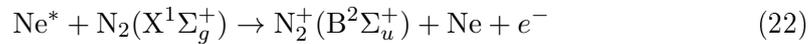
In *Abbildung 5.2* ist zu erkennen, dass die Intensität der N₂⁺ Linie bei 391 nm mit zunehmendem Abstand zur der Kapillaröffnung geringer wird. Grundsätzlich ist

dieser Zerfall viel langsamer als der natürliche Zerfall durch Strahlung. Die Bevölkerung des N_2^+ Niveaus ist direkt mit der Bevölkerung des Niveaus der metastabilen Heliumatome gekoppelt. Diese werden in den kurzen Zeitpulsen gebildet und ihre effektive Lebensdauer wird in der darauffolgenden Zeit durch Stöße mit anderen Teilchen bestimmt.

Nahe der Hochspannungselektrode sind die Emissionsintensitäten der Helium-Linien am größten. Mit zunehmender Entfernung von der HV-Elektrode hin zur Kapillaröffnung bis weiter an die Umgebungsluft nimmt ihre Intensität stark ab. Zum einen werden auf Grund des kleiner werdenden elektrischen Feldes weniger Heliumatome angeregt und zum anderen wird durch Stöße der Heliumatome, wie auch der Helium-Metastabilen, mit vor allem dem Stickstoff der Umgebungsluft, ihre effektive Lebensdauer reduziert und die Emission nimmt ab.

Der Abregungsprozess in der He-DBDI geschieht über Penning Ionisierung der N_2^+ und wird in *Kapitel 4* und *6* ausführlich diskutiert.

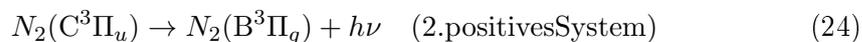
Die Prozesse der Ne-DBDI ähneln der He-DBDI. Die Niveaus der Neon- Metastabilen liegen bei 16,62 und 16,67 eV, also um 4 eV niedriger als die Niveaus der Helium-Metastabilen, bei 19,82 eV und 20,61 eV. Die angeregten Neon-Zustände, $2p_1$ bis $2p_{10}$, liegen bei Energien von 18,33 bis 18,96 eV.



Die angeregten Neon-Niveaus, $2p_{10}$ (18,96 eV) und $2p_5$ bis $2p_2$ (18,2 bis 18,69 eV) liegen in der unmittelbaren Nähe der Niveaus der N_2^+ -Moleküle bei 18,73 eV. Somit kann N_2^+ über Stöße mit den Atomen dieser Niveaus angeregt werden und ist daher auch im Emissionsspektrum zu sehen. Da allerdings die Anregungswahrscheinlichkeit zu größeren Energien hin kleiner wird ist ein Grund für die geringen Intensitäten des ersten negativen Stickstoffsystems bei einer Ne-DBDI. Die im Gegensatz dazu großen Intensitäten des zweiten positiven Stickstoffsystems können durch Anreicherungsreaktionen oder durch Elektronenstoß von N_2 im Grundzustand mit N_2 -Metastabilen im A und B- Niveau hervorgerufen werden:



Die $N_2(C^3\Pi_u)$ besitzen eine natürliche Lebensdauer von 37 ns und emittieren die Strahlung des zweiten positiven Stickstoff-Systems:



Weiterhin können Stöße zwischen den $N_2(C^3\Pi_u)$ und anderen Teilchen geschehen, wodurch ihre Lebensdauer weiter gesenkt wird [Mar06].

Die N_2^+ können in einer Argon-DBDI nicht angeregt werden, da der Energieunterschied der Niveaus zu groß und damit die Übergangswahrscheinlichkeit verschwindend gering wird.

Man kann für Argon ein Penning-Modellsystem nachbauen. Gibt man zu Argon Ammoniak NH_3 hinzu, so nimmt Ammoniak den Platz von N_2^+ in einer He-DBDI ein und es finden Penning-Stöße zwischen Ammoniak und Argon statt. Auf diese Prozesse wird in *Kapitel 5.3* und *6.3* näher eingegangen und ihre Bedeutung für die DBDI als Ionierungsquelle erläutert.

5.2 Strom- und Spannungsmessungen mit verschiedenen Generatoren an der DBDI

Um eine dielektrisch behinderte Entladung bei Atmosphärendruck zu zünden, wird ein Generator benötigt der eine Wechselspannung mit ausreichend hoher Ausgangsspannung liefert. Die Messung der Spannung erfolgt auf der Seite der Hochspannungselektrode (vordere Elektrode) über einen Hochspannungstastkopf (Tektronix P 6015) mit einer 1000-fachen Abschwächung und die Strommessung auf der Seite der Masselektrode mit einem Tastkopf (Tek P6139A voltage probe) über einen Widerstand von 100Ω . Die Signale werden auf einem Oszilloskop (Tektronix TDS3014C) dargestellt.

In der elektronischen Werkstatt des ISAS wurde ein solcher Generator, im folgenden als PHV 1 (**peak high voltage**) bezeichnet, als Prototyp hergestellt. Diesem folg-

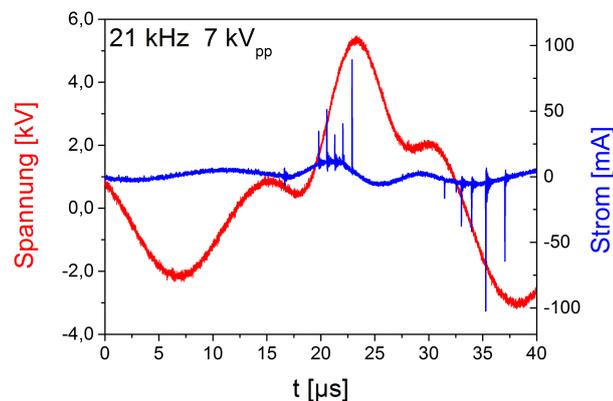


Abbildung 5.3: Spannungs- und Stromkurve (rot bzw. blau) des PHV 3-Generators bei 21 kHz und $7 kV_{pp}$

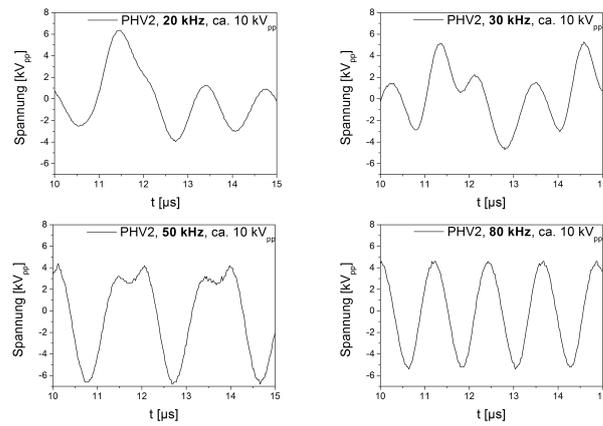


Abbildung 5.4: Spannungskurven des PHV 3-Generators bei verschiedenen Frequenzen: 20 kHz, 30 kHz, 50 kHz und 80 kHz und bei ca. 10 kV_{pp}.

ten drei weitere Generatoren, PHV 2 bis 4. Da die Generatoren nur aus ähnlichen, aber nicht vollständig baugleichen Bauteilen bestehen, variiert vor allem die Spannungsregelung und die Ausgangsspannung. *Abbildung 5.3* zeigt den Spannungs- und Stromverlauf des PHV-3-Generators bei 20 kHz und bei ca. 7 kV_{pp}. Allen PHV-Generatoren ist gemein, dass sie eine Spannungskurve haben, dessen Form sich mit der Frequenz verändert. Die Frequenz kann im Bereich von 18 bis 80 kHz eingestellt werden und liefert bei veränderlichen Signalformen, von Peak bei 18 kHz bis zu Sinus bei 80 kHz, Ausgangsspannungen von bis zu 25 kV bei 20 kHz. Mit dem Spannungsverlauf ändert sich natürlich auch die ins Plasma eingekoppelte Leistung. Selbst kleine Frequenzänderungen um 20 kHz führen schon zu einer Änderung des Verlaufs (siehe *Abbildungen 5.4* und *5.5*). Ebenfalls verursachten die Änderungen in der Spannungskurve zeitweilig bei verschiedenen Spannungen Unregelmäßigkeiten

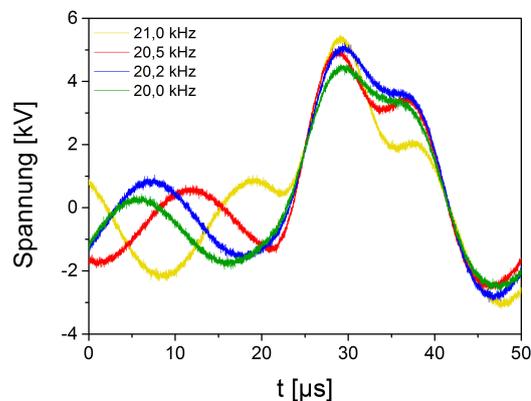


Abbildung 5.5: Spannungskurven des PHV-3-Generators bei kleinen Frequenzänderungen um 20 kHz und bei ca. 7 kV_{pp}.

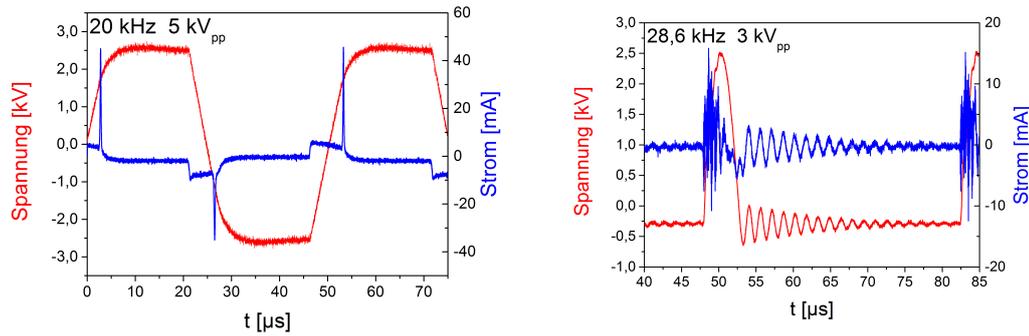


Abbildung 5.6: Spannungs- und Stromkurven (rot bzw. blau) rechts des TReK- Generators (5 kV_{pp} und 20 kHz), links des P1-Generators (3 kV_{pp} und 28.6 kHz).

in den Emissionsspektren und in der Ionisierungseffizienz bei der Verwendung der DBDI bei früheren Messungen. Woher diese stammten, konnte zu jenem Zeitpunkt nicht festgestellt werden, sondern nur ihr Auftreten durch genaue Spannungs- und Frequenzeinstellung unter Verwendung immer der gleichen Geräte wie HV-Tastkopf, Generator und DBDI minimiert werden.

Ein weiterer Generator, der nur einmalig verwendet worden ist, ist der TReK-Generator (TReK Model 10/10B-HS) (siehe *Abbildung 5.6*). Dieser liefert im Gegensatz zu den PHV-Generatoren ein sich nicht mit der Frequenz veränderliches Spannungssignal. Allerdings ist die ausgegebene Spannung bei 20 kHz mit 5 kV_{pp} am absoluten Limit und nicht für den Dauerbetrieb geeignet. Die Strommessung liefert hier einen einzelnen definierten Peak pro Halbzyklus.

Der P1-Generator (siehe *Abbildung 5.6*) gibt kontinuierlich ein Pulssignal mit ausklingenden Überschwingern aus. Diese Form bleibt auch bei verschiedenen Frequenzen bestehen und wird je nach Änderung nur gestaucht, bzw. gedehnt. Hingegen gibt es hier bei der Strommessung eine starke Signalübertragung durch stehende Wellen, Antennenwirkung, so dass sich die Signalform der Spannung auch im Stromsignal

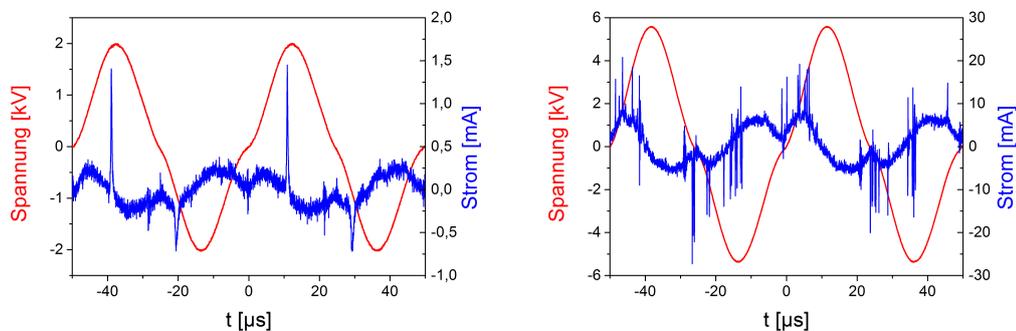


Abbildung 5.7: Spannungs- und Stromkurven (rot bzw. blau) des CTP-Sinus-Generators für Helium bei 20 kHz (4 kV_{pp}) und Argon (10 kV_{pp}).

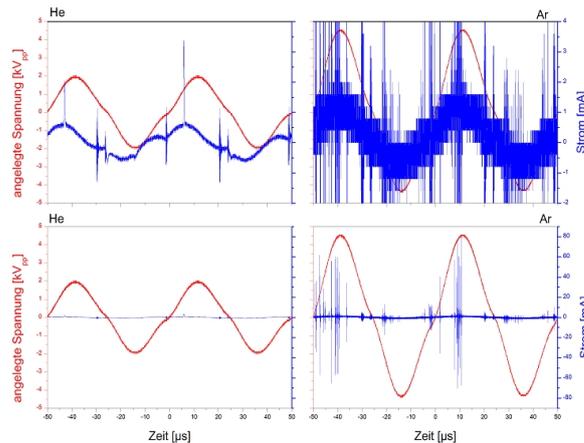


Abbildung 5.8: Vergleich der aufgenommenen Stromkurven für eine DBDI betrieben mit Helium (links) und mit Argon (rechts).

widerspiegelt und der wichtige Strompeak nicht zu erkennen ist.

Für einen Teil der durchgeführten Messungen wird der kommerzielle CTP-2000K-Plasma-Generator (Chint Electric) verwendet- auch CTP-Sinus-Generator genannt (siehe *Abbildung 5.7*). Dieser liefert bei Frequenzen von 18 bis 88 kHz Ausgangsspannungen von bis zu 16 kV_{pp} mit einem sinusförmigen Signal, das sich in der Form nicht mit der Frequenz ändert. Bei der Strommessung kann auch eine leichte Antennenwirkung beobachtet werden, jedoch sind die Strompeaks klar und wohldefiniert zu erkennen, egal ob sich ein oder mehrere Peaks zeigen. Das Stromsignal ist um 90° phasenverschoben und ebenfalls sinusförmig. Da das Spannungssignal allerdings keine reine Sinusform besitzt, sondern an den Horizontalwendestellen sich die Spannung mit der Zeit viel langsamer ändert, folgt auch der Strom langsamer, wodurch die Eindellung der Stromkurve an dieser Stelle entsteht. Die Störsignale an den Stellen 1 μs und 23 μs sind messtechnisch bedingte Artefakte.

Hinzuzufügen ist, dass nur mit den PHV 1-4, dem P1 und dem CTP-Sinus-Generator Spannungen ausgegeben werden, die ausreichen um auch eine mit Argon betriebene DBDI zu zünden, nämlich Spannungen von 10 kV_{pp}. Ein Vergleich der Spannungen und vor allem der Stromverläufe ist in *Abbildung 5.8* zu erkennen. Während für eine mit Helium betriebene DBDI Spannungen von 3 kV_{pp} ausreichen, werden für Argon 10 kV_{pp} benötigt. Für die He-DBDI und die Ne-DBDI zeigt sich ein breiter definierter Peak pro Halbzyklus, während sich bei Argon viele zufällig verteilte Peaks der zehn- bis zwanzigfachen Größe zeigen. Dies deutet auf unterschiedliche Entladungsarten hin.

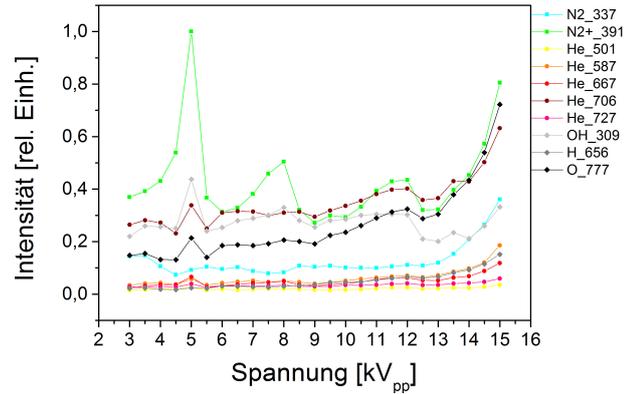


Abbildung 5.9: Verlauf der Intensitäten für verschiedene Emissionslinien und Molekülbanden der He-DBDI bei ansteigenden Spannungen.

Die Arbeitsgruppen um Massines und Brandenburg haben gezeigt, dass der einzelne breite definierte Peak charakteristisch für eine homogene Entladung ist, während die vielen zufällig verteilten Peaks auf eine filamentäre Entladung hinweisen. In weiteren Messungen wird dieses Verhalten, auch im Hinblick auf die früher aufgetretenen Unregelmäßigkeiten, für die He-DBDI näher untersucht [Mas98], [Bra09].

Hierfür wird die offene DBDI-Konstruktion (*Abbildung 3.2 A*) verwendet. Die Messung wird mit einem Heliumfluss von 500 ml/min durchgeführt. Der CTP-Sinus-Generator wird an die DBDI angeschlossen und auf 2,5 kV_{pp} bei 20 kHz eingestellt und die Entladung gezündet. Eine optische Faser (Ocean Optics 600-SR) wird mit einem XYZ-Verschiebetisch am Plasmajet auf die maximale Intensität der Heliumlinie justiert. Diese wird an ein Spektrometer (Ocean Optics USB2000 200 - 850 nm)

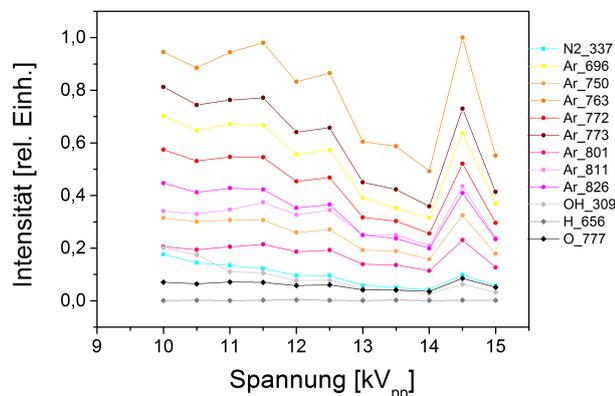


Abbildung 5.10: Verlauf der Intensitäten für verschiedene Emissionslinien und Molekülbanden der Ar-DBDI bei ansteigenden Spannungen.

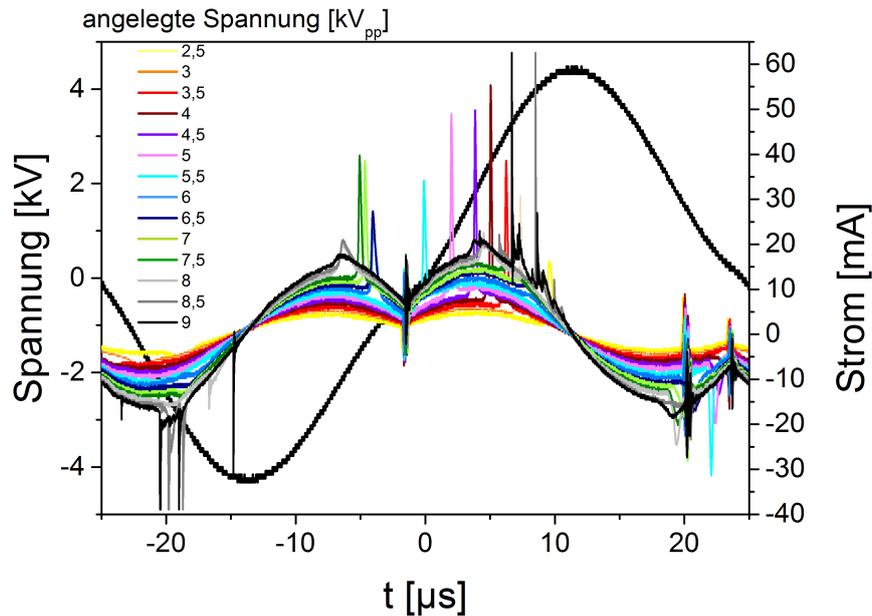


Abbildung 5.11: Stromkurven (farbig) bei ansteigender Spannung von 2,5 bis 9,0 kV_{pp} und die Spannung bei 9 kV_{pp} (schwarze Kurve).

gekoppelt. Über die dazugehörige Software (OOiBase23 TM) wird intern über zehn Spektren gemittelt. Die Spannung wird in Schritten erhöht und alle 0,5 kV_{pp} ein Spektrum aufgenommen (siehe *Abbildungen* 5.9 und 5.10).

Mit Hilfe des von Tobias Krähling im Rahmen seiner Masterarbeit entwickelten Programms (peakfinder) werden die Spektren ausgewertet. Dieses Programm sucht nach einzelnen Emissionslinien in den Spektren und ermittelt über eine Basislinie die der Linie entsprechende Intensität in relativen Einheiten.

Die so für die Linien N₂ 337 nm, N₂⁺ 391 nm, OH 309 nm, H 656 nm, O 777 nm und die He 501 nm, 587 nm, 667 nm, 706 nm und 727 nm gewonnenen Intensitäten sind auf die stärkste Intensität der N₂⁺ 391 nm Linie normiert und gegen die Spannung aufgetragen (in *Abbildung* 5.9 dargestellt). Dabei fällt auf, dass vor allem die N₂⁺-Linie bei 391 nm Maxima bei Spannungen um 5, 8, 12, und 15 kV_{pp} aufweist. Diese Maxima sind auch bei einigen anderen Linien zu erkennen, jedoch nicht so stark und gleichmäßig ausgeprägt. Die Bereiche des N₂⁺ Anstiegs kennzeichnen die verschiedenen Modi. Von 2,5 bis 6 kV_{pp} arbeitet die Entladung im homogenen Modus. Ab 7,5 kV_{pp} kann man die Entladung eindeutig dem filamentären Modus zuordnen. Schaut man sich parallel zu den Emissionsspektren die Spannungs- und Stromkurven an, so fällt auf, dass bei geringen Spannungen nur ein einzelner breiter definierter

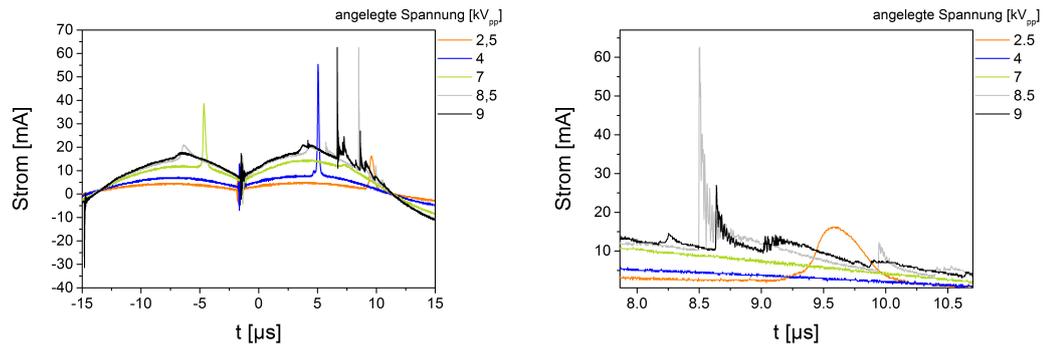


Abbildung 5.12: Stromkurven für Spannungen von im homogenen Bereich bei 2,5 und 4 kV_{pp} und im filamentären Bereich bei 7 bis 9 kV_{pp}.

Strompeak zu erkennen ist. *Abbildung 5.11* zeigt den Strom bei Spannungen von 2,5 bis 9 kV_{pp} und exemplarisch die Spannung bei 9 kV_{pp}, aufgenommen als Standbild. Dabei fällt auf, dass sich der Strompeak mit ansteigender Spannung immer weiter nach links bewegt.

Der Plasmastrom wird hauptsächlich durch Elektronen erzeugt, da diese im Vergleich zu den Gasionen eine kleinere Masse und damit eine größere Mobilität besitzen ($m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg, $m_{He} = 6,646 \cdot 10^{-27}$ kg) [GSIfAdDGUI]. Da der Strom nicht an der Hochspannungsseite, sondern an der Seite der Masselektrode gemessen wird, wird er, bedingt durch die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der Elektronen, verzögert detektiert. Mit zunehmender Spannung werden die Elektronen stärker an der Hochspannungselektrode beschleunigt und es kommt vermehrt zu Elektronenlawinen, die als Strompeak am Oszilloskop zeitlich früher erscheinen. Der breite Strompeak mit einer Breite von ein bis drei µs im homogenen Modus zeigt einen gleichmäßigen Anstieg und Abfall und ist annähernd symmetrisch. Ab einer Spannung von 8 kV_{pp} (graue und schwarze Kurve in *Abbildung 5.11*) ist nicht mehr nur ein einzelner Peak, sondern zusätzlich mehrere zufällig verteilte Peaks zu sehen. Diese Peaks des filamentären Modus sind wesentlich schmäler (0,1 µs), steigen fast senkrecht an und sinken dann langsam ab. Die Breite der jeweiligen Stromkurven ist detailliert in *Abbildung 5.12* dargestellt.

Abbildung 5.13 zeigt das Bildschirmfoto bei den verschiedenen Spannungen 2,64 kV_{pp}, 6,0 kV_{pp} und 10,0 kV_{pp}. Beim Anstieg der Spannung bis auf 5 kV_{pp} liegt der Strompeak gerade an der Horizontalwendestelle der Spannungskurve, so dass es hier zu einem Flackern des einzelnen Strompeaks kommt. Im laufenden Betrieb könnte dies auch als eine Art Übergangsmodus zur filamentären Entladung gesehen werden. Wird jedoch am Oszilloskop ein Standbild aufgenommen, so erkennt man nur einen

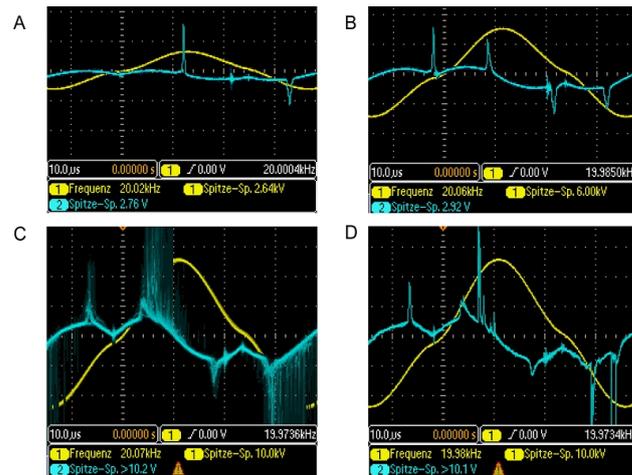


Abbildung 5.13: Oszilloskopaufnahmen der Spannung und des Stroms, oben im homogenen Bereich bei 2,64 und 6 kV_{pp} und unten im filamentären Bereich bei 10 kV_{pp} als Bildschirmfoto (links) und als Einzelaufnahme (rechts).

einzelnen breiten Strompeak, der sich im Bereich von einigen μs bewegt und dass sich die Entladung im homogenen Modus befindet.

Bei der Verwendung des CTP-Sinus-Generators ist es möglich zwei Peaks pro Halbzyklus zu erhalten. Diese bilden sich aus, nachdem der Strompeak die Horizontalwendestelle der Spannungskurve passiert hat. Die DBDI befindet sich immer noch im homogenen Modus. Den zweiten Durchbruch kann man damit erklären, dass sich nach dem ersten Durchbruch in der Entladung ein elektrisches Gegenfeld aufbaut. Ist die angelegte Spannung ausreichend hoch, kann es zu einem zweiten Durchbruch kommen. Dieser wird nur beim Betrieb mit dem CTP-Sinus-Generator beobachtet.

Ab einer Spannung von 6,5 kV_{pp} treten zum einzelnen Peak weitere vereinzelte Peaks hinzu. Bei Spannungen größer 10 kV_{pp} ist der einzelne Peak kaum noch auszumachen, stattdessen gibt es viele zusätzlich zufällig verteilte Strompeaks (siehe *Abbildung 5.13*). Somit kann nicht nur an Hand des Emissionsspektrums sondern vor allem viel präziser an Hand der Stromkurven zwischen den verschiedenen Modi, homogen und filamentär, unterschieden werden.

Im Vergleich zu einer mit Argon betriebenen DBDI (Gasflussrate: 100 ml/min), kann die DBDI erst bei Spannungen größer 10 kV_{pp} gezündet werden. Man sieht im Strombild viele zufällig verteilte Peaks die auch bei größerer Spannung bis 15 kV_{pp} noch an Intensität und Häufigkeit zunehmen (siehe *Abbildung 5.7*). Der Verlauf der Emissionslinien bei Spannungen von 10 bis 15 kV_{pp} ist in *Abbildung 5.10* gezeigt, ebenfalls auf die höchste Linie normiert. Da die mit Argon betriebene DBDI ge-

nerell schon ein unruhiges Verhalten zeigt, gibt es trotz einer zehnfachen Mittlung durch das Programm gerade bei hohen Spannungen von 14 bis 15 kV_{pp} teilweise starke Abweichungen in der Intensität der Emissionsspektren. Mit höherer Spannung nimmt die Anzahl und Intensität der Strompeaks sehr stark zu, und einzelne Peaks können so groß werden, dass es zu kleinen, für das Auge nicht sichtbaren, Funkenentladungen durch das fließende Gas zur Elektrode hin kommt und man so für einen sehr kurzen Zeitraum eine direkte Entladung hat, was die starken Intensitätsschwankungen der Spektren erklärt.

Versuche mit Spannungen größer 15 kV_{pp} werden aus Gründen der eigenen Sicherheit und wegen möglicher Schäden an den Geräten weder für Argon noch für Helium durchgeführt. Die Durchschlagfestigkeit bei Luft beträgt nur 3,3 kV_{pp} pro mm [GSIfAdDGUI].

In anderen Messreihen hat sich gezeigt, dass selbst kleine Änderungen, zum Beispiel des Gasflusses oder der Frequenz bei einer gleichzeitig hohen angelegten Spannung (größer 10 kV_{pp}) auch zu einem unkontrollierten Verhalten der DBDI führen können. Ein dauerhafter Betrieb bei hohen Spannungen verursacht Korrosion an der Glaskapillare, was zum Bruch dieser führen kann und damit während des Betriebs zu einer direkten Entladung. Die Ströme sind dann so hoch, dass die Glaskapillare geschmolzen wird und verkohlt. *Abbildung 5.14* zeigt oben eine unbenutzte Kapillare und weitere Kapillaren mit Korrosionsspuren an den Stellen wo sich die Ringelektroden befanden und während des Betriebs zerstörte Kapillaren. Wie schon zuvor beschrieben, arbeitet die DBDI bei geringen Spannungen bis 5 kV_{pp} eindeutig im homogenen Modus. Die DBDI betrieben im homogenen Modus zeigt, wie in *Kapitel 7* dargestellt, am Massenspektrometer eine bessere Ionisierungseffizienz.

Im Rahmen der Masterarbeit von Tobias Päsler wurde die DBDI mit elektrischen und Photomultiplier-Messungen genauer untersucht [Päs13]. Dazu wurde ein Rechteck-Generator am ISAS entwickelt und verwendet. Dieser arbeitet bei Frequenzen von 1 bis 100 kHz und gibt davon abhängig, Spannungen bis ungefähr 10 kV_{pp} aus. Mit externer Last, also der angeschlossenen DBDI, arbeitete er bei Spannungen bis maximal 5 kV_{pp}. Als DBDI-Gehäuse wurde das offene Gehäuse gewählt, um mit einer optischen Faser orts aufgelöst auch zwischen den Elektroden die Photonintensität mittels Photomultiplier messen zu können. Die Helium-Flussrate betrug 200 ml/min und die angelegte Spannung 3 kV_{pp}. Hierbei wurde festgestellt, dass die DBDI unter Frequenzen von 6 kHz erlischt. Bei Frequenzen über 6 kHz erlosch die Entladung niemals vollständig. Es existierten mehr freie Ladungsträger, und so



Abbildung 5.14: Von oben nach unten: unbenutzte Kapillare, Kapillaren mit Korrosionsspuren, an den Stellen der Ringelektroden und während des Betriebs zerstörte Kapillaren.

fiel die erneute Zündung nach einem Polarisationswechsel stärker aus. Die größere Frequenz verhinderte außerdem die Rekombination der angeregten Teilchen und bewirkte, dass die Photonenintensität im Gesamten anstieg. In *Abbildung 5.15* sind die Spannung bei 3 kV_{pp} (linke Achse), die Photonenintensität und der Plasmastrom (rechte Achse) dargestellt. Die Photonenintensität wurde zum einen an der Hochspannungselektrode (dunkel grüne Linie) und zum anderen an der Masseelektrode (hell grüne Linie) gemessen. An der Hochspannungselektrode begann die Ionisierung durch Elektronenlawinen. Diese breiteten sich mit einer endlichen Geschwindigkeit entgegen des Gasflusses zu Masseelektrode hin aus. Die dabei emittierten Photonen wurden mit dem Photomultiplier detektiert. Hier war auffällig, dass sowohl an der positiven, wie auch an der negativen Flanke, die Photonenintensität an der Hochspannungselektrode zeitlich eher anstieg als an der Masseelektrode und das Photonenignal an der Masseelektrode zeitlich gleichzeitig mit dem an der Masseelektrode gemessenen Plasmastrom anstieg. Die Elektronen brauchten eine gewisse Zeit bis sie an der Masseelektrode ankommen und als Plasmastrom gemessen werden können. Erste hochauflösende spektroskopische Messungen von Antje Michels kurz vor Abgabe dieser Arbeit konnten zeigen, dass die DBDI doch vollständig erlischt.

Weiterhin wurde in der Arbeit von Tobias Päsler die Abhängigkeit des Stromsignals vom Gasfluss untersucht und festgestellt, dass das Signal sich mit dem Gasfluss änderte. An beiden Spannungsflanken stieg der Plasmastrom verzögert an, während die Peaks sich verbreiterten. Mit größer werdender Geschwindigkeit stieg auch der Druck in der Kapillare an. Dadurch verkleinerte sich die mittlere freie Weglänge der Teilchen und es kam zu mehr Kollision. Diese reduzierten die Geschwindigkeitskomponente der, in Richtung der Masseelektrode beschleunigten, Elektronen, welche verzögert dort detektiert wurden. Die Verbreiterung der Peaks lässt sich dadurch

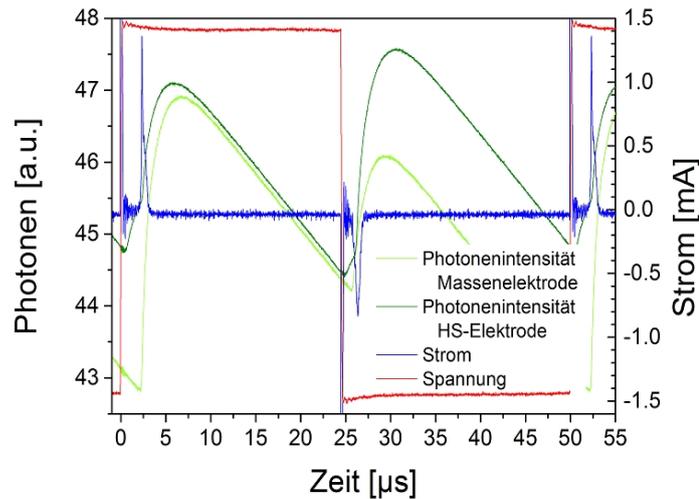


Abbildung 5.15: Verlauf der Spannung, des Stroms und der Photonemission an der Masse- und der Hochspannungselektrode [Päs13].

erklären, dass die Elektronen der Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung unterliegen. Allerdings konnte kein großer Unterschied zwischen den Stromsignalen, gemessen an der positiven und der negativen Spannungsflanke, festgestellt werden, was einem Umpolen der angelegten Spannung entspricht. Dies bedeutet, dass die Elektronen nicht durch die Gasflussgeschwindigkeiten beeinflusst werden. Eine Berechnung dazu liefert Päsler in seiner Masterarbeit.

Bei sehr großen Flussraten und gleichzeitig kleinen Spannungen konnte, sowohl beim Betrieb mit dem Rechteckgenerator, als auch mit dem CTP-Sinus-Generator, beobachtet werden, dass nur noch der Plasmajet selber leuchtet, zwischen den Elektroden allerdings keine Entladung zu sehen ist. Dabei wird kein Stromsignal gemessen. Eine Erklärung dafür ist, dass bei der Zündung und Aufrechterhaltung der Entladung positive und negative Ladungsträger beteiligt sind, jedoch der an der Masseelektrode gemessene Plasmastrom nur durch die Elektronen verursacht wird. Im Falle eines sehr hohen Gasflusses, kommen die Ladungsträger nicht mehr gegen den Gasfluss an und werden aus der Kapillare gespült. Es können keine Elektronenlawinen mehr die Masseelektrode erreichen und der Raum zwischen den Elektroden bleibt dunkel [Päs13].

5.3 Die DBDI im Betrieb mit verschiedenen Gasmischungen

In den Emissionsspektren für Helium und Argon (siehe in *Kapitel 4*) kann man erkennen, dass dort nicht nur die Linien der Edelgase auftreten, sondern auch Linien von N_2 und N_2^+ . Diese Anteile des Stickstoffs kommen vor allem aus der Umgebungsluft. Allerdings sind auch in den reinen Edelgasen Spuren von N_2 vorhanden (siehe *Tabelle 5*, in *Kapitel 4*).

Um herauszufinden, wie sich die DBDI verhält, wenn man zum reinen Edelgas immer einen größeren Anteil an Stickstoff hinzufügt und welche Auswirkungen dies auf die Emissionsspektren und das Betriebsverhalten hat, werden diesbezüglich Messungen durchgeführt.

Die DBDI betrieben mit zwei Gasmischungen: Helium mit N_2 und Argon mit N_2

Hierzu wird jeweils in einer eigenen Gasflasche ein Gemisch aus Helium mit Stickstoff N_2 , beziehungsweise ein Gemisch aus Argon mit Stickstoff N_2 hergestellt. Die optische Faser wird außerhalb des Gehäuses auf die Kapillare positioniert und auf das Maximum der Linien für Helium justiert, respektive für Argon. Weiter außerhalb im Jet sind die Emissionslinien zu gering.

An ein System aus zwei Gasflussreglern wird an den einen Anschluss das reine Edelgas, an den anderen die Gasmischung aus der Gasflasche angeschlossen. Gestartet wird immer mit reinem Edelgas, anschließend wird immer mehr von der Gasmischung

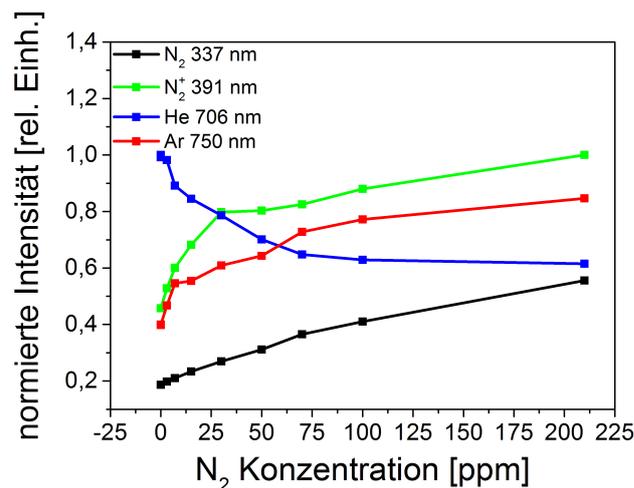


Abbildung 5.16: Detaillierte Konzentrationsreihe N_2 in Helium von 0 bis 225 ppm: Normierte Intensität der einzelnen Emissionslinien aufgetragen gegen die eingestellte N_2 -Konzentration.

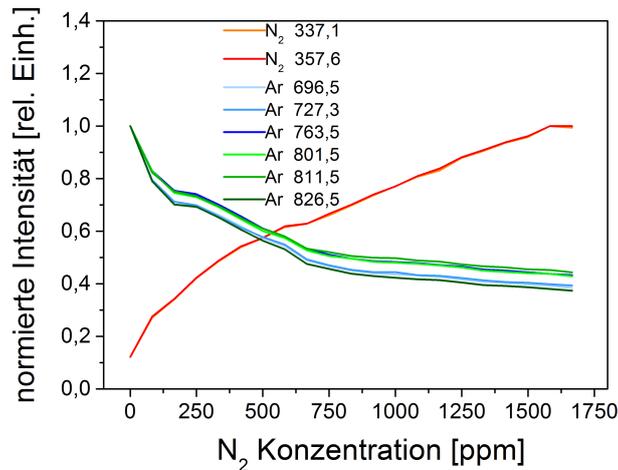


Abbildung 5.17: Konzentrationsreihe N₂ in Argon von 0 bis 1666 ppm: Normierte Intensität der einzelnen Emissionslinien aufgetragen gegen die eingestellte N₂-Konzentration.

sung hinzugegeben, und die Flussrate des Edelgases dementsprechend gesenkt, so dass durch die DBDI immer eine konstant gleiche Flussrate fließt.

Zuerst wird die Messung mit der Heliummischung vorgestellt. Die DBDI wird mit einem Fluss von 500 ml/min Helium betrieben und bei einer Spannung von 4 kV_{pp} gezündet. Diese Spannung wird für die gesamte Messung beibehalten. Die DBDI arbeitet, wie schon in diesem und in den vorherigen Kapiteln beschrieben, im homogenen Modus. Für die Messung wird nun der Heliumfluss um den Anteil der hinzukommenden Gasmischung gesenkt, und anschließend die Mischung mit dem jeweiligen Gas hinzugefügt.

Abbildung 5.16 zeigt den Messbereich von 0 bis 250 ppm. Dabei sind alle Emissionslinien auf ihr Maximum normiert dargestellt. Im Betrieb mit reinem Helium läuft die DBDI stabil im homogenen Modus und das Spektrum sieht wie in Abbildung 4.2 aus. Sobald eine kleine Menge von der Mischung hinzugefügt wird sinkt die Intensität der Heliumlinien und die Linien von N₂, N₂⁺ steigen an. Auffällig in den Emissionsspektren ist, dass auch verschiedene Linien von Argon zu sehen sind, die mit größer werdender Stickstoffkonzentration ansteigen. Exemplarisch für alle Linien ist in Abbildung 5.16 der Verlauf der Emissionslinie von N₂ 337 nm, N₂⁺ 391 nm, Helium 706 nm und Argon 750 nm gezeigt. Argon ist in der Umgebungsluft mit 0,934% vorhanden und damit das auf der Erde am häufigsten vorkommende Edelgas. Das Auftreten der Argon-Linien kann dadurch erklärt werden dass die N₂-Moleküle mit dem Argon stoßen und dieses anregen. Zum Vergleich mit der vorherigen Messung wird hier außerdem eine Konzentrationsmessreihe von Argon mit Stickstoff vorgestellt (siehe Abbildung 5.17). Da Argon erst bei wesentlich höheren Spannungen zündet, wird bei dieser Messung die angelegte Spannung auf 11 kV_{pp} eingestellt.

Der Messablauf ist identisch zu dem von Helium mit der Ausnahme, dass die Gesamtgasflussrate 200 ml/min beträgt. Es zeigt sich der gleiche Verlauf wie bei der Mischung Helium mit N₂. Mit zunehmender Stickstoffkonzentration nimmt die Intensität der Argonlinien ab und die Intensität der Linien von N₂ zu. Auf Grund der geringeren Ionisierungsenergie des Stickstoffs im Vergleich zu Argon, wird mit zunehmender Konzentration mehr N₂ als Ar angeregt.

Die DBDI im Betrieb mit einer Mischung aus Ar + NH₃

Wie schon im *Kapitel 4* beschrieben, wird für die Zündung und Aufrechterhaltung einer mit Argon betriebenen DBDI eine angelegte Spannung von 10 kV_{pp} benötigt. Diese Entladung arbeitet im filamentären Modus. Im folgenden Teilabschnitt wird das Verhalten einer DBDI dargestellt, die mit einem Gemisch aus Argon und NH₃ betrieben wird.

Dazu wird in einer Gasflasche eine Mischung vom Argon und 0,2 % NH₃ hergestellt, im folgenden als Ar/NH₃-Mischung bezeichnet.

Durch ein offenes DBDI-Gehäuse werden 100 ml/min der Ar/NH₃-Mischung geleitet. Schon bei einer angelegten Spannung von 5 kV_{pp} des HV-Generators zündet die Entladung selbständig und arbeitet stabil. Eine optische Faser wird nacheinander an fünf verschiedenen Stellen P1 bis P5 entlang der DBDI positioniert und auf das Maximum der Emissionsintensität justiert. Dabei wird bei P1 in der DBDI nahe

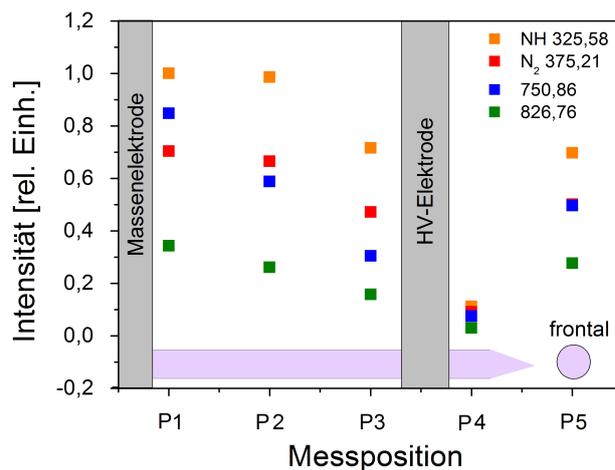


Abbildung 5.18: Normierte Intensitäten der Emissionslinien für NH 325,58 nm, N₂ 357,21 nm, Ar 750,86 nm und Ar 826,76 nm gemessen zwischen den Elektroden und im Plasmajet einer DBDI betrieben mit einer Mischung vom Argon und 0,2 % NH₃.

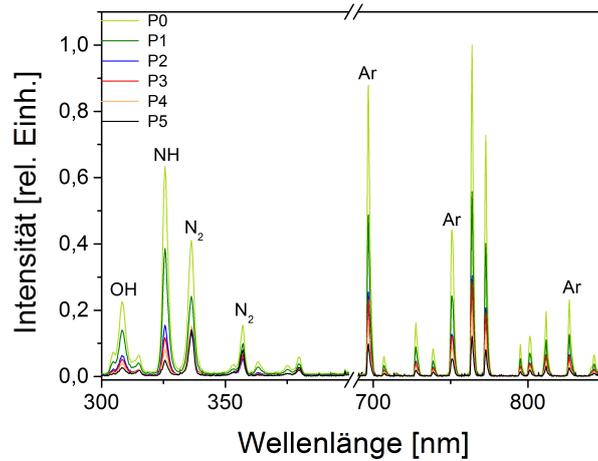
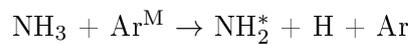
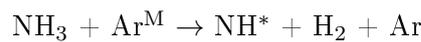


Abbildung 5.19: Emissionsspektren der Ar/NH₃-DBDI aufgenommen bei 10 kV_{pp} an sechs verschiedenen Messpositionen P0 bis P5, siehe 5.20 : auf der Kapillare nahe des Teflons, auf der Kapillare nahe des Auslasses, außerhalb nahe des Auslasses, bei +1 mm, bei +2 mm und bei +3 mm [NCW11], [Pea50].

der Masselektrode, bei P2 in der DBDI mittig zwischen Massen und HV-Elektrode, bei P3 in der DBDI nahe der HV-Elektrode, bei P4 außerhalb der DBDI auf der Kapillare und bei P5 frontal gemessen. Es fällt auf, dass kein NH₃ im Spektrum zu sehen ist. Stattdessen erscheint eine Linie bei 325,58 nm, die NH zugeordnet werden kann. Diese stellt ein Reaktionsprodukt von NH₃ mit Argon dar:



oder:



Die DBDI hat zwischen den Elektroden eine eher weißliche Färbung und ist nicht mehr fliederfarben wie bei reinem Argon. Ein Plasmajet außerhalb der Kapillare ist mit bloßem Auge kaum zu erkennen. Die Emissionsintensitäten an diesen verschiedenen Messorten werden auf die maximale Intensität normiert und sind in *Abbildung 5.18* für NH 325,58 nm, N₂ 357,21 nm, Ar 750,86 nm und Ar 826,76 nm dargestellt. Zwischen den Elektroden gemessen ist die Intensität größer als außerhalb auf der Kapillare. Die stärkste Emissionsintensität ist an der Masselektrode.

Da bei der Verwendung als Ionisierungsquelle der Plasmajet selber wichtiger ist, werden bei einer Spannung von 10 kV_{pp} entlang des Jets an den Messorten P0 bis P5 Emissionsspektren aufgenommen. Die Emissionsspektren sind in *Abbildung 5.19*, die normierten Intensitäten in *Abbildung 5.20* gezeigt. In der Nähe der Hochspannungselektrode sind die Intensitäten am größten. Je weiter man sich von dieser in

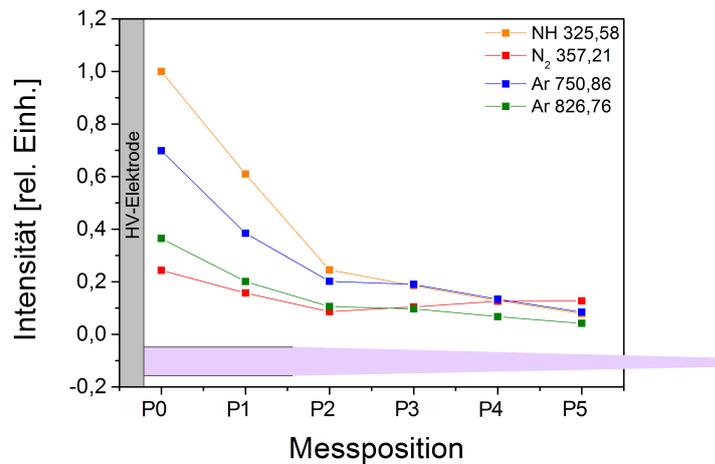


Abbildung 5.20: Intensitäten der Emissionslinien (NH 325,58 nm, N₂ 357,21 nm, Ar 750,86 nm und Ar 826,76 nm) der Ar/NH₃-DBDI aufgenommen bei 10 kV_{pp} an sechs verschiedenen Orten P0 bis P5.

Richtung der Spitze des Plasmajets entfernt, desto kleiner werden die Linienintensitäten von Argon und NH. N₂ steigt bis zum Messort P5 an. An diesem ist, wie schon in den räumlich aufgelösten Mapping-Messungen (siehe *Kapitel 5.1*) gezeigt, das Maximum der N₂-Linien. Zu bemerken ist, dass die realen Abstände der Messort P0 bis P5 nicht äquidistant sind.

Da die 0,2 % -ige Ar/NH₃-Mischung, mit umgerechnet 2000 ppm NH₃, schon eine relativ große Mischung darstellt, wird im folgenden das Verhalten der DBDI bei geringeren NH₃-Konzentrationen untersucht. Dazu wird zu reinem Argon ein Teil dieser 0,2 % -igen Ar/NH₃-Mischung hinzugegeben, so dass immer ein Gesamtfluss von 200 ml/min durch die DBDI fließt. Hierfür werden zwei digitale Gasflussregler (Analyt MTC) verwendet. In der *Tabelle 7* werden die Flussraten des reinen Argons, der Mischung und der endgültigen Konzentration von NH₃ dargestellt. An

Tabelle 7: Gasflussraten des reinen Argons und der 0,2 % -igen Ar/NH₃- Mischung und die NH₃-Konzentration.

| Argon [ml/min] | Ar/NH ₃ -Mischung [ml/min] | NH ₃ -Konzentration [ppm] |
|----------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 200 | 0 | 0 |
| 197 | 3 | 30 |
| 195 | 5 | 50 |
| 190 | 10 | 100 |
| 180 | 20 | 200 |
| 160 | 40 | 400 |
| 120 | 80 | 800 |
| 100 | 100 | 1000 |

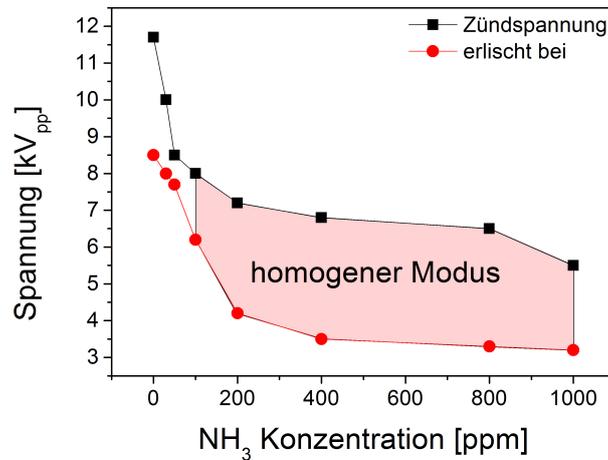


Abbildung 5.21: Vergleich der Zündspannung zu der Spannung unter der die DBDI vollständig erlischt.

ein geschlossenes DBDI-Gehäuse (siehe Kapitel 3, Abbildung 3.2 C) wird bei einer Argon-Flussrate von 200 ml/min mit dem CTP-Sinus-Generator eine Spannung von 10 kV_{pp} angelegt.

Spannung und Strom werden wie im vorherigen Abschnitt beschrieben gemessen. Zuerst wird die Flussrate der Gasmischung eingestellt und dann reines Argon bis auf 200 ml/min hinzu gemischt. Anschließend wird die DBDI gezündet. Nach der Speicherung der Strom und Spannungskurven und der Emissionsspektren, im Maximum der Ar-Linien direkt am Auslass der Kapillare aufgenommen, wird die Spannung langsam heruntergefahren und beobachtet, wann die DBDI erlischt. Dabei fällt auf, dass mit größer werdender Konzentration der Ar/NH₃-Mischung die DBDI sich bei geringeren Spannungen zünden lässt und bei noch geringeren Spannungen erst gänzlich erlischt. Dieses Verhalten ist in Abbildung 5.21 gezeigt. So zündet zum Beispiel

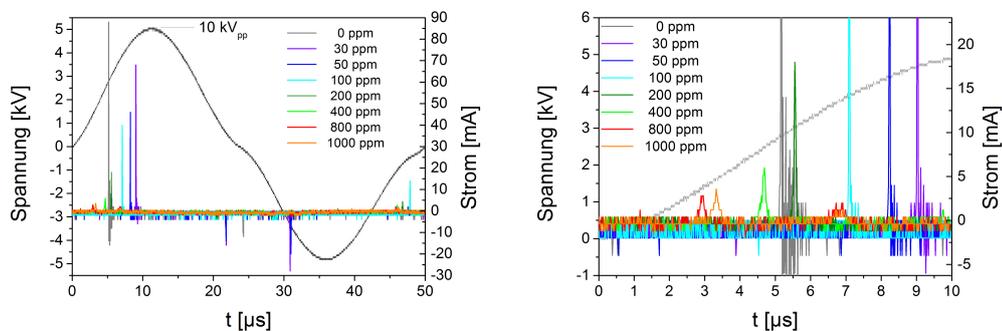


Abbildung 5.22: Die Spannungskurve bei 10 kV_{pp} und die Stromkurven für die verschiedenen NH₃-Konzentration und die Stromkurven im Detail.

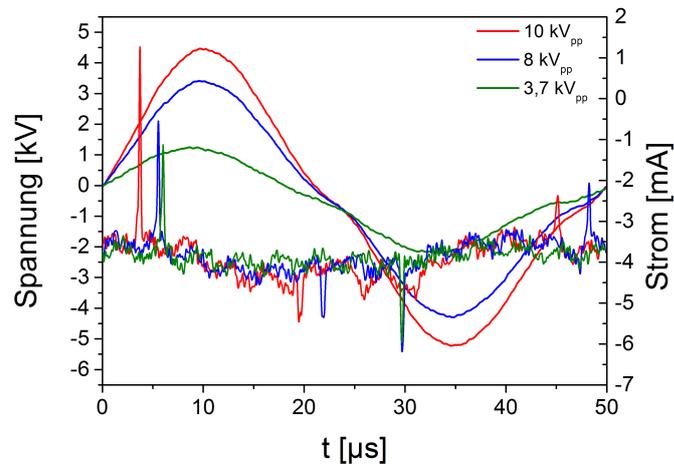


Abbildung 5.23: Diese Abbildung zeigt exemplarisch die Spannungs- und Stromkurven bei 10, 8 und 3,7 kV_{pp}.

die DBDI bei 400 ppm erstmalig selbständig bei ungefähr 7 kV_{pp} und erlischt bei 3,6 kV_{pp}. Während der Jet selber bei reinem Argon eine Länge von 1 cm besitzt, wird dieser mit zunehmender NH₃-Konzentration kleiner, bis er bei 1000 ppm gar nicht mehr als Jet zu erkennen ist.

In den parallel zu den Emissionsspektren aufgenommenen Stromkurven (*Abbildung 5.22*) kann man erkennen, dass mit zunehmender NH₃-Konzentration, ab 100 ppm, die Entladung vom filamentären Modus in den homogenen Modus übergeht. Wie schon zuvor erklärt, kann man dies an Hand der unterschiedlichen Formen der Strompeaks erkennen, unsymmetrisch und schmaler im filamentären, symmetrisch

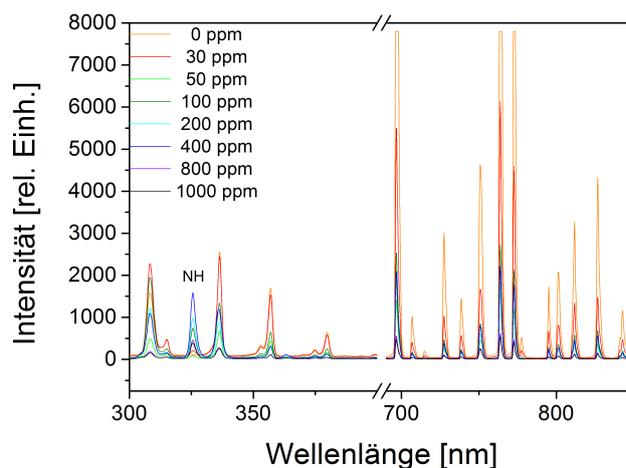


Abbildung 5.24: Emissionsspektren der DBDI bei verschiedenen NH₃-Konzentrationen [NCW11], [Pea50].

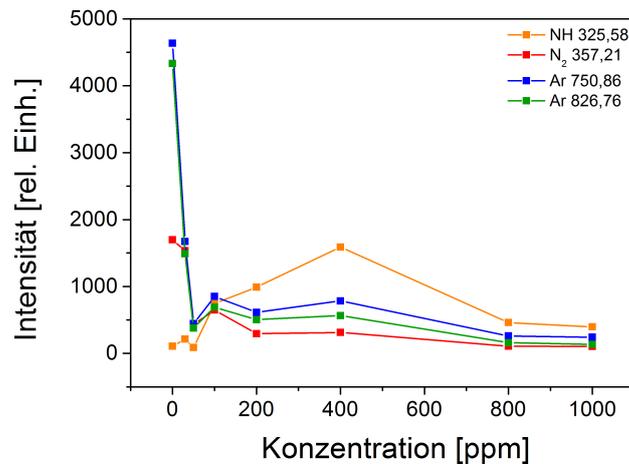


Abbildung 5.25: Intensitäten der Emissionslinien (NH 325,58 nm, N₂ 357,21 nm, Ar 750,86 nm und Ar 826,76 nm) bei ansteigenden NH₃-Konzentrationen.

und breiter im homogenen Modus. Die Verschiebung der Strompeaks im filamentären Modus lässt sich auf die Speicherung als Einzelbild zurückführen. Alle Stromkurven in *Abbildung 5.22* sind bei Spannungen von 10 kV_{pp} aufgenommen, so kann man daraus schließen, dass bei einem Ar/NH₃- Plasma die Entladung auch bei hohen Spannungen im homogenen Modus arbeitet, wenn die NH₃-Konzentration groß genug ist.

Abbildung 5.23 zeigt die Stromkurven im homogenen Modus bei 400 ppm und verschiedenen angelegten Spannungen von 10, 8 und 3,7 kV_{pp}. Hier zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei einer mit Helium betriebenen DBDI. Bei 3,7 kV_{pp} ist pro Halbzyklus nur ein Strompeak zu sehen. Überschreitet der Strompeak mit größer werdender Spannung die Horizontalwendestelle, so sind ab da zwei Strompeaks pro Halbzyklus zu sehen. Allerdings gibt es im Vergleich zu Helium einen großen Unterschied: Mit ansteigender Spannung bis 10 kV_{pp} verbleibt die Entladung im homogenen Modus und geht nicht wie bei Helium schon ab Spannungen von 7 kV_{pp} in den filamentären Modus über.

Die Konzentration von 400 ppm wird auch aus dem Grund für weitere Messungen verwendet, da sie im Jet, auf der Kapillare gemessen, die stärkste Emission aufweist. Dies ist in den *Abbildungen 5.24* und *5.25* zu sehen, zum einen in den Emissionsspektren, zum anderen als normierte Intensitäten von NH 325,58 nm, N₂ 357,21 nm, Ar 750,86 nm und Ar 826,76 nm.

Kapitel 6

6 Untersuchung der DBDI-Modi

Frühere Messungen haben ergeben, dass schon kleine Änderungen der Flussraten und/oder Spannungen die dielektrisch behinderte Entladung maßgeblich im Hinblick auf ihre Eigenschaften als weiche Ionisationsquelle beeinflussen. Es wurden in Zusammenarbeit mit Frau Dr. Vlasta Horvatic und Herrn Dr. Cedomil Vadla vom Physikalischen Institut in Zagreb hoch aufgelöste spektroskopische Messungen durchgeführt, die dieses Verhalten beschreiben und erklären.

Die Ergebnisse sind teilweise schon in einem Artikel veröffentlicht worden [Mül13].

6.1 Experimenteller Aufbau

In *Abbildung 6.1* ist der experimentelle Aufbau zu sehen. Das Plasma wird als eine dielektrisch behinderte Entladung erzeugt. Es besteht aus einer 30 mm langen Glaskapillare mit einem Außendurchmesser von 1.0 mm und einem Innendurchmesser von 500 μm . Ein Ende der Kapillare dient als Gaseinlass, das andere ist offen zur Umgebungsluft. Zwei Ringelektroden mit 1 mm Breite und einem Abstand von 10 mm voneinander sind auf der Kapillare befestigt. Die Entfernung von der Kapillaröffnung zur ersten Elektrode (hier die Anode) beträgt näherungsweise 2 mm. Ein Teflonring wird in der Mitte zwischen den Elektroden platziert, um eine mögliche direkte Entladung bei hohen Spannungen zu verhindern. Die Emissionssignale werden außerhalb der Kapillare kontrolliert, und es wird überprüft, dass sich im Bereich zwischen den Elektroden aber außerhalb der Kapillare keine Entladung bildet. Der Kontakt zwischen Elektrode und Kapillare ist wichtig für die Haltbarkeit und die Reproduzierbarkeit von Messungen mit der DBDI. In dem vorliegenden Elektrodendesign weist die DBDI eine sehr hohe Stabilität auf und kann über mehr als einen Monat ohne Zerstörung des Metall-Quarz-Kontaktes betrieben und wiederholt gezündet werden.

Das Plasma wird mit Helium als Arbeitsgas, bei eingestellten 600 ml/min, betrieben. Die Elektroden werden an einen am Institut entwickelten und gebauten Hochspannungsgenerator angeschlossen [Hem09]. Die angelegte Spannung wird durch einen angelegtes TTL-Signal (Transistor-Transistor-Logik) mit einer Frequenz von 21,5 kHz moduliert, welches ein Funktionsgenerator bereitstellt. Die entsprechenden

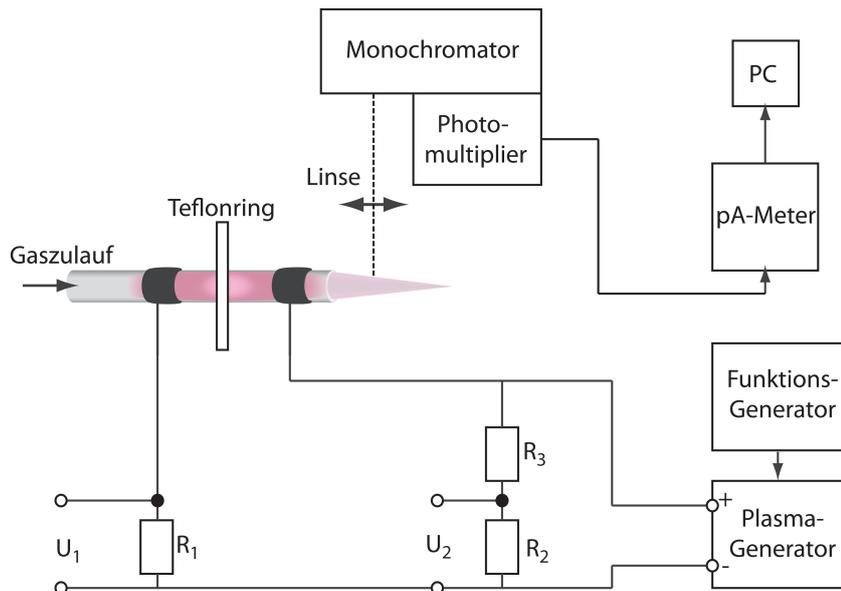


Abbildung 6.1: Experimenteller Aufbau: $R_1 = 1 \Omega$, $R_2 = 1 \text{ M}\Omega$ und $R_3 = 100 \text{ M}\Omega$; U_1 und U_2 : Spannungssignale .

Spannungssignale für einen stabilen Plasmabetrieb liegen bei 21,5 kHz zwischen 3,5 und 6,5 kV_{amp}.

Die Entladung wird auf einem Mikrometertisch befestigt, um die genaue Bewegungen entlang der Achsen einstellen zu können.

Um Strom und Spannung zu messen, wird ein Oszilloskop verwendet (HAMEG HM 203-6). Der Strom wird aufgenommen, indem die Spannung U_1 über einen in Reihe zur DBDI geschalteten Widerstand $R_1 = 1 \Omega$ gemessen wird. Die angelegte Spannung U_2 wird mittels eines Spannungsteilers gemessen, welcher aus den Widerständen $R_2 = 1 \text{ M}\Omega$ und $R_3 = 100 \text{ M}\Omega$ besteht.

Die Verteilungen der angeregten He, N_2 und N_2^+ werden aufgenommen, in dem die Intensitätsverteilungen der He 388 nm Linie und den Molekülbanden mit Maxima bei 380 nm (N_2) und 391 nm (N_2^+) gemessen werden. Die relevante Übergänge und typischen Spektren werden in der *Abbildung 6.2* gezeigt. Das Licht, welches durch die Entladung in der Kapillare oder im Plasmajet entsteht, wird im rechten Winkel zur Entladungsachse beobachtet und mit einer Linse ($f = 10 \text{ cm}$, Bildverhältnis: 1:1) auf den Eingangsschlitz (Schlitzweite: 40 μm , Schlitzhöhe: 0,5 mm) des 1-m McPherson Monochromators (Gitter 1200 Rillen/mm) abgebildet. Die spektralen Intensitäten werden in zweiter Ordnung der Gitterverteilung (spektrale Auflösung: 0,025 nm) an einem EMOI S-11 Photomultiplier gemessen. Der Verstärkerstrom wird mit einem Picoamperemeter (Keithley 4685) gemessen und am Laborcomputer gespeichert. Auf die gleiche Art und Weise werden die Intensitäten der jeweiligen Linienüber-

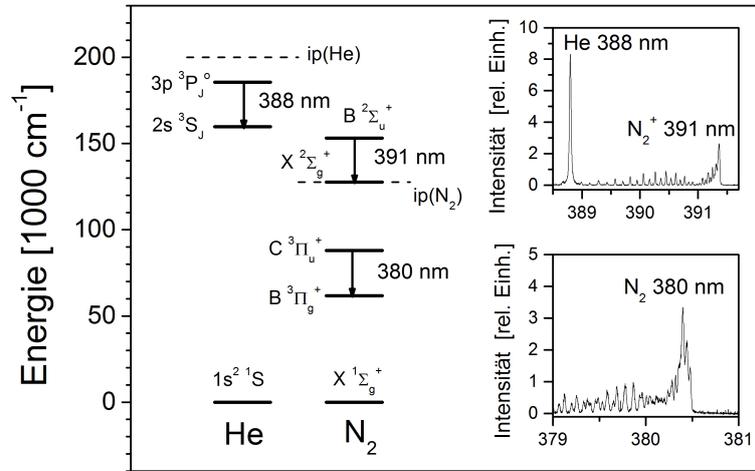


Abbildung 6.2: Vereinfachtes Termschema von He und N_2 mit den relevanten Übergängen. Innere Abbildungen: typische gemessene Spektren.

gänge, die in der Zeitperiode, in der das Plasma an ist, auftreten, gemittelt und als kontinuierliches Spektrum aufgenommen.

6.2 Entladungsmodi der DBDI

Das Auftreten von verschiedenen dielektrisch behinderten Entladungsmodi, siehe auch *Kapitel 4* und *5* dieser Arbeit, ist in den *Abbildungen 6.3* und *6.4* dargestellt, in der die Bilder des Plasmas mit den dazugehörigen Spannungs- und Stromsignalen zu sehen sind. Hier beträgt der Heliumfluss 500 ml/min. Die DBDI zündet bei 3 kV_{amp} und das Plasma ist sowohl zwischen den Elektroden als auch außerhalb der Kapillare in Form eines Jets zu sehen (siehe *Abbildung 6.3* oberes Bild). Die Helligkeit der Kapillarentladung und des Jets genauso wie die Länge des Jets steigen kontinuierlich mit ansteigender Spannung bis näherungsweise 4 kV_{amp}. Wird die Spannung weiter erhöht, so steigt die Helligkeit des Plasmas in der Kapillare und beginnt sich auch in die Region hinter der Kathode in Richtung des Gaszulaufs auszubreiten. Im Gegensatz dazu wird der Jet bei 4 kV_{amp} plötzlich kleiner und weniger strahlungsintensiv (siehe *Abbildung 6.3* mittleres Bild), jedoch mit einem weiteren Erhöhen der angelegten Spannung vergrößern sich die Länge und Strahlungsintensität wieder kontinuierlich (siehe *Abbildung 6.3* unteres Bild).

Die simultan aufgenommenen Spannungs- und Stromsignale werden in der *Abbil-*

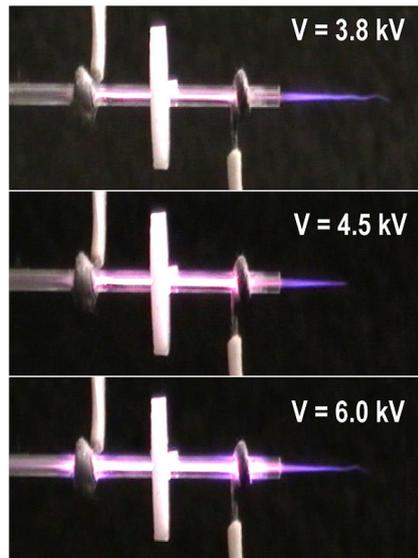


Abbildung 6.3: Photographien des Plasmas für angelegte Spannungen.

Abbildung 6.4 zeigt. In allen Fällen sind starke Spitzen in den Stromsignalen (U_1) zu sehen, welche auf Grund der Kopplung des Funktionsgenerators und des Plasmagenerators mit dem Eingang des Oszilloskops auftreten. Dies wird klar ersichtlich im oberen Teil von *Abbildung 6.4* auf der linken Seite, bei dem die Spannung des Plasmagenerators auf $0 \text{ kV}_{\text{amp}}$ gesetzt wird. Der Abstand dieser Spitzen ($23 \mu\text{s}$) gibt die Halbperiode des angelegten Rechteck-Eingangssignals von $21,5 \text{ kHz}$ an.

Wenn Spannungen von bis zu $4 \text{ kV}_{\text{amp}}$ angelegt werden, ist neben jeder dieser Spitzen noch eine andere Spitze zu sehen, die die Zündung des Plasmas repräsentiert. In der *Abbildung 6.4* werden diese Spitzen mit offenen Pfeilen gekennzeichnet. Die Breite dieser Spitzen ist kleiner als $2 \mu\text{s}$, was nicht in diesem Bild erkennbar ist.

Bei höheren Spannungen als $4 \text{ kV}_{\text{amp}}$ zeigen sich bei den Stromsignalen zusätzlich zufällig verteilte Stromspitzen. Diese werden in *Abbildung 6.4* mit ausgefüllten Pfeilen gekennzeichnet. Mit ansteigender Spannung werden diese zufällig verteilten Spitzen immer ausgeprägter, was in *Abbildung 6.4* im rechten Teil für die Spannung von $6 \text{ kV}_{\text{amp}}$ dargestellt wird. Die scharfen Peaks, die auch unterhalb von $4 \text{ kV}_{\text{amp}}$ auftreten, sind auch bei höheren Spannungen zu sehen.

Wagner et al. zeigten, dass DBDs in verschiedenen Modi betrieben werden können, welche unter speziellen Bedingungen erzeugt werden können [Wag03]. Sie diskutierten die physikalischen Eigenschaften und die hauptsächlichsten elektrischen Parameter, die für einen kontrollierten Betrieb der DBDs notwendig sind.

Wenn eine einzelne breite Stromspitze erscheint, so arbeitet das Plasma in einem homogenen Modus, während zufällig verteilte, sehr schmale, Stromspitzen beobachtet werden können, wenn sich das Plasma in einem filamentären Modus befindet.

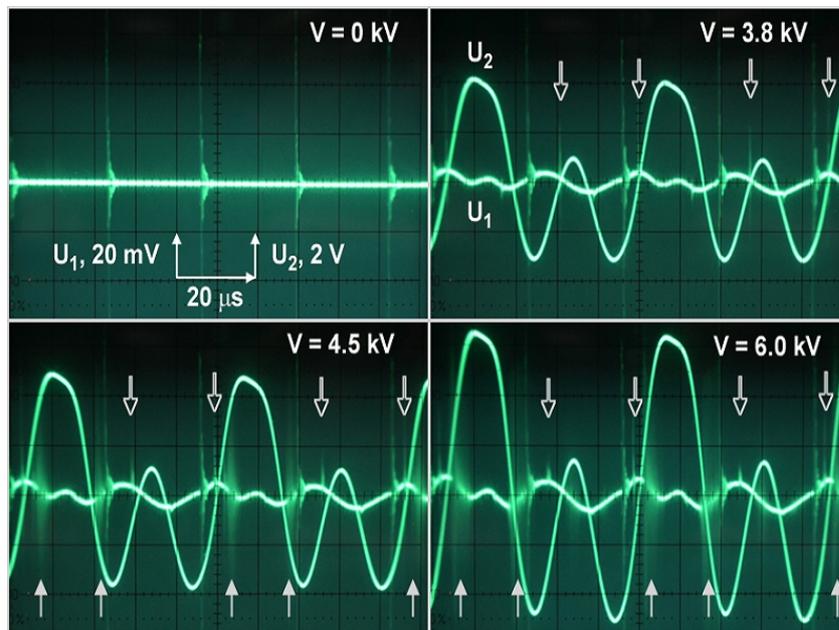


Abbildung 6.4: Spannungs- (U_2) und Stromsignale (U_1); Die Zahlen in kV_{amp} repräsentieren die Spannungsamplituden, während der Spitze-Spitze-Wert auf den Photographien aufgenommen wurde.

Den Ergebnissen von Wagner et al. folgend, schließe ich darauf, dass die DBDI unter $4 \text{ kV}_{\text{amp}}$ im homogenen Modus arbeitet und sie bei höheren Spannungen hauptsächlich durch den Betrieb im filamentären Modus charakterisiert wird.

6.3 Emissionsintensitätsverteilung

Während der Experimente in denen der Plasmajet als weiche Ionisationsquelle verwendet wird, konnte beobachtet werden, dass schon eine geringe Spannungsänderung das Massenspektrometersignals um zwei Größenordnungen verändern kann. Diese Messungen haben gezeigt, dass weder hohe Flussraten, noch hohe Spannungen die Effizienz der weichen Ionisierung verbessern.

Um einen besseren Einblick in diesen relevanten Prozess zu bekommen, werden ortsaufgelöste Messungen der angeregten Heliumatome und der N_2 und N_2^+ Moleküle durchgeführt, indem die korrespondierende Emissionsintensität entlang der Entladungssachse x für verschiedene Spannungen und Flussraten von Helium gemessen wird. Die angelegte Spannung wird im Bereich von $3 - 6,5 \text{ kV}_{\text{amp}}$ eingestellt, während die Heliumflussraten $250, 500$ und 1000 ml/min betragen.

Im Bereich des ultravioletten (UV) und sichtbaren Lichts, gibt es sechs Emissionslinien der angeregten Heliumatome bei $338, 501, 587, 667, 706$ und 728 nm . Diese Linien beziehen sich auf die Übergänge von höher angeregten Niveaus zum reso-

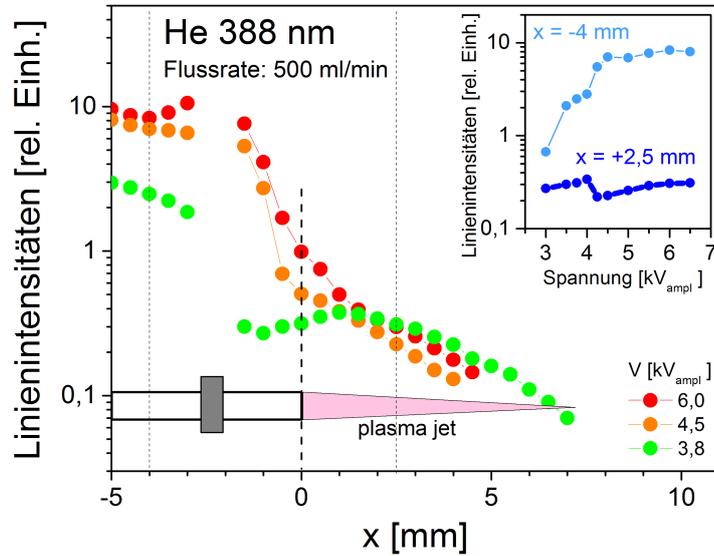


Abbildung 6.5: Räumliche Auflösung der Linienintensität von He 388 nm, gemessen bei drei verschiedenen Spannungen bei einer He-Flussrate von 500 ml/min. Innere Abbildungen: Spannungsabhängigkeit der Intensität von He 388 nm, gemessen nahe der Anode ($x = 4$ mm) und im Plasmajet ($x = +2,5$ mm). Die Fehlerbalken haben die Größe der Symbole.

nanten Niveau $2p\ ^1P_1^o$ oder dem tiefer liegenden $2p\ ^3P_{2,1,0}^o$ genauso aber auch zu den metastabilen Niveaus $2s\ ^1S^0$ und $2s\ ^3S_1$. Im Folgenden werden die Resultate für die He-Linie bei 388 nm präsentiert, die sich durch den Übergang zwischen dem $3p\ ^3P_J^o$ Niveau und dem niedrigsten metastabilen Niveau $2s\ ^3S_J$ ergibt (siehe *Abbildung 6.5*).

Die örtlichen Intensitätsverteilungen aller anderen Heliumlinien zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Jede von ihnen kann als guter Indikator für die Verteilung von angeregten Heliumatomen bezeichnet werden. Für die Einfachheit wird die Heliumlinie bei 388 nm als sehr geeignet ausgewählt, weil sie im Emissionsspektrum in der Nähe der gemessenen Molekülbanden von N_2 und N_2^+ liegt. Die Intensitätsverteilung der He 388 nm Linie wird entlang der X-Achse gemessen, startend von einer Position in der Kapillare zwischen den Elektroden. Die Position in der Gegend der Anode ist als graues Rechteck markiert. Das offene Ende der Kapillare wird mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet und als Nullposition festgelegt.

In *Abbildung 6.5* ist die Linienintensitätsverteilung der He 388 nm Linie dargestellt. Die räumliche Verteilung entlang der x-Achse wird für drei charakteristische Entladungsspannungen gemessen, bei einem konstanten Heliumfluss von 500 ml/min. Die Linienintensitäten für He 388 nm sind im Plasmajet generell wesentlich kleiner

als diejenigen in der Kapillare. Allerdings weisen die Intensitäten in der Kapillare und im Jet eine ziemlich unterschiedliche Abhängigkeit von der angelegten Spannung auf. Dieses Verhalten wird in *Abbildung 6.5* (innere Abbildung) gezeigt. Die Linienintensität von He 388 nm wird an einer fixen Position in der Kapillare gemessen und steigt um eine Größenordnung, wenn man die Spannung von $3 \text{ kV}_{\text{amp}}$ auf $6,5 \text{ kV}_{\text{amp}}$ erhöht, wobei es bei $4 \text{ kV}_{\text{amp}}$ einen Knickpunkt gibt. Im Gegensatz dazu steigen die Intensitäten im Jet bei $x = +2,5 \text{ mm}$ in der Region von $3 - 4 \text{ kV}_{\text{amp}}$ zunächst an. Bei höheren Spannungen weisen die Intensitäten einen signifikanten Einbruch auf, gefolgt von einem sanften Anstieg bei wieder ansteigender Spannung. Die vorliegenden Messungen zeigen, dass sich angeregte Heliumatome am weitesten in den Plasmajet ausbreiten, wenn die Spannung unterhalb eines kritischen Wertes von $4 \text{ kV}_{\text{amp}}$ ist. Dies steht im Einklang mit qualitativen Ergebnissen, die in dem vorherigen Abschnitt beschrieben werden. Es soll außerdem betont werden, dass an diesem Punkt die verbrauchte Menge an Entladungsenergie nur bei 30 Prozent der Energie bei maximal angelegter Spannung liegt.

Analog zu der Helium 388 nm Linie werden die Energieverteilungen für die Banden Köpfe von N_2^+ 391 nm und N_2 380 nm in den *Abbildungen 6.6* und *6.7* gezeigt. Im vorliegenden Fall ist zum einen die partielle Verteilung von N_2 380 nm für $X \leq 0$ konstant und deren Menge liegt bei 3 ppm (bei verwendetem Arbeitsgas: He 5.0), während sie für $x > 0$ bis zu dem Wert in Umgebungsluft ansteigt, was zusätzlich durch den angelegten Heliumfluss bestimmt wird. Zum anderen werden angeregte Stickstoffionen und Stickstoffatome durch Stöße mit den angeregten oder geladenen Teilchen, die Entladungsregion verlassen, produziert. Demzufolge kann man in den *Abbildungen 6.6* und *6.7* sehen, dass ein Maximum der angeregten N_2^+ und N_2 im Plasmajet an einer bestimmten Stelle von der Kapillaröffnung entfernt auftritt. Im filamentären Modus, bei Spannungen höher als $4 \text{ kV}_{\text{amp}}$, sind diese Maxima näher an der Kapillaröffnung als im homogenen Modus der Entladung. Das Maximum von N_2^+ im Plasmajet tritt im homogenen Modus bei Spannungen in der Nähe des kritischen Punktes von $4 \text{ kV}_{\text{amp}}$ auf, welches in *Abbildung 6.6* durch die Verteilung bei angelegten $3,8 \text{ kV}_{\text{amp}}$ verdeutlicht wird. In *Abbildung 6.7* ist zu sehen, dass zwischen dem Maximum von N_2 380 nm und von N_2^+ (siehe *Abbildung 6.6*) eine Verschiebung in Richtung der Spitze des Plasmajets existiert. Dieses Maximum ist auch bei den schon wesentlich früher durchgeführten Mapping-Messungen für Helium ersichtlich (siehe *Abbildung 5.2*). Jedoch kann bei höheren Spannungen diese Verschiebung nicht mehr beobachtet werden.

Der Vergleich der *Abbildungen 6.5* und *6.6* zeigt, dass die spannungsabhängigen Intensitäten der He 388 nm Linie und der dem Molekülband von N_2^+ 391 nm bei fes-

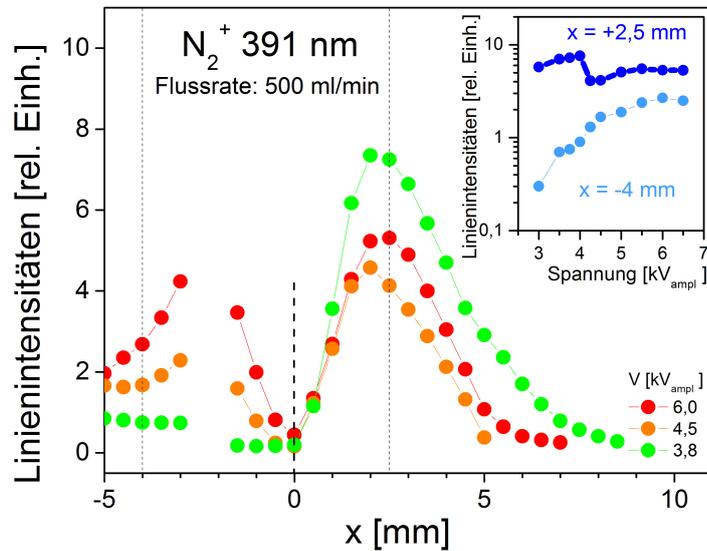


Abbildung 6.6: Räumliche Auflösung der Linienintensität des Bandenkopfes von N_2^+ 391 nm gemessen bei drei verschiedenen Spannungen bei einer He-Flussrate von 500 ml/min. Innere Abbildung: Spannungsabhängigkeit der Intensitäten von N_2^+ 391 nm gemessen, gemessen nahe der Anode ($x = 4$ mm) und im Plasmajet ($x = +2,5$ mm). Die Fehlerbalken haben die Größe der Symbole.

ten x -Positionen in der Kapillare und im Plasmajet von ähnlichem Aussehen sind. Hingegen zur He 388 nm Linie weist die Molekülbande von N_2^+ 391 nm in der Nähe der Anode ($x = -4$ mm) eine wesentlich kleinere Spannungsabhängigkeit der Intensität auf als im Plasmajet bei der Position $x = +2,5$ mm.

Die spannungsabhängigen Intensitäten der N_2 380 nm Bande zeigen ein ähnliches Verhalten, wie He 388 nm und N_2^+ 391 nm. Sie steigen monoton mit größer werdender Spannung bis zu $4 \text{ kV}_{\text{amp}}$ an, wo es dann einen klaren Einbruch gibt, nach dem die Intensitäten wieder kontinuierlich ansteigen. Jedoch in der Kapillare nahe der Anode verändert sich die Intensität der N_2 380 nm Bande um zwei Größenordnungen bei einem Spannungsbereich zwischen $3,5$ und $6 \text{ kV}_{\text{amp}}$. Der steilste Intensitätsanstieg erscheint, wenn sich die angelegte Spannung dem kritischen Wert von $4 \text{ kV}_{\text{amp}}$ nähert.

Es kann hervorgehoben werden, dass die präsentierten Spannungsabhängigkeiten für alle drei Fälle reproduzierbar und ohne Hysterese sind. Die generelle Reproduzierbarkeit dieser Resultate wird mit vier baugleichen Elektrodensets und durch mehrmalige Messung derselben überprüft. Gleichwohl ist die kritische Spannung

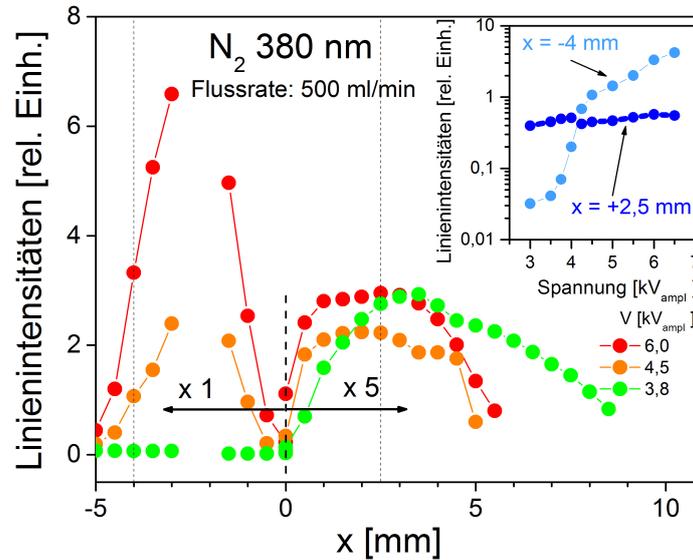


Abbildung 6.7: Räumliche Auflösung der Linienintensität des Bandenkopfes von N_2 380 nm, gemessen bei drei verschiedenen Spannungen bei einer He-Flussrate von 500 ml/min. Innere Abbildungen: Spannungsabhängigkeit der Intensitäten von N_2 380 nm, gemessen nahe der Anode ($x = 4$ mm) und im Plasmajet ($x = +2,5$ mm). Die Fehlerbalken haben die Größe der Symbole.

leicht abweichend für die verschiedenen Elektrodensets und variiert von 3,8 bis 4,3 kV_{amp} . Dies hängt offenbar von der Qualität des Kontakts von Quarz und Metall in jedem einzelnen Fall ab. Hingegen konnte bei verschiedenen Heliumflussraten (250 bis 1000 ml/min) kein Einfluss auf den kritischen Spannungswert beobachtet werden. In der früheren Arbeit von Olenici-Crasciunescu [OC09] wurde jedoch eine starke Abhängigkeit der Intensitätsverteilung durch den Heliumfluss beobachtet. Die Flussabhängigkeit wird in *Abbildung 6.8* dargestellt, in denen die Linienintensitätsverteilungen entlang der x -Achse von He 388 nm, N_2^+ 391 nm und 380 nm aufgenommen im homogenen Modus bei 3,8 kV_{amp} und einem Fluss von 500 ml/min verglichen mit den gewonnenen Daten bei gleichen Spannungen für niedrige (250 ml/min) und höhere (1000 ml/min) Heliumflussraten präsentiert werden.

Die gemessenen Intensitäten in der Anodenregion und im Plasmajet werden mit steigendem Gasfluss größer. Simultan wird die Weite ihrer Verteilung im Plasmajet länger und ist auch weiter von der Kapillaröffnung entfernt. Dies geschieht, da mit steigenden Flussraten die Verteilung der angeregten Spezies in der Kapillare zunehmend asymmetrisch wird.

Wenn man sich die Linienintensitätsverteilungen in der gesamten Region zwischen den Elektroden anschaut, zeigen sie einen nahezu symmetrischen Verlauf für He-

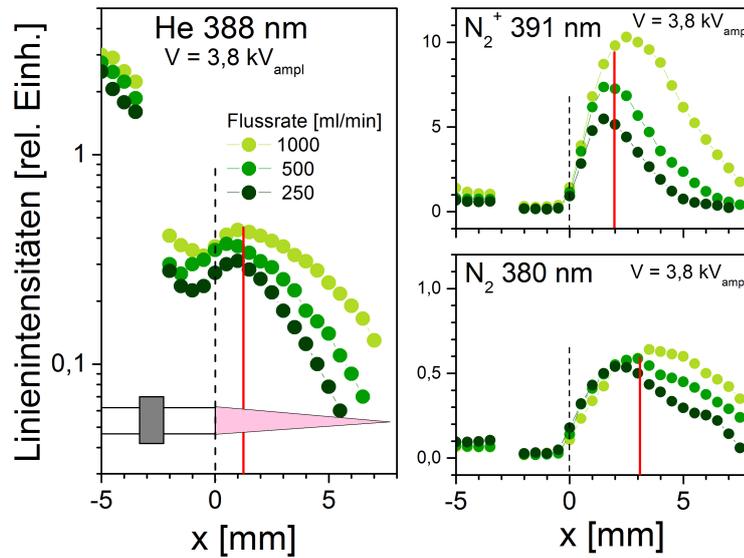


Abbildung 6.8: Räumliche Auflösung der Linienintensität von He 388 nm zusammen mit den Intensitäten der Bandenköpfe von N_2^+ 391 nm und N_2 380 nm, gemessen im homogenen Modus bei verschiedenen He-Flussraten.

liumflussraten von bis zu 200 ml/min. Wenn der Fluss weiter ansteigt, werden die Intensitäten in der Region der inneren Elektrode (Kathode) geringer, während sie in der Anodenregion und im Jet stärker werden. Da die Dichte der N_2^+ essentiell für die Protonierung von Wasser und die weiche Ionisierung ist (siehe *Abbildung 6.8*), könnte man geradewegs darauf schießen, dass die höchsten Gasflüsse zur besten Effizienz für die weiche Ionisierung führen müssten. Jedoch beeinflussen hohe Flüsse des Betriebsgases die Dichte der zu untersuchenden Analyten in der Reaktionskammer, so dass ein Optimum für die weiche Ionisierung in diesem Fall bei moderaten Gasflüssen erwartet wird.

6.4 Verteilung der Rotationstemperaturen von N_2^+

Durch die Messungen in diesem Experiment kann man Informationen über die Rotationstemperaturen der N_2^+ Moleküle ableiten, unter Verwendung der Linienintensitäten des N_2^+ Bands mit dem Maximum bei 391 nm. Die molekulare Rotationstemperatur ist die Anregungstemperatur bewirkt durch den Boltzmannplot der die Bevölkerung der relevanten Rotationsniveaus beinhaltet und ein wichtiges Element in der Plasmadiagnostik repräsentiert. Wegen der Bildung eines Gleichgewichts zwischen Rotations- und Translationsenergien durch schnelle Stöße, sind die Rota-

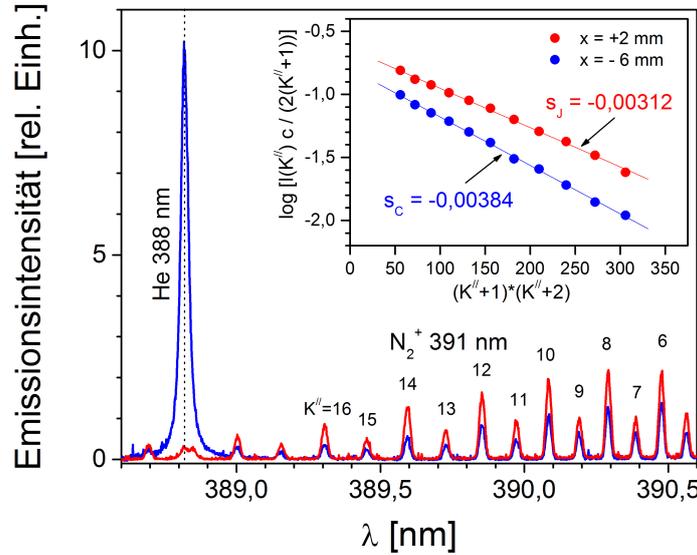


Abbildung 6.9: Emissionsspektren von He 388 nm und Teilen des N_2^+ 391 nm Bandes gemessen im homogenen Modus bei 3,8 kV_{amp} in der Kapillare (blaue Linie) und im filamentären Modus bei 6,5 kV_{amp} im Plasmajet (rote Linie), beides bei He-Flussraten von 500 ml/min.

tionstemperaturen allgemein als zuverlässiger Indikator für die Gasttemperaturen akzeptiert. Als Beispiel sind Spektren in *Abbildung 6.9* geplottet, welche die Region der He-Linie 388 nm und dem Kopf des N_2^+ Molekülbandes bei 391 nm in zwei extremen Fällen darstellen.

Im ersten Fall wird das Spektrum in der Kapillare an Position $x = -6$ mm gemessen. In diesem Fall beträgt die angelegte Spannung 3,8 kV_{amp} und die DBDI läuft im homogenen Modus. Im zweiten Fall wird das Spektrum bei $x = +2$ mm gemessen und die DBDI war im filamentären Modus bei 6,5 kV_{amp}.

Die Moleküllinien sind in *Abbildung 6.9* mit den Quantenzahlen K'' beschriftet, welche zu den entsprechenden unteren Rotationsniveaus gehören. Generell ist die Bevölkerung der angeregten Niveaus n_i eines Quanten-Systems im Gleichgewicht durch die Boltzmannverteilung $n_i \propto g_i \exp(-E_i/k_B T)$ beschrieben, wobei g_i und E_i das statistische Gewicht und die Energie im i -ten Niveau sind, während k_B und T die Boltzmannkonstante, beziehungsweise die Anregungstemperatur darstellen. Durch Messen der Intensitäten $I_{ik} \propto (1/\lambda_{ik})n_i A_{ik}$ der optisch dünnen Linien (λ_{ik} : Wellenlänge der jeweiligen Linie, A_{ik} : Linienübergangswahrscheinlichkeit) für den Übergang $i \rightarrow k$, kann die Anregungstemperatur durch den Boltzmannplot über die lineare Beziehung von $\ln(\lambda_{ik} I_{ik} / g_{ik} A_{ik})$ und $E_i/k_B T$ evaluiert werden. Die Rotationsstemperaturen für das N_2^+ Band werden hier mit den relativen Intensitäten $I(K'')$

von elf markierten Linien (von $K''=6$ bis $K''=16$, siehe *Abbildung 6.9*) gemessen. Folgt man den Ausdrücken von Referenz [Bou87], werden die kalkulierten Werte von $\log | I(K''c/(2(K''+1))) |$ gegen die Werte von $(K''+1)(K''+2)$ aufgetragen. Hierbei beträgt der Faktor c Werte von 1 oder 2, für die entsprechend geraden und ungeraden Quantenzahlen $I(K'')$. Aus den Steigungen s kann dann durch die linearen Zusammenhänge die Rotationstemperatur $T_{rot}(K)$ errechnet werden, die sich zu $-1,296/T$ ergibt.

Für dieses Beispiel (siehe *Abbildung 6.9*) zeigen die Boltzmannplots klare Unterschiede in den Steigungen. Im ersten Fall beträgt die Steigung $s_c = -0,00312$, während sie im zweiten Fall $s_J = -0,00384$ beträgt. Die statistischen Fehler und Unsicherheiten des gemessenen Signals eingeschlossen, betragen die errechneten Rotationstemperaturen in der Kapillare bei $3,8 \text{ kV}_{amp}$ und im Jet bei $6,5 \text{ kV}_{amp}$ Werte von $(337 \pm 8) \text{ K}$ beziehungsweise $(415 \pm 10) \text{ K}$.

Die präsentierten Ergebnisse sind ein Teil der Messungen der räumlichen Verteilung der Rotationstemperaturen für einen Heliumfluss von 500 ml/min . Die endgültigen Resultate werden in *Abbildung 6.10* (links) dargestellt. Die Messungen der Rotationstemperaturen im homogenen und im filamentären Modus werden entlang der Entladungsachse durchgeführt, von der Mitte der Kapillare zu den Positionen im Plasmajet, wo die Linien der N_2^+ 391 nm Bande noch messbar sind. Wie in der *Abbildung 6.10* gezeigt, sind die Rotationstemperaturen für die DBDI, betrieben im homogenen Modus, praktisch die gleichen (ungefähr 40 K über der Raumtemperatur). Im filamentären Modus ist dort ein klarer Anstieg der Rotationstemperatur zu sehen, wenn sie sich dem Übergang der Anodenregion nähert und ihre Werte im Jet bei 410 K in Sättigung übergehen. Der Einfluss der angelegten Spannung und der Heliumflussraten auf die Rotationstemperatur ist auf der rechten Seite von *Abbildung 6.10* dargestellt.

Generell sinkt die Rotationstemperatur mit steigenden Heliumflussraten, was plausibel ist, da in diesem Fall die Kühlung der Entladung durch Konvektion effizienter ist. Bis zu einer kritischen Spannung von 4 kV_{amp} bleiben die Rotationstemperaturen bei einem vorgegebenen Heliumfluss konstant. Bei Spannungen über diesem kritischen Wert zeigen die Rotationstemperaturen einen monotonen Anstieg, so dass bei der höchsten angelegten Spannung in diesem Experiment die Rotationstemperaturen mehr als 100 K über der Raumtemperatur liegen. Im folgenden Abschnitt wird diese signifikante Änderung der Rotationstemperaturen dargestellt, die zu wichtigen Schlüssen über die Bildung von N_2^+ unter diesen gegebenen experimentellen Bedingungen führt.

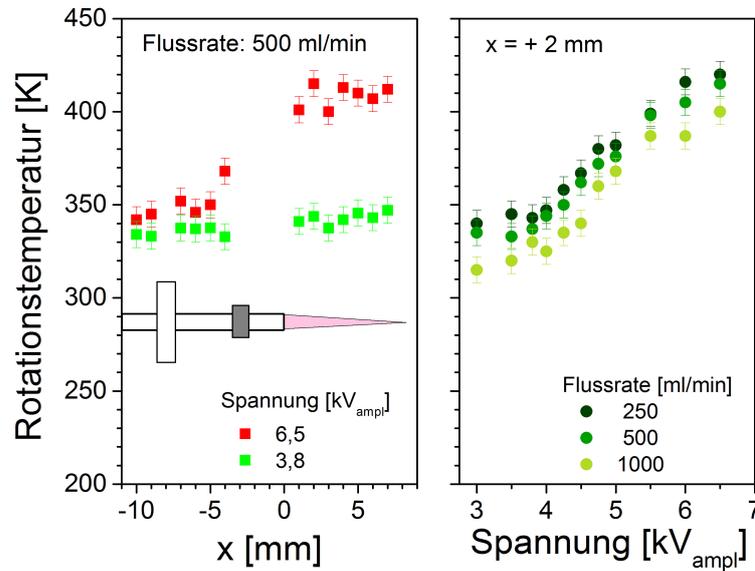


Abbildung 6.10: Links: Räumliche Verteilung der N_2^+ Rotationsstemperaturengemessen bei konstantem Heliumfluss (500 ml/min) im homogenen (grün) und im filamentären Modus (rot).

Rechts: Abhängigkeit der N_2^+ Rotationsstemperaturen bei konstanter Spannung und Messort bei verschiedenen He-Flussraten.

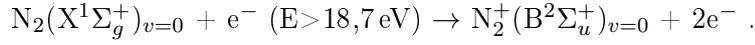
6.5 Erörterung der Ergebnisse

Der Grundzustand des Stickstoffmoleküls $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ wird meistens als entscheidender Teil für die Dissoziation von Wasser und die weiche Ionisierung bei atmosphärischen Plasmen betrachtet. Unter den Bedingungen dieses Experiments ist die Bevölkerung des $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ Niveaus im Plasmajet direkt von den Übergängen $N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ abhängig, in denen die N_2^+ 391 nm Bande erscheint. Hierbei ist die Intensität der N_2^+ 391 nm Bande im Plasmajet ein wichtiger Faktor für die Abschätzung der weichen Ionisierung.

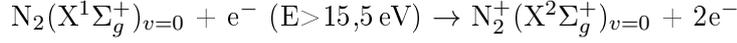
Anregung von N_2^+ und N_2

Im Gegensatz zu heliumbasierenden Entladungen kann die N_2^+ Emissionslinie bei 391 nm nicht in dielektrisch behinderten Entladungen betrieben mit reinem Stickstoff bei Atmosphärendruck angeregt werden [Qay05]. In Helium-DBDs kann das $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ Niveau prinzipiell sowohl über Elektronenstoß als auch mittels Ladungstransfer durch Kollision mit höher angeregten Heliumatomen bevölkert werden. Was die Kollision mit Elektronen betrifft, kann dieses Niveau möglicherweise durch zwei verschiedene Prozesse bevölkert werden. Der erste Prozess ist die Einzelschritt-

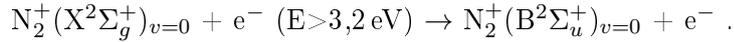
Elektronenstoßionisierung:



Der zweite Prozess zweistufige Elektronenstoßionisierung:



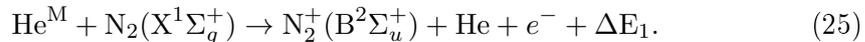
gefolgt von



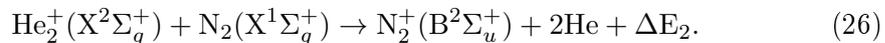
Diese Prozesse können wahrscheinlich während des beginnenden Anstiegs und frühen Abfalls des Strompulses stattfinden, wenn die Dichte der schnellen Elektronen im Inneren der Kapillare hoch ist.

Man sollte nicht vergessen, dass die DBDI nur in einer relativ kurzen Zeit brennt, in diesem Experiment weniger als 2 μs , und dass in einer dazu relativ langen Zeitdauer zwischen zwei Entladungspulsen keine schnellen Elektronen vorhanden sind. Zusätzlich können die Bildung der N_2^+ im Plasmajet und der signifikante Anstieg der Intensität der N_2^+ 391 nm Bande bei geringen Spannungen nicht durch Elektronenstoß erklärt werden.

Es ist allgemein akzeptiert, dass der Prozess der Bildung von N_2^+ in heliumbasierenden Atmosphärendruckplasmen durch die hoch-angeregten Heliumspezies, zum Beispiel angeregte Heliumatome (He^* , einschließlich der Helium-Metastabilen He^M und Ionen (He^+ , He_2^+) eingeleitet wird. Die zeitaufgelösten Messungen von Xiong et al. [Xio09] zeigen, dass die angeregten N_2^+ in dieser "dunklen" Zeitperiode zwischen zwei Entladungspulsen präsent sind, wenn das Plasma mit Helium betrieben wird. Es wird außerdem hervorgehoben, dass dies am wahrscheinlichsten durch die bei der Penning Ionisierung involvierten Helium-Metastabilen und die Stickstoffmoleküle im Grundzustand stattfindet:



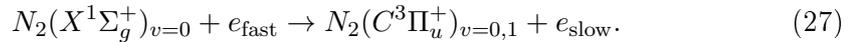
Die Helium-Metastabilen werden in den kurzen Pulsperioden zwischen den Elektroden gebildet und ihre effektive Lebensdauer in späteren Phasen ist durch die Stöße mit Bestandteilen der Luft bestimmt. Als alternativer Weg für die Bildung von ionisierten Stickstoffmolekülen (siehe [Mar09]) und darin verwiesene Referenzen) wird der Ladungstransfer von Zusammenstößen mit Helium-Dimer-Ionen und Stickstoffmolekülen vorgeschlagen:



Beide Reaktionen, (26) und (27), der Energieübertragungen zur Anregung mittels Stößen (collisional excitation energy transfer (CEET)) sind exotherm, wobei die Energiedifferenz beim Ladungstransfer wesentlich größer ist als bei der Penning Ionisierung. Im Falle der am niedrigsten liegenden Helium-Metastabilen He^M ($2s\ ^3S_J$) beträgt die Energiedifferenz $\Delta E_1 = 6650\text{ cm}^{-1}$, während er für die Reaktion (26) $\Delta E_2 = 25770\text{ cm}^{-1}$ beträgt.

Die Helium-Dimer-Ionen He_2^+ können auf verschiedene Art und Weise gebildet werden. Bei Atmosphärendruckplasmen ist der Drei-Körper-Prozess der effektivste: $\text{He}^+ + 2\text{ He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$. He_2^+ ist ein relativ stabiles Molekül und, wie in [Mar09] hervorgehoben und allgemein zugestimmt, ist es vorherrschend und von größerer Bevölkerungsdichte als die Helium-Ionen He^+ Entladungen bei Drücken von über mehreren Zehnern von mbar.

Die Wege, die zur Bevölkerung der relevanten angeregten Niveaus führen, werden schon in einem früheren Artikel [OC09] vorgeschlagen und diskutiert. Die N_2 Emissionslinie bei 380 nm gehört zum Übergang $\text{N}_2(\text{C } ^3\Pi_u^+) \rightarrow \text{N}_2(\text{B } ^3\Pi_g^+)$. Das $\text{N}_2(\text{C } ^3\Pi_u^+)$ Niveau kann über verschiedene Wege bevölkert werden. Als erstes kann es durch direkte Elektronenstoßanregung vom N_2 Grundzustand bevölkert werden:



Die Übergangsenergie der schnellen Elektronen beträgt hier 11,1 eV. Hier ist die Bevölkerungsrate für den oberen N_2 Zustand von 380 nm proportional zu Dichte der N_2 im Grundzustand und zur Dichte der schnellen Elektronen. Ein zweiter möglicher Bevölkerungsmechanismus des $\text{N}_2(\text{C } ^3\Pi_u^+)$ Niveaus ist der durch Elektronenrekombination des $\text{N}_2^+(\text{X } ^2\Sigma_g^+)$ Niveaus gefolgt vom natürlichen Zerfall. Da die Elektronendichte in der Nähe der Anode mit höheren angelegten Spannungen ansteigt, steigt ebenfalls die Elektronenrekombinationsrate von $\text{N}_2^+(\text{X } ^2\Sigma_g^+)$ und kann einen zusätzlichen Anstieg der Dichte von $\text{N}_2(\text{B } ^3\Pi_g^+)$ bewirken. Dies wird in *Abbildung 6.7* ersichtlich, die einen starken Anstieg der Linienintensität von N_2 380 nm darstellt, gemessen in der Nähe der Anode, während die ansteigende Entladungsspannung sich dem kritischen Wert von 4 kV_{amp} nähert.

Intensitätsverteilung am Ausgang der Kapillare und des Plamajets

Die seitlich gemessenen Emissionslinien der Molekülbanden in diesem Experiment sind optisch dünn. Daher besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der entsprechenden Teilchendichte der angeregten Heliumatome und den N_2 und N_2^+ Molekülen. Die optischen Dicke der seitlichen Emissionsmessungen wurde durch den Vergleich mit frontal gemessenen Emissionssignalen überprüft, das heißt mit der Emission ei-

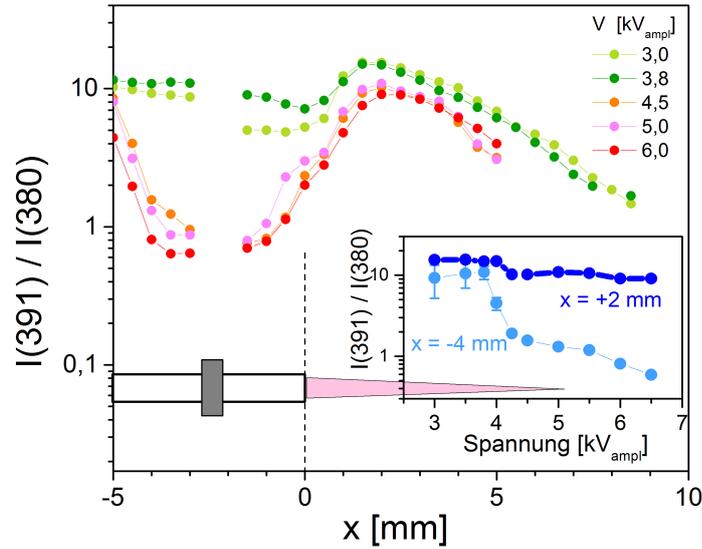


Abbildung 6.11: Links: Räumliche Verteilung der Intensitätsverhältnisse $I(391)/I(380)$ für die Banden von N_2 und N_2^+ bei fünf verschiedenen Spannungen. Innere Abbildung: Werte von $I(391)/I(380)$ in Abhängigkeit der angelegten Spannung nahe der Anode ($x = -4$ mm) und im Plasmajet ($x = +2$ mm), bei 500 ml/min Heliumfluss. Mit Ausnahme der ersten vier Punkte für $x = -4$ mm haben die Fehlerbalken die Größe der Symbole.

ner 20-fach längeren Plasmaebene. Somit liefern die relativen Intensitäten der gemessenen Bandenköpfe die Information über die relative Bevölkerung in den angeregten Niveaus der relevanten Teilchen. Einen weiteren Einblick in die Anregungs- und Abregungsprozesse unter den hier vorherrschenden Bedingungen kann man durch das Verhältnis der Linienintensitäten $I(391)/I(380)$ der N_2^+ 391 nm und N_2 380 nm Bänder erhalten. Dieses Verhältnis ist direkt proportional zum Verhältnis der Bevölkerungsdichten von $N_2^+(B\ ^2\Sigma_u^+)$ und $N_2(C\ ^3\Pi_u^+)$. Übereinstimmend mit den oben gemachten Annahmen kann die Grundzustandsdichte von N_2^+ im Plasmajet als proportional zur Dichte des $N_2^+(B\ ^2\Sigma_u^+)$ Niveaus angesehen werden. Folglich ist auch das Verhältnis $I(391)/I(380)$ proportional zum Verhältnis von $N_2^+(X\ ^2\Sigma_g^+)$ zu $N_2(C\ ^3\Pi_u^+)$. Strahlende und strahlungsfreie Abregungen von N_2^+ führen zur Bildung von neutralen Stickstoffmolekülen und sind Prozesse, die mit den Reaktionen konkurrieren, in denen $N_2^+(X\ ^2\Sigma_g^+)$ als Quelle für die Dissoziation von Wasser und die weiche Ionisierung in Atmosphärendruckplasmen dienen. Somit muss man die höheren Werte der Linienintensitätsverhältnisse $I(391)/I(380)$ als Indikator für die höhere Wahrscheinlichkeit für die weiche Ionisierung berücksichtigen.

In *Abbildung 6.11* sind die Linienintensitätsverhältnisse $I(391)/I(380)$ entlang der Entladungslänge dargestellt. Hier sind die Intensitätsverhältnisse für drei Spannun-

gen ($3,8\text{kV}_{\text{amp}}$, $4,5\text{kV}_{\text{amp}}$ und 6kV_{amp}) erzielt, unter Verwendung der in den *Abbildungen* 6.6 und 6.7 präsentierten Daten für die Linienintensitäten. Zusätzliche Daten, die noch nicht zuvor präsentiert und zum einen im homogenen Modus bei 3kV_{amp} und zum anderen im filamentären Modus bei 5kV_{amp} gemessen werden, sind ebenfalls zu sehen. Die Werte für die Verhältnisse $I(391)/I(380)$ sind klar in zwei Gruppen getrennt, den homogenen Modus zum einen und den filamentären Modus zum anderen. In der Anodenregion, an der die Konzentration von N_2 in Helium klein und konstant ist, ist das Verhältnis $I(391)/I(380)$ im filamentären Modus um eine Größenordnung kleiner als im homogenen Modus. In *Abbildung* 6.11 ist ein ausgeprägter Einbruch in der Nähe der kritischen Spannung von 4kV_{amp} zu sehen, was vermutlich mit dem Anstieg der Bevölkerung des $\text{N}_2(\text{C } ^3\Pi_u^+)$ Niveaus, infolge der ansteigenden Rekombinations- und Elektronenstoßprozesse, zusammenhängt. Die Daten in *Abbildung* 6.11 zeigen, dass die Intensitätsverhältnisse im Jet im homogenen Modus um zwei Größenordnungen höher sind, als im filamentären Modus. In Abhängigkeit der angelegten Spannung liegt das Maximum des $I(391)/I(380)$ Verhältnisses bei Distanzen zwischen 1,5 und 2 mm von der Kapillaröffnung entfernt. Diese Tatsache, kombiniert mit den zuvor präsentierten Maxima der Intensitätsverteilung von $\text{N}_2^+ 391\text{ nm}$, führt zu dem Schluss, dass ein Optimum für die weiche Ionisierung bei einer Distanz von ca. 2 mm von der Kapillaröffnung und im Betrieb der DBDI im homogenen Modus, unterhalb der kritischen Spannung erwartet werden kann.

Verteilung der Rotationstemperaturen im Plasmajet

Wenn man entscheidet, welcher der beiden oben erwähnten CEET Prozesse für die Bildung von N_2^+ dominant und daraus folglich wichtiger für die weiche Ionisierung unter diesen gegebenen experimentellen Bedingungen ist, können die Resultate aus *Kapitel* 6.4 (Verteilung der Rotationstemperaturen von N_2^+) aufschlussreich sein. Im Fall des Betriebs der DBDI im homogenen Modus, sind die Rotationstemperaturen etwas über Raumtemperatur, sowohl in der Kapillare als auch im Plasmajet, was auf den Anregungsweg (27) für die Produktion von N_2^+ bezogen werden sollte. Wie in [W.C73], [End83] berichtet, sind die Rotationstemperaturen von $\text{N}_2^+(\text{B } ^2\Sigma_u^+)$ hervorgerufen durch Penning Ionisierung nur wenige 10 Kelvin höher als die Umgebungstemperatur. Im Gegensatz dazu liefert der Charge Transfer CT für $\text{N}_2^+(\text{B } ^2\Sigma_u^+)$ Rotationstemperaturen von ungefähr 900 K [End83], [Bel97]. Übereinstimmend mit den Ergebnissen präsentiert in [Bel97] ist der entsprechende Boltzmannplot nicht linear, sondern die höheren Rotationsniveaus von $\text{N}_2^+(\text{B } ^2\Sigma_u^+)$ gebildet durch *Gleichung* (27) sind überbevölkert und weisen eine schmalere Steigung auf, als die niedriger liegenden Rotationsniveaus. Ein interessantes Verhalten der $\text{N}_2^+(\text{B } ^2\Sigma_u^+)$

$^2\Sigma_u^+$) Rotationstemperaturen wird in [Cha11b] beschrieben. Ähnlich des Falls der präsentierten DBDI im filamentären Modus, zeigt die räumliche Verteilung der N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+$) Rotationstemperaturen der in [Cha11b] beschriebenen DBDI einen Anstieg bei größeren Distanzen von der Plasmaquelle entfernt. Im Gegensatz zu den präsentierten Ergebnissen ist dieser Anstieg monoton und geht nicht in eine Sättigung über. Die Temperaturen bei den längsten untersuchten Distanzen steigen bis zu 550 K. Die Bedingungen hier und in [Cha11b] sind sicherlich nicht identisch. Zum Beispiel sind die Gasgeschwindigkeiten in diesem Experiment über eine Größenordnung höher. Zusätzlich sind die Geometrie der Entladung und das Elektrodendesign verschieden. Jedoch kann man auf der Basis der Daten der Rotationstemperaturen schließen, dass, für die DBDI im filamentären Modus und die Entladung aus [Cha11b], die Ladungstransfer-Reaktionen im Plasmajet eine signifikante Rolle spielen. Zusätzliche wichtige Erkenntnis aus [Cha11b] ist, dass die simultan gemessenen Rotationstemperaturen des OH-Moleküls in der Entladung und im Plasmajet konstant sind und im Bereich von 280 bis 300 K liegen. Die allgemeine Annahme, wie in [Cha11b] geschlossen, dass ein schnelles Gleichgewicht zwischen den Rotationsniveaus und der Translationsenergie eines Moleküls in einem Atmosphärendruckplasma existiert, ist für den Fall von N_2^+ nicht erfüllt. Die Rotationstemperaturen von N_2^+ in einem heliumbasierenden Plasma sind nicht zuverlässig durch die Gastemperaturen messbar, jedoch ein Indikator für die im Kanal produzierten N_2^+ Reaktionen. Übereinstimmend mit den hier erzielten Ergebnissen für die ansteigenden Rotationstemperaturen von N_2^+ , kann man schließen, dass unter den hier vorgegebenen experimentellen Bedingungen, die Bildung von N_2^+ Ionen im Plasmajet, produziert durch die hohen Spannungen an der DBDI im filamentären Modus, vergleichbar ist mit beiden Reaktionen, *Gleichung* (25) und (26). Dieser Schluss ist zum einen gerechtfertigt, da in solch einem gemischten Fall die Rotationstemperaturen zwischen 300 und 900 K liegen sollten. Zum anderen, sind die Rotationstemperaturen bei niedrigen Spannungen, im homogenen Modus, in der Nähe der Raumtemperatur. Der größte Teil der produzierten N_2^+ sollte dem Prozess der Penning Ionisierung zugeschrieben werden.

6.6 Vergleich des Plasmajets mit der Low Temperature Probe

Im Rahmen einer wissenschaftlichen Kooperation mit Dr. Juan F. García-Reyes hatte ich die Möglichkeit an einer sogenannten LTP-Probe (Low-temperature-plasma) Messungen durchzuführen, um deren Betriebsweise näher zu studieren und mit der DBDI zu vergleichen.

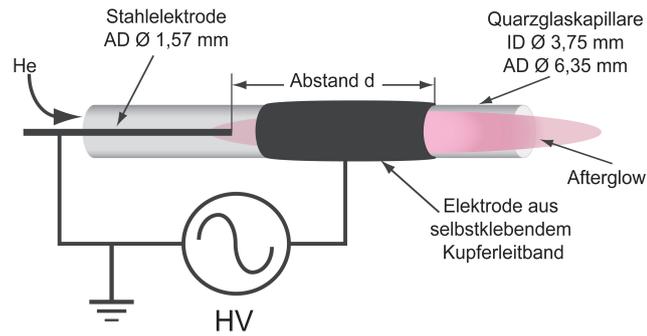


Abbildung 6.12: Experimenteller Aufbau der LTP-Probe.

Aufbau und Betrieb

Die LTP-Probe besteht aus einem Glasröhrchen (ID: 3,75 mm und AD: 6,35 mm) in welches mittig eine Stahlelektrode (AD: 1,57 mm) geschoben wird. Ein Stück Kupferleitband (Breite ca. 1 cm.) wird außen auf die Kapillare geklebt, siehe *Abbildung 6.12*. Das Glas zwischen dem Kupferleitband dient als dielektrische Barriere. An das Kupferleitband wird eine Wechselfspannung angelegt (Spannung: 10 bis 15 kV_{pp} Frequenz: 2,5 bis 5 kHz). Die Stahlelektrode wird als Erdungselektrode verwendet. Ein externes Netzteil dient als Spannungsversorgung und wird an einen Verstärker und eine Zündspule für Automobile angeschlossen um Spannungen im kV-Bereich zu erzeugen. Der Strom wird mit Hilfe einer Stromzange auf der Massenseite gemessen. Die LTP-Probe kann mit He, Ar, N₂ oder Luft betrieben werden. Die Flussraten der Gase betragen 100-2000 ml/min. Beim Anlegen einer genügend hohen Spannung zündet innerhalb der Kapillare zwischen der Stahlelektrode und dem Kupferleitband eine Entladung. Außerhalb der Kapillare bildet sich bei höheren Gasflussraten eine Plasmafackel, auch Afterglow genannt. Diese Plasmafackel hat eine Temperatur von ca. 30 °C [Zhu08], so dass es als ein kaltes Plasma angesehen werden kann, welches die Oberfläche nicht zerstört. Die in [Cha11a] und [Cha11b] verwendete Entladung ist eine LTP-Probe.

Emissionsspektroskopische Messungen

Um mögliche Unterschiede zwischen LTP-Probe und DBDI zu erklären, wird für die Gase Helium und Argon bei verschiedenen Flussraten ein 2D-Mapping erstellt. Erste offensichtliche Unterschiede sind die stark verschiedenen Dimensionen. Die LTP-Probe hat einen inneren Durchmesser der 7,5 mal größer ist als der der DBDI. Das Verhältnis innerer Durchmesser (ID) zum äußeren Durchmesser (AD) ist fast identisch (LTP-Probe: 1,69; DBDI: 2). Ein weiterer Unterschied ist, dass es bei der LTP-Probe nur ein Dielektrikum zwischen HV-Elektrode und Gas gibt, während es bei der DBDI zwei Dielektrika sind- 2 Ringelektroden um die Kapillare. Durch die

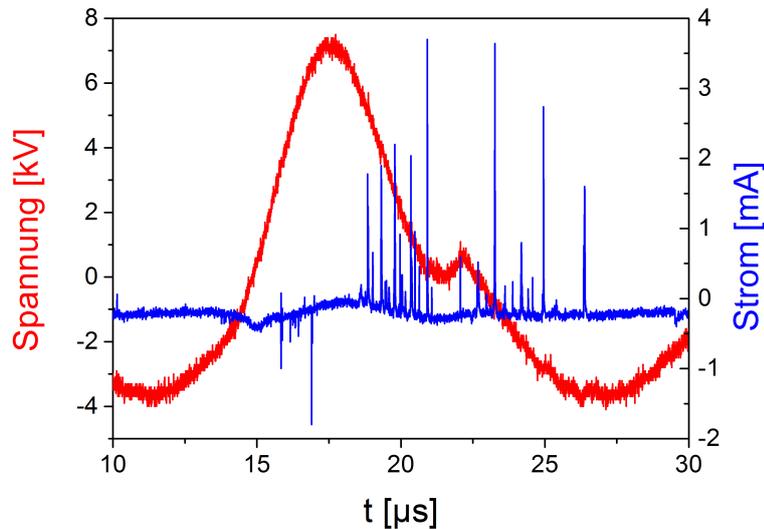


Abbildung 6.13: Spannungs- und Stromverlauf einer mit Helium betriebenen LTP-Probe bei $11 \text{ kV}_{\text{pp}}$ und 5 kHz .

Abmessungen ergeben sich auch unterschiedliche Flussraten.

Während eine DBDI mit 100 bis 500 ml/min betrieben wird, sind es bei der LTP-Probe 500 bis 2000 ml/min. Für die Argon-DBDI ergibt sich bei einer Flussrate von 100 ml/min ein 1 cm langer Jet außerhalb der Kapillare (respektive Helium 500 ml/min). Derweil werden bei der LTP-Probe für beide Gase Flussraten von mindestens 1000 ml/min benötigt, um überhaupt eine Plasmafackel außerhalb der Kapillare erkennen zu können. Erst bei Flussraten von 2000 ml/min hatte diese eine Ausbreitung von ca. 1 cm. Trotz höherer Flussraten war die gesamte Intensität wesentlich geringer als bei der DBDI, so dass bei höheren Integrationszeiten von 1000 ms gearbeitet werden musste, und sich so ein schlechteres Signal-Rauschverhältnis ergibt.

Für das 2D-Mapping wird genau wie auch in *Kapitel 4* ein OceanOptic USB4000 Spektrometer verwendet. An dieses wird eine optische Faser angeschlossen und die Spektren aufgenommen. Um die LTP-Probe in x-Richtung verfahren zu können, wird die Faser auf einem x-y-z-Tisch montiert. Die jeweiligen Gasflussraten werden mit einem Flussregler eingestellt.

Zum Zünden beider Gase wird am Generator eine Spannung von $11 \text{ kV}_{\text{pp}}$ bei $2,5 \text{ kHz}$ eingestellt. *Abbildung 6.13* zeigt den typischen Spannungsverlauf (rote Kurve) des HV-Generators und den aufgenommenen Strom (blaue Kurve). Dabei ist ersichtlich, dass das Plasma in einem filamentären Modus arbeitet, erkennbar an

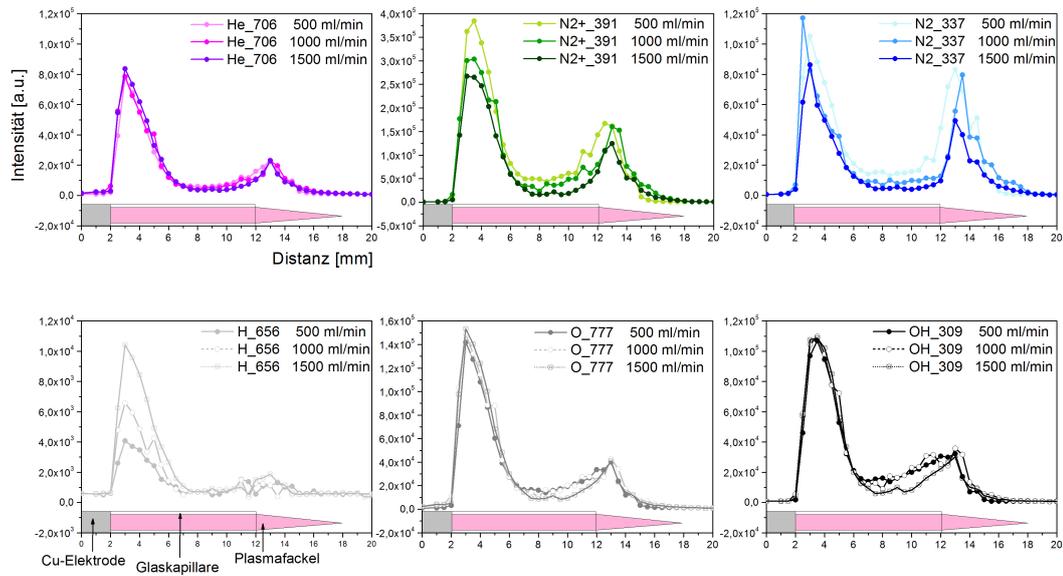


Abbildung 6.14: Verlauf der Intensitäten der Emissionslinien einer He-LTP-Probe.

den vielen zufällig verteilten Strompeaks, statt eines einzelnen Peaks wie im homogenen Modus. Bei Spannungen unter 10 kV_{pp} konnte die LTP-Probe, weder für Argon, noch für He, gezündet werden. Dies ist auch ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen LTP-Probe und DBDI.

Die Ergebnisse der emissionsspektroskopischen Messungen sind in den *Abbildungen* 6.14 und 6.15 zu sehen. Hier wird für die verschiedenen Linien (He 706 nm, Ar 763 nm, H 656 nm, O 777 nm) bzw. Moleküle (N_2^+ 391 nm und N_2 337 nm) die Intensität gegen die Distanz aufgetragen und für die verschiedenen Flüsse verglichen. In allen Abbildungen sind für alle Element und Moleküllinien- He 706 nm, Ar 763 nm, H 656 nm, O 777 nm, N_2^+ 391 nm und N_2 337 nm- zwei Maxima zu sehen, eines innerhalb der Kapillare und eins außerhalb an Umgebungsluft.

Die Maxima innerhalb der Kapillare liegen für He zwischen 2,5 und 3,5 mm, respektive bei 3 und 4 mm für Ar. Wichtiger sind die Maxima außerhalb der Kapillare. Dabei ist ein Unterschied bei dem Betrieb mit den 2 verschiedenen Gasen zu sehen. Wie auch bei der DBDI, sind die Moleküllinien für N_2^+ und die Emissionslinien von H nur im Betrieb mit Helium zu sehen, und nicht bei dem Betrieb mit Argon. Die Maxima aller Emissionslinien liegen für Argon bei 14 mm, während es bei Helium eine sehr geringe Verschiebung der Maxima zu erkennen ist, welche jedoch nicht mit Penning Ionisierung zu erklären ist (ca. 12,5 bis 13,5 mm). Das Maximum der

Tabelle 8: Intensitätsmaxima der Emissionslinien für die LTP-Probe betrieben mit Helium und Argon.

| Emissionslinien | Intensität <i>innerhalb</i> der Ka- pillare [a.u.] | Intensität <i>außer-</i> <i>halb</i> der Kapillare [a.u.] | Emissionslinien | Intensität <i>innerhalb</i> der Ka- pillare [a.u.] | Intensität <i>außer-</i> <i>halb</i> der Kapillare [a.u.] |
|-----------------|--|---|-----------------|--|---|
| He | $8,5 \cdot 10^4$ | $2,0 \cdot 10^4$ | Ar | $1,6 \cdot 10^6$ | $4,0 \cdot 10^5$ |
| N_2^+ | $4,0 \cdot 10^5$ | $1,5 \cdot 10^4$ | N_2^+ | - | - |
| N_2 | $1,2 \cdot 10^4$ | $8,0 \cdot 10^4$ | N_2 | $1,2 \cdot 10^5$ | $1,0 \cdot 10^4$ |
| H | $4,0 \cdot 10^3$ | $2,0 \cdot 10^3$ | H | - | - |
| O | $1,5 \cdot 10^5$ | $4,0 \cdot 10^4$ | O | $8,0 \cdot 10^4$ | $1,0 \cdot 10^4$ |
| OH | $1,1 \cdot 10^5$ | $3,0 \cdot 10^4$ | OH | $8,0 \cdot 10^4$ | $1,0 \cdot 10^4$ |

Emissionslinie für Helium liegt bei 13 nm. Im gleichen Bereich liegt das Maximum des Bandenkopfes der N_2^+ bei 391 nm. Etwas später bei ca. 13,5 nm liegt das Maximum des Bandenkopfes der N_2 bei 337 nm.

Rückschließend zum *Kapitel 5.5* und im Vergleich mit [Cha11b] und [Cha11a] arbeitet die Entladung LTP-Probe durch die angelegten hohen Spannungen im filamentären Modus. Dies zeigen die höheren Rotationstemperaturen im Bereich von 500 bis 900 K.

Ein großer Unterschied zu den Messungen von [Cha11b] stellt dar, dass diese nahe der Elektrode nur ein Maximum für Helium gemessen haben, keines jedoch für die anderen Emissionslinien von N_2^+ und N_2 . Daher müsste der Ladungstransfer (*Gleichung (25)*) von Zusammenstößen mit Helium-Dimer-Ionen und Stickstoffmolekülen und deren Rekombination zu N_2 sowohl räumlich wie auch zeitlich schon in der Kapillare von statten gehen und nicht erst außerhalb der Kapillare an Umgebungsluft. Die Ergebnisse der Intensitäten der Maxima der Emissionslinien innerhalb und außerhalb der Kapillare für einen auch bei der DBDI verwendeten Fluss von 500 ml/min sind in *Tabelle 8* dargestellt.

Die Intensitäten der Maxima sind innerhalb der Kapillare nahe der Elektrode bei Betrieb mit beiden Gasen um teilweise bis zu einer ganzen Größenordnung größer als außerhalb der Kapillare. Dies liegt an den stärkeren elektrischen Feldern in der Nähe der Hochspannungselektrode und daran, dass, sobald das Plasma die Kapillare verlässt, es zu mehr Reaktionen mit den Molekülen in der Luft kommt. Da bei dem Betrieb mit Helium die Intensitätsmaxima von He, N_2^+ , N_2 innerhalb und außerhalb der Kapillare fast im gleichen Größenordnungsbereich liegen, sind Reaktionen untereinander nicht zu vernachlässigen. Da auch bei den Messungen der LTP-Probe im Betrieb mit Argon innerhalb der Kapillare ein Intensitätsmaximum für N_2 in fast der gleichen Größenordnung wie das Maximum der Argon-Linie zu erkennen ist,

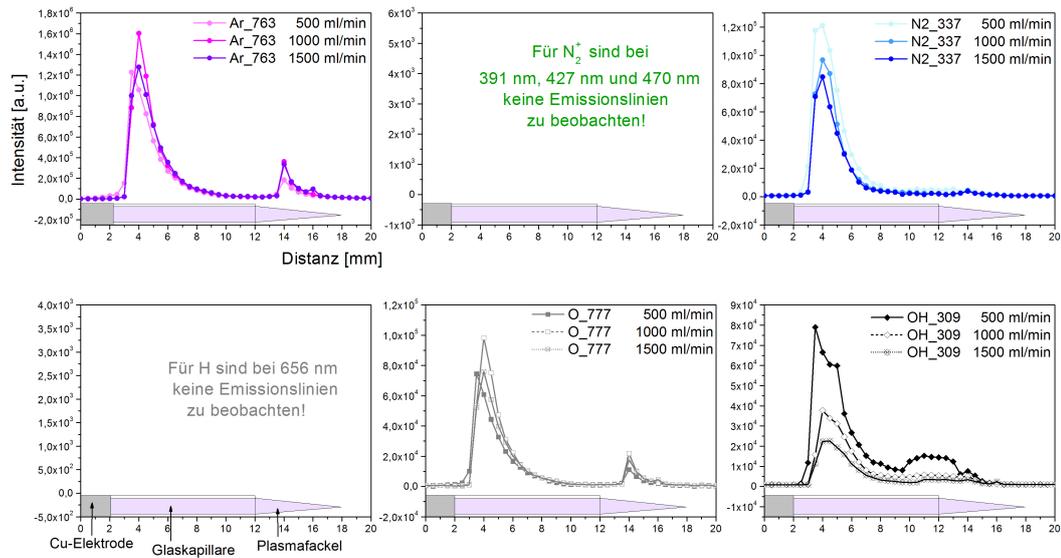


Abbildung 6.15: Verlauf der Intensitäten der Emissionslinien einer Ar-LTP-Probe.

kann hier nicht von einem Messfehler ausgegangen werden. Zumal sind die Maxima innerhalb der Kapillare für N₂⁺ und N₂ auch bei höheren Gasflussraten im Betrieb mit beiden Gasen vorhanden.

Kapitel 7

7 Anwendungen der DBDI

In diesem Kapitel wird näher auf die Verwendung der DBDI als Ionisierungsquelle am Massenspektrometer (MS) eingegangen. Schon frühere Messungen haben gezeigt, dass die DBDI als Ionisierungsquelle im MS und IMS angewendet werden kann [Mic07], [Hay09]. Es wurden verschiedene Analyten getestet und die DBDI unter verschiedenen räumlichen Geometrien mit 2 Arbeitsgasen, Helium und Argon, betrieben.

Einleitend werden Grundlagen zur Massenspektrometrie angeführt.

Die in dieser Arbeit gemachten neuen Erkenntnissen zu den verschiedenen Modi der DBDI, homogen und filamentär, bei unterschiedlich angelegten Spannungen und unter Verwendung verschiedener Arbeitsgase, Helium, Argon und Argon/NH₃ werden in den folgenden Abschnitten am Massenspektrometer, mit zwei differenzierten experimentellen Aufbauten näher untersucht und die Ergebnisse präsentiert.

Bei dem ersten Aufbau wird die DBDI gekoppelt mit dem Thermospray vor ein Massenspektrometer montiert und an Hand von verschiedenen Parametern das Massenspektrometersignal optimiert. Im Anschluss wird das Verhalten des optimierten Massenspektrometersignals bei den zwei verschiedenen Modi untersucht.

Bei dem zweiten Aufbau wird die Probe durch einen Laser von einer Oberfläche desorbiert und anschließend die gasförmigen Analyten durch die DBDI ionisiert. Hier wird die DBDI mit Helium, Argon und einer Mischung aus Ar und Ammoniak betrieben und ebenfalls das Verhalten des Massenspektrometersignals bei den verschiedenen Modi analysiert.

7.1 Massenspektrometrie im Allgemeinen

Die Massenspektrometrie ist aus der organischen Chemie nicht mehr wegzudenken und zählt dort zu den wichtigsten analytischen Messmethoden. Die Massenspektrometrie wird verwendet, um die Masse verschiedener organischer Moleküle (Peptide, Proteine, Aminosäuren,...) zu bestimmen, um Verbindungen aus der zu untersuchenden Probe durch den Vergleich mit Massenspektrometrie-Datenbanken zu identifizieren (Drogen- und Umweltanalytik), zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung von Molekülen, und um Auskunft über die Struktur des Analyten durch Fragmentierung (Sequenzierung) zu erhalten.

Ein Massenspektrometer besteht hauptsächlich aus drei Bestandteilen: eine Ionenquelle, ein Analysator und ein Detektor. Jedes dieser Bauteile gibt es in verschiedenen Funktionsweisen, die miteinander kombiniert werden können.

Zuerst wird die Probe vorbereitet. Anschließend wird diese ionisiert. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen. Die Wahl der Ionisierungsquelle hängt vor allem vom Analyten ab und der Frage, wie ionisiert werden soll.

Die am meisten verwendeten Ionisierungstechniken bei Atmosphärendruck sind die chemische Ionisierung (APCI), die Photoionisierung (APPI) und das Elektrospray (ESI). Diese drei, APCI, APPI und ESI ionisieren auf unterschiedliche Art und Weise und haben daher auch verschiedene Anwendungsgebiete.

Bei der APCI werden die Ionen in der Gasphase erzeugt. Der Analyt wird über ein Thermospray bei Temperaturen von 300 bis 400 °C mit einem Stickstoffstrom zerstäubt und das Lösemittel verdampft. Durch das Anlegen einer Spannung von 5 V an einer nadelförmigen Elektrode (Koronaadel) wird der Analyt durch ein Plasma (Koronaentladung) ionisiert. Man erhält eine starke Fragmentierung des Analyten und kann so Informationen über dessen Struktur erhalten. Diese Ionisierungsart wird auch harte Ionisierung genannt. Sie hat den Vorteil, dass sie direkt an eine HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) gekoppelt werden kann, solange die Moleküle thermisch stabil genug sind.

Bei der APPI werden die Analyten durch das ultraviolette Licht einer Krypton-Lampe ionisiert. Die von der Lampe ausgesendeten Photonen haben Energien im Bereich von 10 eV, welche ausreichen, den Analyten zu ionisieren.

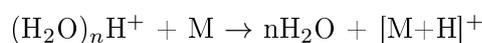
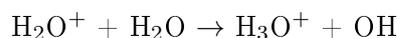
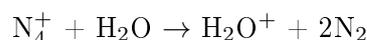
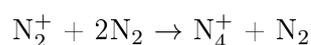
In der biochemischen Forschung wird vor allem die Elektrospray-Ionisierung ESI verwendet. John B. Fenn hat das Elektrospray etabliert und erhielt hierfür 2002 den Nobelpreis. Die Lösung mit geladenen und polaren Substanzen wird versprüht und ionisiert. Das Lösemittel in den entstandenen Tropfen wird verdampft, bis diese in wiederum kleinere Tropfen zerfallen, wodurch immer kleinere Tröpfchen bis zu 1 nm entstehen können. Sie stellt eine hoch sensitive Methode dar und wird vor allem für große und polare Moleküle verwendet. Dieses Ionisierungsverfahren zählt ebenso wie die DBDI zur weichen Ionisierung. In der Gruppe von Cooks et al. wurde die Desorption mittels Elektrospray erstmals eingeführt [Tak04]. Durch das von Cody entwickelte Verfahren zur direkten Analyse in Echtzeit, gibt es nun viele verschiedene Methoden im Bereich der Ionisierungstechniken bei Atmosphärendruck [Cod05], [Wes10], [Ven08], [Mey11].

Eine alternative zur Koronaentladung stellen dielektrisch behinderte Plasmen dar. Sie werden für die Atomisierung von flüchtigen Stoffen verwendet, ebenso auch als eigenständige Ionisierungsquelle am atmosphärischen Massenspektrometer oder IMS.

Im Massenspektrometer werden die Ionen durch ein elektrisches Feld beschleunigt und von einem magnetischen Feld abgelenkt, so dass sie ihrer Masse nach eine unterschiedliche Ablenkung erfahren, beziehungsweise nach ihrem Masse- Ladungsverhältnis m/z aufgetrennt werden. In einem Detektor können sie dann registriert werden [Bud92].

Das am ISAS verwendete Massenspektrometer (Thermo LCQ Classic) hat als Analysator eine Ionenfalle, in der die Ionen eingefangen werden und dann entsprechend ihres Masse-Ladungsverhältnisses herausgegeben werden.

Bei der Anwendung der DBDI wird der Plasmajet mit Helium als Arbeitsgas verwendet. Ebenso wie bei der APCI spielt Stickstoff in Form von N_2^+ eine große Rolle. Dieser reagiert mit zusätzlichem Stickstoff zu N_4^+ . Im Folgenden ionisiert N_4^+ Wasser durch Ladungstransfer zu H_2O^+ , welches im nächsten Schritt zu H_3O^+ reagiert. Durch die Verbindung mit zusätzlichen Wassermolekülen werden Wasser-Cluster gebildet $H^+(H_2O)_n$. Das H^+ spaltet sich ab und lagert sich an den Analyten an $[M+H]^+$, welcher dann im Massenspektrometer als protoniertes Molekül nachgewiesen werden kann.



Es werden für diese Arbeit zwei verschiedene Analytzuführungen vor dem Massenspektrometer angewandt. Zum einen wird der Analyt durch Thermospray in die Gasphase gebracht, zum anderen über Laserdesorption. In beiden Fällen diente der Plasmajet als Ionisierungsquelle.

7.2 Thermospray und DBDI am MS

Bei Verwendung eines Thermosprays wird der in einem Lösungsmittel gelöste Analyt durch eine Kapillare zum Massenspektrometer geleitet. Das Ende dieser Kapillare kann bis auf 400 °C geheizt werden, wodurch beim Austreten mit Hilfe eines sehr kleinen Stickstoffstroms aus der Kapillare heraus sich ein feines nebelartiges Spray ausbildet. Auf Grund der hohen Temperaturen am Auslass verdampft das Lösungsmittel, in unserem Fall 50:50 Methanol (MeOH)/ H_2O oder 50:50 Acetonitril (ACN)/ H_2O . Anschließend wird der Analyt zur DBDI geleitet, wo er ionisiert wird. Bei den folgenden Messungen wird eine DBDI mit gelöteten Elektroden verwendet.

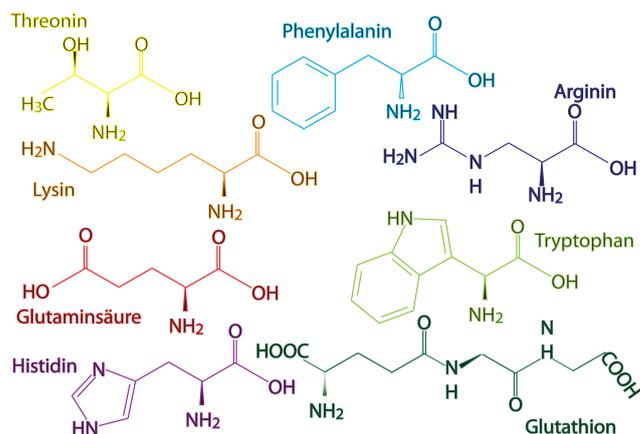


Abbildung 7.1: Strukturformeln der verwendeten Aminosäuren.

Je nach Analyt ist es jedoch möglich, dass diese schon durch das Thermospray eine Ladung tragen. Dies war bei den ersten Messungen mit Reserpine ($10 \mu\text{mol/L}$) als Analyt der Fall.

Reserpine mit einer Masse von $608,89 \text{ g/mol}$ dient als eine der wichtigsten Modellsubstanzen in der Massenspektrometrie. Es zeigt sowohl im negativen, wie auch im positiven Modus des Massenspektrometers sehr gute Signale, bei einem geringen Rauschen und kaum Fragmentierung. Diese kann aber bei Reserpine unkompliziert am Massenspektrometer künstlich hervorgerufen werden. Reserpine wird außerdem verwendet um die Messungen der DBDI mit den am ISAS durchgeführten Messungen des DB-NANO-ESIs zu hinsichtlich der Ionisierungseffizienz vergleichen.

Bei der Verwendung von Reserpine ist schon ohne die DBDI ein Signal am Massenspektrometer zu sehen, welches nach Anschalten der DBDI stark sinkt. Somit mussten andere geeignete Analyten gefunden werden, um die Messungen der DBDI-Moden am Massenspektrometer fortzusetzen.

Diese werden schnell in Form von verschiedenen Aminosäuren gefunden. Sie sind in *Abbildung 7.1* mit ihren chemischen Strukturen und ihren Eigenschaften, in *Tabelle 9* dargestellt. Alle Proteine setzen sich aus Aminosäuren zusammen und regulieren die meisten biochemischen Prozesse im menschlichen Körper. Sie nehmen dort als Enzyme, Hormone, Botenstoffe mannigfaltige Aufgaben wahr und können auch bei gesundheitlichen Problemen hilfreich sein. Daher sind Aminosäuren für den menschlichen Organismus nicht wegzudenken und somit eine unschädliche Probesubstanz.

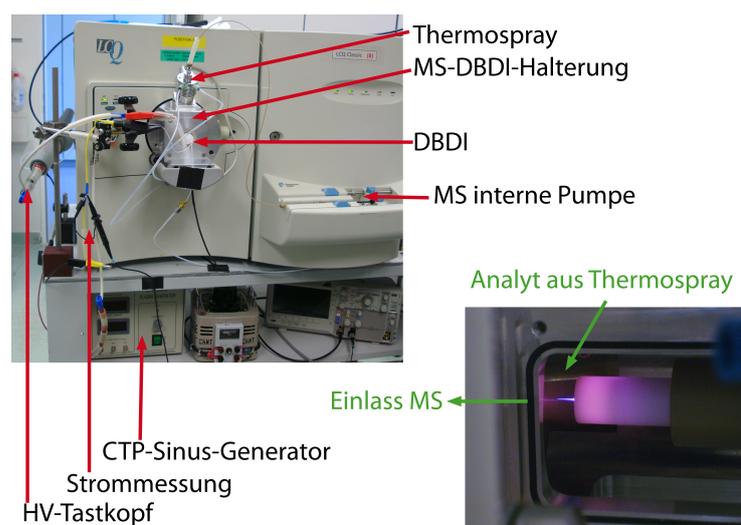
Die verwendeten Aminosäuren werden aus einer Stammlösung auf eine Konzentration von $100 \mu\text{mol/L}$ mit 50:50 MeOH/ H_2O verdünnt. Um herauszufinden, welche Aminosäuren überhaupt durch die DBDI ionisiert werden können, wird zuerst eine Mischung mit allen 8 Aminosäuren der gleichen Konzentration von $100 \mu\text{mol/L}$ angemischt. Die Analytlösung wird auf eine Spritze aufgezogen und mit der internen

Tabelle 9: Verwendete Aminosäuren, ihre exakte Masse, $[M+H]^+$ und ihre Polarität.

| Aminosäuren | exakte Masse [g/mol] | $[M+H]^+$ [g/mol] | Polarität |
|---------------|----------------------|-------------------|-----------|
| Threonin | 119,05824 | 120,06551 | polar |
| Lysin | 146,10553 | 147,11280 | polar |
| Glutaminsäure | 147,05316 | 148,06043 | polar |
| Histidin | 155,06948 | 156,07675 | polar |
| Phenylalanin | 165,07898 | 166,08625 | unpolar |
| Arginin | 174,11168 | 175,11895 | polar |
| Thryptophan | 204,08988 | 205,09715 | unpolar |
| Glutathion | 307,08381 | 308,09108 | Tripeptid |

Pumpe des Massenspektrometers über Kapillaren zum Thermospray geleitet. Die Flussrate der Analytlösung beträgt $3 \mu\text{L}/\text{min}$ und wird bei den ersten Messungen konstant gehalten um die übrigen Parameter auf das beste Massenspektrometersignal über den gesamten Ionenstrom (TIC) zu optimieren.

Diese Parameter betreffen alle an der Messung beteiligten Bauteile, die DBDI, das Thermospray und das Massenspektrometer. Zuerst werden die Standardeinstellungen des Thermosprays und des Massenspektrometers verwendet und die Parameter der DBDI verändert: Distanz zum Einlass des Massenspektrometers, Geometrie (frontal oder seitlich mit einem Winkel), Gasflussrate des Betriebsgases Helium. Die an der DBDI angelegte Spannung wird mit ca. 4 kV_{pp} im homogenen Modus eingestellt und für alle weiteren Messungen beibehalten. Zur Erzeugung der Hochspannung wird der CTP-Sinus-Generator verwendet. Die Spannung wird über einen Hochspannungstastkopf (Tektronix P 6015) und der Strom über einen 100Ω Wi-

**Abbildung 7.2:** Photo des experimentellen Aufbaus der DBDI vor dem Massenspektrometer.

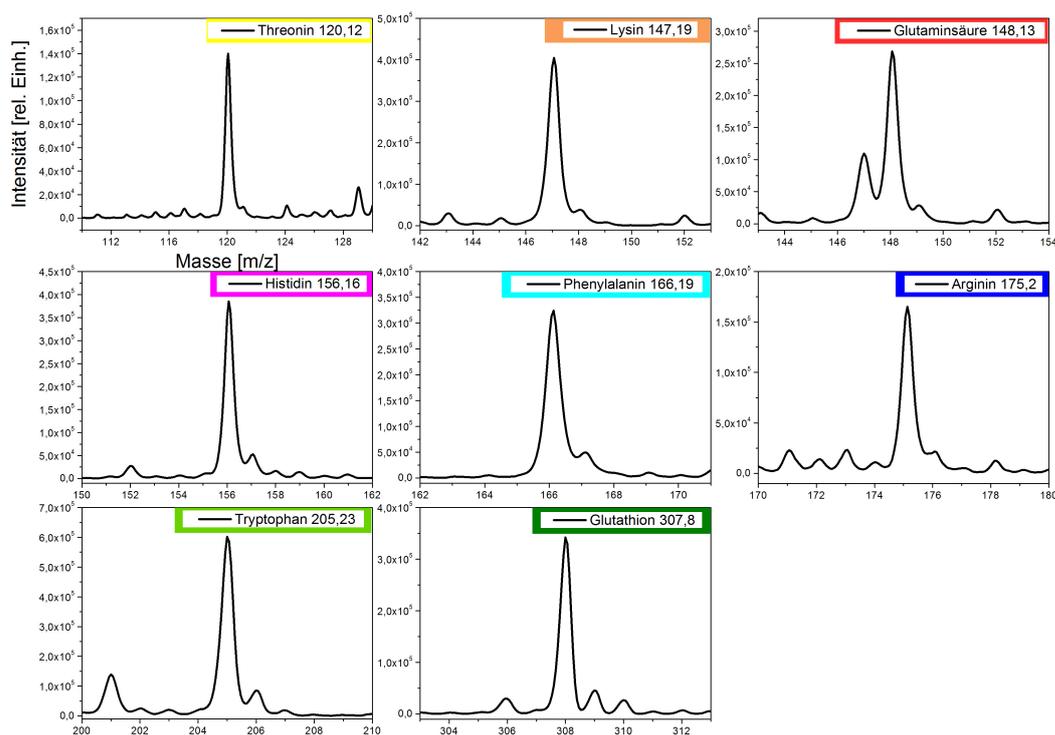


Abbildung 7.3: Massenspektren der verwendeten Aminosäuren, jeweils bei $[M+H]^+$.

derstand an einem Oszilloskop (Tektronix TDS3014C) angezeigt. Der komplette Aufbau und die DBDI in ihrer Halterung vor dem Massenspektrometer sind in *Abbildung 7.2* gezeigt.

Bei zu hohen Gasflussraten gelangt zu viel Helium in das Massenspektrometer und die Vakuumpumpen können die erforderlichen Drücke nicht mehr aufbauen und schalten dann die Ionenfalle aus. Daher wird ein Abstand zum Einlass des Massenspektrometers von ca. 3 cm und geringe Heliumflussraten von bis zu 200 ml/min verwendet. Diese Parameter werden für die anschließende Optimierung des Thermosprays konstant gehalten.

Bei der Optimierung des Thermosprays wird bei konstanter Probenflussrate die Temperatur und der Stickstoffstrom verändert. Dabei fällt auf, dass ein größerer Stickstoffstrom ein schlechtes Massenspektrometersignal hervorruft. Dies kann daran liegen, dass die aus der DBDI austretenden Ionen durch den Stickstoffstrom so stark abgelenkt werden und dadurch die wahrscheinlich trotzdem ionisierten Analytmoleküle nicht mehr zum Einlass des Massenspektrometers gelangen können. Die optimale Temperatur für diese erste Grobeinstellung liegt im Bereich von 150°C . Fast alle Aminosäuren sind bei ihren charakteristischen Massen $[M+H]^+$ zu erkennen. Daher werden, auch um mögliche Wechselwirkungseffekte der Aminosäuren untereinander in der gemeinsamen Probe auszuschließen, im nächst folgenden

Tabelle 10: Verbesserung der MS-Intensitäten verschiedenen Aminosäuren nach den Optimierungen.

| Aminosäuren | | Einzelmessung | 1. Optimierung | 2. Optimierung |
|---------------|------------------|------------------------|------------------|------------------|
| Threonin | $7 \cdot 10^4$ | | $1,3 \cdot 10^5$ | $1,4 \cdot 10^5$ |
| Lysin | $1,3 \cdot 10^5$ | evtl. Peaküberlagerung | $1,8 \cdot 10^5$ | $4,0 \cdot 10^5$ |
| Glutaminsäure | $2 \cdot 10^4$ | | | $2,7 \cdot 10^5$ |
| Histidin | $6,5 \cdot 10^3$ | | $7 \cdot 10^4$ | $3,7 \cdot 10^5$ |
| Phenylalanin | $1,9 \cdot 10^4$ | | $8,5 \cdot 10^3$ | $3,3 \cdot 10^5$ |
| Arginin | $8 \cdot 10^2$ | evtl. Peaküberlagerung | $2,9 \cdot 10^5$ | $2,5 \cdot 10^5$ |
| Thryptophan | $1,7 \cdot 10^4$ | | $1,4 \cdot 10^5$ | $6,0 \cdot 10^5$ |
| Glutathion | kein Signal | evtl. Peaküberlagerung | | $3,5 \cdot 10^5$ |

Schritt Einzelproben für jeden Analyten, in Konzentration von 100 $\mu\text{mol/L}$ mit 50:50 MeOH/H₂O angemischt und am Massenspektrometer gemessen. Nach jeder Einzelprobe wird die Spritze und die Kapillare solange mit einer Lösung aus 50:50 MeOH/H₂O gespült, bis kein charakteristischer Analyt-Massenpeak mehr im MS-Spektrum zu sehen ist.

Hier kann die Intensität des Signals für die einzelnen Analyten schon durch kleine Änderungen am Thermospray gesteigert werden. Bei der weiteren Optimierungen wird das Thermospray auf die einzelnen Analyten optimiert. Danach werden die internen Parameter des Massenspektrometers, vor allem die der Ionenfalle auf jeden einzelnen Analyten separat und manuell auf das beste Signal eingestellt. Es können für alle verwendeten Aminosäuren Intensitäten in der Größenordnung 10^5 [relative Einheiten] erreicht werden. Der Austausch des Lösungsmittels von MeOH durch ACN bringt keine Steigerung der MS-Signale, allerdings zusätzliche unerwünschte Fremdpeaks. Daher wird weiterhin MeOH verwendet. Die Werte sind in *Tabelle 10* zu sehen. Die optimierten MS-Signale sind in *Abbildung 7.3* dargestellt.

Bei den folgenden Messungen wird hauptsächlich Tryptophan und Threonin verwendet. Diese beiden Aminosäuren zeichnen sich neben großen Signalen dadurch aus, dass sie, im Gegensatz zu den anderen Aminosäuren, weniger unerwünschte Fremdpeaks vor allem in der Nähe der Analytpeaks zeigten.

Ziel dieser Messungen ist die Überprüfung der DBDI-Modi vor dem Massenspektrometer. So wird im nächsten Schritt bei den für Tryptophan optimierten Bedingungen die an der DBDI angelegte Spannung verändert. Das Ergebnis ist in *Abbildung 7.4* zu sehen. Es zeigt, dass im homogenen Modus der DBDI, von 2 - 6 kV_{pp}, die MS-Signale in der Größenordnung 4 bis $5 \cdot 10^5$ [relative Einheiten] liegen. Wird die angelegte Spannung weiter erhöht, so geht die DBDI in den filamentären Modus über, die Ionisierungseffizienz wird schlechter und das Analytsignal am Massenspek-

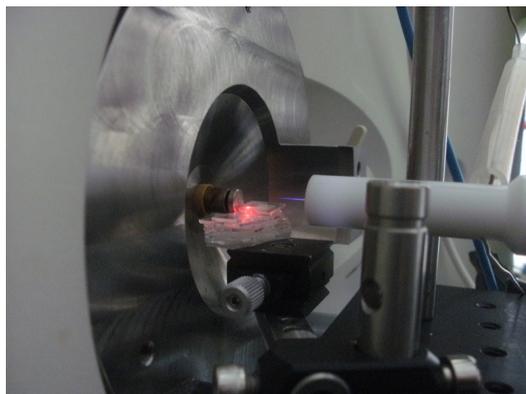


Abbildung 7.6: Die DBDI betrieben mit Helium vor dem Massenspektrometer. Die Probe befindet sich direkt vor dem MS-Einlass und der Laser ist auf die Probe justiert, erkennbar am roten Lichtschein.

gelöst und bei -20°C aufbewahrt. Die zu untersuchenden Teilproben werden mit einer Menge von $3\ \mu\text{L}$ auf Glasplättchen mit einer Dicke von $100\ \mu\text{m}$ aufgebracht. Das Methanol verdunstet innerhalb von 5 min bei Raumtemperatur und $1\ \mu\text{g}$ feste Probe bleibt auf der Oberfläche des Glasplättchens.

Der Laserstrahl eines Diodenlasers mit der Wellenlänge von $808,8\ \text{nm}$ (OTF 30P-40, OPTOTOOLS) wird über eine optische Faser auf den Ort an dem sich die Probe befindet justiert und desorbiert dort den Analyten von der Oberfläche. Zu diesem Zeitpunkt ist dieser neutral geladen, was man daran erkennt, dass am Massenspektrometer kein Signal zu sehen ist. Anschließend werden diese neutralen Moleküle von der DBDI ionisiert und gelangen in den Einlass des Massenspektrometers (Thermo LCQ Classic).

Die *Abbildungen 7.5* und *7.6* zeigen die DBDI vor dem Einlass des Massenspektrometers. Wie schon im vorherigen Abschnitt beschrieben kann man die Moden der DBDI an Hand der Massenspektrometersignale erkennen. Bei der Laserdesorption in Kombination mit Massenspektrometrie bei Atmosphärendruck (LD-DBDI-MS) kann somit gezeigt werden, dass der Ionisierungsmechanismus einen großen Einfluss auf die Ionisierungseffizienz hat.

Zur Untersuchung des homogenen Modus wird die DBDI mit reinem Helium und mit einer Mischung aus Argon mit $400\ \text{ppm}\ \text{NH}_3$ bei einer Spannung von $5,5\ \text{kV}_{\text{pp}}$ betrieben. Im filamentären Modus wird reines Argon bei höheren Spannungen von $11,5\ \text{kV}_{\text{pp}}$ verwendet. In beiden Fällen beträgt die Frequenz $20\ \text{kHz}$ und die Flussrate $200\ \text{ml}/\text{min}$.

Es werden verschiedene Komponenten wie Reserpin, Koffein, Roxithromycin und Propazin getestet. Alle Komponenten können mittels DBDI ionisiert werden (siehe *Abbildung 7.7*). Für den Betrieb der DBDI im homogenen Modus mit Helium und dem Gemisch aus Ar/NH_3 ergeben sich größeren Massenspektrometersignale als bei

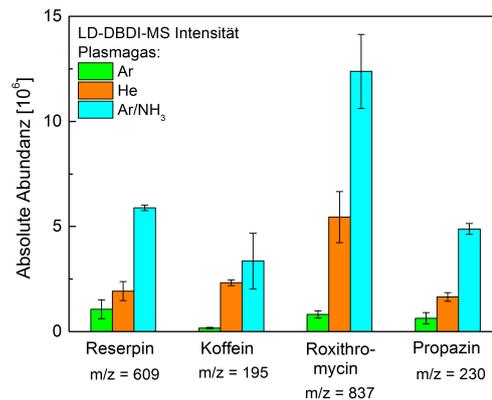


Abbildung 7.7: Vergleich der absoluten Intensitäten für Reserpin, Koffein, Roxithromycin und Propazin bei den unterschiedlichen Plasmagasen Argon, Helium und Ar/NH₃.

dem Betrieb im filamentären Modus mit reinem Argon, wodurch man auf eine größere Ionisierungseffizienz schließen kann. Und im Vergleich des homogenen Betriebs weist die DBDI mit Ar/NH₃ zwei bis drei mal größere Intensitäten auf als beim konventionellen Betrieb mit Helium. Die DBDI im filamentären Modus hat um einen Faktor 2-10 eindeutig niedrigere Signal, verglichen mit Helium und 5-20 verglichen mit Ar/NH₃. Auch die Gruppe um Chan weist schon diesen Unterschied in der Ionisierung zwischen Argon und Helium nach [Cha11a].

Im Folgenden werden die Darstellungen auf die Messung mit Propazin beschränkt, stellvertretend für die anderen Analyten. *Abbildung 7.8* zeigt die Massenspektren für Propazin bei den verschiedenen Betriebsgasen gemittelt über 5 s, mit den jeweiligen maximalen Intensitäten. Dabei stellt 230 die Masse des Mutterions und 146 und 188 die stärksten Fragmente dar. Hier ist zu erkennen, dass der Grad der Fragmentierung ist im filamentären Modus im Betrieb mit Argon wesentlich höher ist, als im homogenen Modus im Betrieb mit Helium und Ar/NH₃.

Der Vergleich mit gleichem Betriebsgas aber unterschiedlichen Modi ist in *Abbildung 7.9* dargestellt. Die gefüllte Fläche zeigt den homogenen Modus bei einer angelegten Spannung von 5,5 kV_{pp} und die schraffierte Fläche den filamentären Modus bei 9 kV_{pp}. Mit steigender angelegter Spannung wird der homogene Modus vom filamentären Modus abgelöst. Der homogene Modus weist eine höhere Ionisierungseffizienz des Mutterions auf, als der filamentäre Modus bei höher angelegter Spannung. Es kann gezeigt werden, dass die Ionisierungseffizienz nicht vom Betriebsgas selber, sondern von der Art der Ionisierung abhängt. Dies bestätigt die im homogenen Modus betriebene dielektrisch behinderte Entladung als die bessere für die weiche Ionisierung.

An Hand von *Abbildung 7.10*, welche die Energieniveaus von Helium, Neon, Argon,

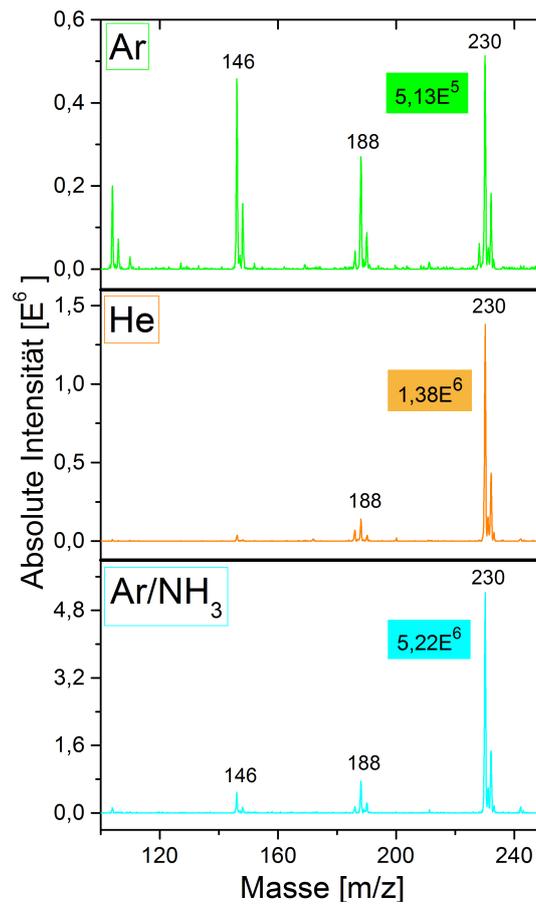


Abbildung 7.8: Massenspektren für Propazin bei den verschiedenen Betriebsgasen Argon, Helium und Ar/NH₃ gemittelt über 5 s, mit den jeweiligen maximalen Intensitäten.

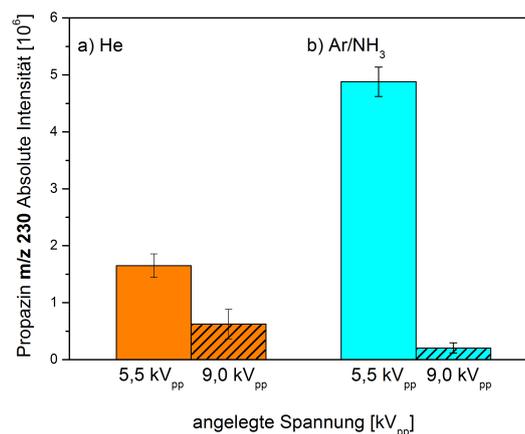


Abbildung 7.9: Vergleich der absoluten Intensitäten des Mutterions (230) von Propazin für a) die He-DBDI und b) die Ar/NH₃-DBDI bei angelegten Spannungen von 5,5 kV_{pp} (homogener Modus) und 9,0 kV_{pp} (filamentärer Modus).

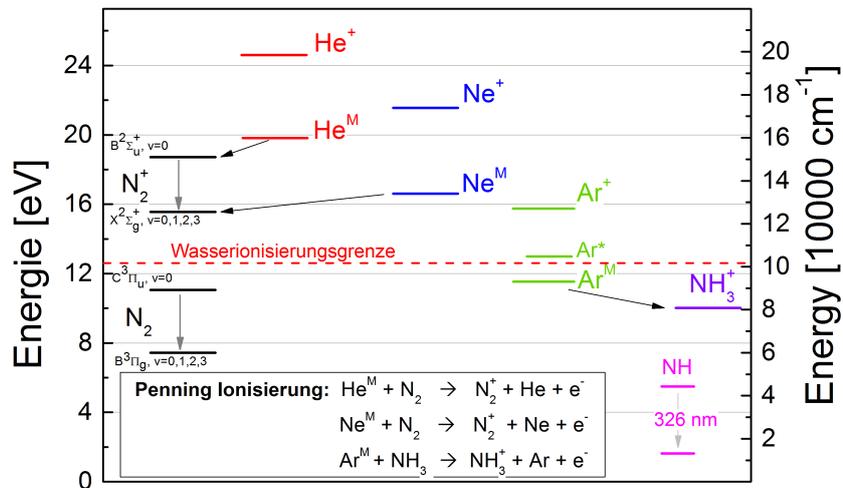


Abbildung 7.10: Termschema mit Helium, Neon, Argon, N_2^+ , N_2 , NH und NH_3 zur Erläuterung der Ionisierungsmechanismen [NCW11], [Pea50].

N_2^+ , N_2 , NH und NH_3 darstellt, können die Ionisierungsmechanismen näher erklärt werden. Der Ionisierungsmechanismen für Helium wurde schon in Kapitel 4, 5 und 6 ausführlich erläutert. Die N_2^+ werden durch die Helium-Metastabilen über Penning Ionisierung gebildet. Der Ionisierungsmechanismus für die DBDI betrieben mit reinem Argon und der Ar/NH_3 -Mischung ist noch nicht hinreichend erklärt. Die Ionisierung der N_2^+ durch die Ar^{M} kann jedoch auf Grund des zu niedrigen Energieniveaus der Ar^{M} ausgeschlossen werden. Dass man dennoch MS-Signale erhält, wenn auch relativ geringe, kann damit erklärt werden, dass angeregte Ar^* oder hoch energetische Argon-Dimere Ar_2^+ auch ohne N_2^+ direkt H_2O ionisieren können.

Ein Unterschied zwischen der Ar/NH_3 -Mischung, die im Gegensatz zu reinem Argon ein hohes MS-Signal vorweist, und reinem Argon ist der Entladungsmodus- homogen für die Ar/NH_3 -Mischung und filamentär für reines Argon. Die hohen eingekoppelten Energien bei reinem Argon können auch zu der größeren Fragmentierungsrate und daher zu einer geringeren Ionisierungseffizienz führen. Bei der Ar/NH_3 -Mischung sind die Energien wesentlich geringer und die Entladung weniger zerstörerisch mit einer guten Ionisierungseffizienz. Weiter wird vermutet, dass im Falle der Ar/NH_3 -Mischung das NH_3 die Funktion des N_2^+ im Falle von Helium übernimmt und somit ebenfalls Penning Ionisierung statt findet und somit eine weiche Entladung vorliegt [Kog02], [Mas03], [Fat05].

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die von Michels et al. entwickelte dielektrisch behinderte Entladung mit der Verwendung als Ionisierungsquelle (DBDI) weiterentwickelt, ihre Ionisierungsprozesse weiterführend charakterisiert und die Anwendung am Massenspektrometer optimiert.

Der Aufbau der DBDI wurde verbessert, indem auf die Glaskapillare Elektroden gelötet wurden, so dass zwischen Glaskapillare und Elektroden parasitären Entladungen vermieden werden. Im Betrieb mit verschiedenen Hochspannungs-Generatoren wurde ein Spannungsabhängiges Verhalten der DBDI festgestellt und dieses mit optischen und elektrischen Messungen untersucht.

Durch räumlich aufgelöste emissionsspektroskopische Messungen des aus der Kapillare austretenden Plasmajets konnten neue Erkenntnisse über die Anregungsprozesse gewonnen werden. In räumlich aufgelösten Messungen an der He-DBDI ist zu sehen, dass die N_2^+ an die He^M gekoppelt sind. Räumlich hintereinander und auch zeitlich nacheinander werden in der Nähe der HV-Elektrode die stärksten He-Emissionslinien registriert, weiter im Plasmajet, dann als nächstes die Linien von N_2^+ und zuletzt noch weiter draußen die N_2 -Linien. Die Anregung der DBDI, betrieben mit Helium oder Neon, arbeitet im homogenen, die Ar-DBDI im filamentären Modus.

Bei der Verwendung verschiedener HV-Generatoren wurde festgestellt, dass die Kurvenform Spannung wichtig für das Betriebsverhalten ist, ebenso wie die Höhe der eingestellten Spannung. Ideal ist ein Rechteck-Signal-Generator, da dieser die Zündung der Entladung immer an seiner steilen Flanke erzwingt. Das Betriebsverhalten einer He-DBDI wurde im Rahmen der Masterarbeit von Tobias Päsler eingehend untersucht. Sie gibt weitere Einblicke in die Charakterisierung der DBDI im Bezug auf elektrische Messungen, korreliert mit emissionsspektroskopischen Messungen. Die Messungen mit einem Photomultiplier haben ergeben, dass parallel zum Stromsignal auch die Photonenintensität ansteigt und dass die DBDI vollständig ausgeht.

Wird bei einer He-DBDI die angelegte Spannung von 3 kV_{pp} an erhöht, so verändert sich ab einer Spannung von 7 kV_{pp} die Art der Entladung. Sie geht vom

homogenen Modus, gekennzeichnet durch einen breiten gut definierten Strompeak, in den filamentären Modus, viele zufällig verteilte und sehr schmale Strompeaks, über. Auch in den parallel aufgenommenen Emissionsspektren können Veränderungen bei ansteigender Spannung beobachtet werden. Diese zeigen sich vor allem im Anstieg der Linienintensität von N_2^+ bei definierten Spannungen. Im Falle einer Ar-DBDI arbeitet diese immer im filamentären Modus, da alleine zum Zünden und Aufrechterhalten der Entladung Spannungen von 11 kV_{pp} benötigt werden.

Es konnte für Argon ein Modell-System nachgebaut werden, welches dem System mit der Penning Ionisierung He- N_2 entspricht. Hierfür wird reinem Argon Ammoniak (NH_3) hinzugefügt. So ist auch hier ein Betrieb im homogenen Modus bei Spannungen von 6 kV_{pp} bei $400\text{ ppm } NH_3$ in Argon möglich. Bei größeren hinzu gemischten Konzentrationen von NH_3 kann die Spannung auch noch auf bis zu $3,5\text{ kV}_{pp}$ gesenkt werden. Emissionsspektroskopisch kann NH_3 über das Reaktionsprodukt NH bei $325,58\text{ nm}$ nachgewiesen werden.

Mittels hochauflösender optischer Messungen am Monochromator wurden die zwei Entladungs-Modi näher untersucht, um die Anregungsprozesse besser zu verstehen. Wenn der Plasmajet im homogenen Betrieb die größte Ausdehnung hat, wird die meiste Energie in die DBDI eingekoppelt. Es gibt hier den größten Abstand von N_2^+ und N_2 und die größte Ionisierungseffizienz wird hier erwartet. Die Rotationstemperaturen der N_2 und N_2^+ zeigen im Plasmajet die verschiedenen Modi, während sie zu den Elektroden hin ähnliche Werte haben. Im Jet ist die Temperatur im filamentären Modus um 100 K höher als im homogenen Modus. Hier durch können Rückschlüsse auf die Anregungsmechanismen geschlossen werden. Bei Penning Ionisierung liegen die Rotationstemperaturen im Bereich der Raumtemperatur (homogener Modus), während sie im filamentären Modus im Bereich von 900 K liegen.

Weiterhin wurden die DBDI als Ionisierungsquelle bei verschiedenen Anwendungen am Massenspektrometer dargestellt, zum einen mit dem Thermospray- Zerstäubung, zum anderen mit Laserdesorption.

Mit dem Thermospray wurden die He-DBDI mit verschiedenen Aminosäuren getestet und das Massenspektrometer-Signal über verschiedene Parameter, wie Position, Gasflussrate und Spannung der DBDI, Analytflussrate und Temperatur des Thermosprays und verschiedene interne Parameter des Massenspektrometers. Für Tryptophan wurden die Auswirkungen der zwei verschiedenen Entladungsmodi untersucht. Dabei fiel auf, dass die Ionisierungseffizienz im homogenen Modus mehrere

Größenordnungen höher ist, als im filamentären Modus. Daher ist der Betrieb im homogenen Modus bei geringeren Spannungen vorzuziehen.

Das Verhalten der Modi bei der Laserdesorption wurde ebenfalls untersucht. Hier wurden reines Helium, reines Argon und eine Mischung von 400 ppm NH_3 in Argon als Arbeitsgase verwendet. Dabei wurde festgestellt, dass die Ionisierungseffizienz im homogenen Modus bei Helium und Ar/NH_3 größere Signale liefert als im filamentären Modus beim Betrieb mit reinem Helium, Ar/NH_3 und reinem Argon.

Somit kann die Fragestellung der Einleitung klar mit homogen beantwortet werden!

Bei der Arbeit mit einer He-DBDI kann auch der in der Masterarbeit von Tobias Päsler verwendete Rechteckgenerator verwendet werden. Dieser liefert im homogenen Modus größere Stromsignale, und daher eine bessere Einkopplung der Energie in das Plasma. Dies ist auch an den Emissionsspektren und der Ionisierungseffizienz am Massenspektrometer zu erkennen [Päs13].

Ausblick

Die Modi der DBDI können zusätzlich zu den Messungen Strom-Spannung und der Emissionsspektren auch akustisch differenziert werden. Dies kann in weiteren Messreihen untersucht werden.

Eine Kopplung zwischen DBDI und DB-ESI, um beide alternierend vor dem Massenspektrometer betreiben zu können, wird durch Masterarbeiten erarbeitet. Hierbei dienen das DB-ESI und die DBDI als Ionierungsquelle, während der Analyt durch einen Laser von einer Oberfläche desorbiert wird. Je nach Polarität, Größe und anderen Eigenschaften wird der Analyt dann vom DB-ESI oder der DBDI ionisiert und anschließend ins Massenspektrometer transportiert und detektiert. Es ist hierbei möglich die Vorgänge von Desorption durch den Laser und die Ionisierung durch DBDI/ESI nicht nur durch die verschiedenen Geräte, sondern auch räumlich zu trennen. Der Laser wird so positioniert, dass er eine geschwärzte Glasplättchen aufheizt, jedoch nicht direkt mit dem Analyten in Berührung kommt. Der Analyt wird durch die Wärme in die Gasphase gebracht und dort erst durch die DBDI oder das ESI ionisiert.

Weitere interessante Ergebnisse versprechen die ersten Messungen der Kopplung von Gaschromatographie und Massenspektrometer mit der DBDI als Ionierungsquelle. Zur Zeit aktuellen Projekte zur DBDI fußen auf den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen zur Charakterisierung, Optimierung und Anwendung der DBDI.

Literaturverzeichnis

- [And08a] F.J. Andrade, J.T. Shelley, W.C. Wetzel, M.R. Webb, G. Gamez, S.J. Ray, and G.M. Hieftje. Atmospheric pressure chemical ionization source 1. ionization of compounds in the gas phase. *Analytical Chemistry*, 80:2646–2653, 2008.
- [And08b] F.J. Andrade, J.T. Shelley, W.C. Wetzel, M.R. Webb, G. Gamez, S.J. Ray, and G.M. Hieftje. Atmospheric pressure chemical ionization source 2. desorption-ionization for the direct analysis of solid compounds. *Analytical Chemistry*, 80:2654–2663, 2008.
- [Ash01] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag München Wien, 2001.
- [Bel97] A.E. Belikov. Rotational and vibrational excitation of the N_2^+ (B) state in a He + N_2 electron-beam plasma. *Chemical Physics*, 215(1):97–109, 1997.
- [Bou87] P. W.J.M. Boumans. *Inductively coupled plasma emission spectroscopy. Part II: applications and fundamentals. Volume 2*. Other Information: From review by Edward H. Piepmeier, Oregon State Univ., in J. Am. Chem. Soc., Vol. 110, No. 11 (1988). -, 1987.
- [Bra00] N. St.J. Braithwaite. Introduction to gas discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 9:517–527, 2000.
- [Bra09] R. Brandenburg, Z. Navratil, J. Jansky, P. St’ahel, D. Trunec, and H.E. Wagner. The transition between different modes of barrier discharges at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(8):085208, 2009.
- [Bud92] H. Budzikiewicz. *Massenspektrometrie*. VCH, 1992.
- [Cha11a] G. C.Y. Chan, J.T. Shelley, A.U. Jackson, J.S. Wiley, C. Engelhard, R.G. Cooks, and G.M. Hieftje. Spectroscopic plasma diagnostics on a low-temperature plasma probe for ambient mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(7):1434–1444, 2011.

- [Cha11b] G. C.Y. Chan, J.T. Shelley, J.S. Wiley, C. Engelhard, A.U. Jackson, R.G. Cooks, and G.M. Hieftje. Elucidation of reaction mechanisms responsible for afterglow and reagent-ion formation in the low-temperature plasma probe ambient ionization source. *Analytical Chemistry*, 83(10):3675–3686, 2011.
- [Cod05] R.B. Cody, J.A. Laramee, and H.D. Durst. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions. *Analytical Chemistry*, 77(8):2297–2302, 2005.
- [Con00] H. Conrads and M. Schmidt. Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Science and Technology*, 9:441–454, 2000.
- [Dem07] W. Demtröder. *Laserspektroskopie*. Springer-Verlag, 2007.
- [End83] M. Endoh, M. Tsuji, and Y. Nishimura. Thermal energy charge-transfer reactions - He_2^+ with N_2 and CO . *Journal of Chemical Physics*, 79(11):5368–5375, 1983.
- [Fat05] A. Fateev, F. Leipold, Y. Kusano, B. Stenum, E. Tsakadze, and H. Bindslev. Plasma chemistry in an atmospheric pressure Ar/NH_3 dielectric barrier discharge. *Plasma Processes and Polymers*, 2:193–200, 2005.
- [Fra09] J. Franzke. The micro-discharge family (dark, corona, and glow-discharge) for analytical applications realized by dielectric barriers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395:549–557, 2009.
- [Ghe00] N. Gherardi, G. Gouda, E. Gat, A. Ricard, and F. Massines. Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas. *Plasma Sources Science and Technology*, 9:340 – 346, 2000.
- [GL12] B. Gilbert-Lopez, J.F. Garcia-Reyes, C. Meyer, A. Michels, J. Franzke, H. Hayen, and A. Molina-Diaz. Simultaneous testing of multiclass organic contaminants in food and environment by liquid chromatography/ dielectric barrier discharge ionization- mass spectrometry. *Analyst*, 137(22):5403–5410, 2012.
- [GL13] B. Gilbert-Lopez, A. Michels, N. Ahlmann, A. Molina-Diaz, M. Schilling, J.F. Garcia-Reyes, and J. Franzke. Ambient diode laser desorption dielectric barrier discharge ionization. *Analytical Chemistry*, 85 (6):3174–3182, 2013.

- [GR09] J.F. Garcia-Reyes, F. Mazzotti, J.D. Harper, N.A. Charipar, S. Oradu, Z. Ouyang, G. Sindona, and R. G. Cooks. Direct olive oil analysis by low-temperature plasma (LTP) ambient ionization mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23(21):3492–3492, 2009.
- [GSIfAdDGUI] Sankt Augustin GESTIS Stoffdatenbank. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA). <http://www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank/>, abgerufen am 27.09.2013 (bearbeitungsstand september 2013).
- [Har08] J. D. Harper, N. A. Charipar, C. C. Mulligan, X. Zhang, R. G. Cooks, and Z. Ouyang. Low-temperature plasma probe for ambient desorption ionization. *Analytical Chemistry*, 80(23):9097–9104, 2008.
- [Hay09] H. Hayen, A. Michels, and J. Franzke. Dielectric barrier discharge ionization for liquid chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 81(24):10239–10245, 2009.
- [Hei11] J. Heinlin, G. Isbary, W. Stolz, G. Morfill, M. Landthaler, T. Shimizu, B. Steffes, T. Nosenko, J. L. Zimmermann, and S. Karrer. Plasma applications in medicine with a special focus on dermatology. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, 25(1):1–11, 2011.
- [Hem09] R. Heming, A. Michels, S. B. Olenici, S. Tombrink, and J. Franzke. Electrical generators driving microhollow and dielectric barrier discharges applied for analytical chemistry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(3):611–618, 2009.
- [Kog97] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli. Dielectric-barrier discharges. principle and applications. *Journal de Physique*, IV 7:C4, 1997.
- [Kog99] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli. From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges. *Pure and Applied Chemistry*, 71:1819, 1999.
- [Kog02] U. Kogelschatz. Filamentary, patterned, and diffuse barrier discharges. *Ieee Transactions on Plasma Science*, 30(4):1400–1408, 2002.
- [Kog03] U. Kogelschatz. Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23(1):1–46, 2003.

- [Koi92] H. Koinuma, H. Ohkubo, T. Hashimoto, K. Inomata, A. Shiraishi, T. and Miyanaga, and S. Hayashi. Development and application of a microbeam plasma generator. *Applied Physics Letters*, 60(7):816–817, 1992.
- [Lan28] I. Langmuir. Oscillations in ionized gases. *Proc. Natl. Acad. Sci, USA* 14:628, 1928.
- [Lar05] M. Laroussi and X. Lu. Room-temperature atmospheric pressure plasma plume for biomedical applications. *Applied Physical Letters*, 87(11), SEP 12 2005.
- [Lar06] M. Laroussi, C. Tendero, X. Lu, S. Alla, and W. L. Hynes. Inactivation of bacteria by the plasma pencil. *Plasma Processes and Polymers*, 3(6-7):470–473, 2006.
- [Lie05] M. A. Liebermann and A. J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Material Proceedings*. Wiley Interscience, 2005.
- [Mar06] K. Martus, N. Masoud, and K. Becker. Collisional and radiative processes in high-pressure Ne/N₂ discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 15(2):S84, 2006.
- [Mar09] T. Martens, D. Mihailova, J. van Dijk, and A. Bogaerts. Theoretical characterization of an atmospheric pressure glow discharge used for analytical spectrometry. *Analytical Chemistry*, 81(21):9096–9108, 2009.
- [Mas98] F. Massines and G. Gouda. A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31:3411–3420, 1998.
- [Mas03] F. Massines, P. Segur, N. Gherardi, C. Khamphan, and A. Ricard. Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure: diagnostics and modelling. *Surface and Coatings Technology*, 174:8–14, 2003.
- [Mee54] J. M. Meek and J. D. Craggs. Electrical breakdown of gases. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 80(344):282–283, 1954.

- [Mey11] C. Meyer, S. Müller, E. L. Gurevich, and J. Franzke. Dielectric barrier discharges in analytical chemistry. *Analyst*, 136(12):2427–2440, 2011.
- [Mey12] C. Meyer. *Miniaturisierte Entladungen in der instrumentellen Analytik mit Fokus auf der Entwicklung einer dielektrisch behinderten Mikrohohlkathodenentladung*. PhD thesis, Tu Dortmund, 2012.
- [Mey13] C. Meyer, S. Müller, B. Gilbert-Lopez, and J. Franzke. Impact of homogeneous and filamentary discharge modes on the efficiency of plasma based ambient ionization mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405:4729–4735, 2013.
- [Mic07] A. Michels, S. Tombrink, W. Vautz, M. Miclea, and J. Franzke. Spectroscopic characterization of a microplasma used as ionization source for ion mobility spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(11):1208–1215, 2007.
- [Mül13] S. Müller, T. Krähling, D. Veza, V. Horvatic, C. Vadla, and J. Franzke. Operation modes of the helium dielectric barrier discharge for soft ionization. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 85(0):104–111, 2013.
- [NCW11] National Institute of Standards NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 and Technology. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, 2011.
- [OC09] S.B. Olenici-Craciunescu, A. Michels, C. Meyer, R. Heming, S. Tombrink, W. Vautz, and J. Franzke. Characterization of a capillary dielectric barrier plasma jet for use as a soft ionization source by optical emission and ion mobility spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(11-12):1253–1258, 2009.
- [OC11] S.B. Olenici-Craciunescu, S. Mueller, A. Michels, V. Horvatic, C. Vadla, and J. Franzke. Spatially resolved spectroscopic measurements of a dielectric barrier discharge plasma jet applicable for soft ionization. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 66(3-4):268–273, 2011.
- [Pea50] R. W.B. Pearse and A.G. Gaydon. *The identification of molecular spectra*. Chapman and Hall Ltd, 1950.
- [Pie99] A. Piel. Vorlesungsskript: Einführung in die Plasmaphysik, 1999.

- [Päs13] T. Päsler. Elektrische und spektroskopische Charakterisierung eines dielektrisch behinderten Plasmajets als Ionisierungsquelle für die Massenspektrometrie. Master's thesis, Tu Dortmund, 2013.
- [Qay05] A. Qayyum, S. Zeb, M. A. Naveed, S. A. Ghauri, M. Zakaullah, and A. Waheed. Diagnostics of nitrogen plasma by trace rare-gas-optical emission spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 98(10):103303, 2005.
- [Rai91] Y.P. Raizer. *Gas discharge physics*. Springer Verlag Berlin, 1991.
- [Raj09] P. Rajasekaran, P. Mertmann, N. Bibinov, D. Wandke, W. Viöl, and P. Awakowicz. DBD plasma source operated in single-filamentary mode for therapeutic use in dermatology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(22):225201, 2009.
- [Sch97] H. Schoenbach, K. A. El-Habachi, W. Shi, and M. Ciocca. High - pressure hollow cathode discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 6:468–477, 1997.
- [Sch98] A. Schütze, J.Y. Jeon, S.E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R.F. Hicks. The atmospheric-pressure plasma jet: A review and comparison to other plasma sources. *Ieee Transactions on Plasma Science*, 26(6):1685 – 1694, 1998.
- [Sto04] R. Stonies, S. Schermer, E. Voges, and J. A.C. Broekaert. A new small microwave plasma torch. *Plasma Sources Science and Technology*, 13(4):604–611, 2004.
- [Sto06] E. Stoffels, I.E. Kieft, R. E.J. Sladek, L. J.M. van den Bedem, E.P. van der Laan, and M. Steinbuch. Plasma needle for in vivo medical treatment: recent developments and perspectives. *Plasma Sources Science and Technology*, 15(4):169–180, 2006.
- [Tak04] Z. Takats, J. M. Wiseman, B. Gologan, and R.G. Cooks. Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization. *Science*, 306(5695):471–473, 2004.
- [Vau08] W. Vautz, A. Michels, and J. Franzke. Micro-plasma: a novel ionisation source for ion mobility spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391(7):2609–2615, 2008.

- [Ven08] A. Venter, M. Nefliu, and R.G. Cooks. Ambient desorption ionization mass spectrometry. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 27(4):284–290, 2008.
- [vK08] A. von Keudell. Vorlesung: Einführung in die Plasmaphysik. Technical report, Ruhr-Universität Bochum, 2008.
- [Wag03] H.E. Wagner, R. Brandenburg, K.V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, and J.F. Behnke. The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment. *Vacuum*, 71(3):417–436, 2003.
- [W.C73] Richards W.C. and D.W. Setser. Penning ionization optical spectroscopy: Metastable helium ($\text{He } 2^3\text{S}$) atoms with nitrogen, carbon monoxide, oxygen, hydrogen chloride, hydrogen bromide, and chlorine. *Journal of Chemical Physics*, 58(5):1809–1825, 1973.
- [Wes10] D.J. Weston. Ambient ionization mass spectrometry: current understanding of mechanistic theory; analytical performance and application areas. *Analyst*, 135(4):661–668, 2010.
- [Xio09] Q. Xiong, X. Lu, J. Liu, Y. Xian, Z. Xiong, F. Zou, C. Zou, W. Gong, J. Hu, K. Chen, X. Pei, Z. Jiang, and Y. Pan. Temporal and spatial resolved optical emission behaviors of a cold atmospheric pressure plasma jet. *Journal of Applied Physics*, 106(8):083302, 2009.
- [Zha06] J. Zhang, J. Sun, D. Wang, and X. Wang. A novel cold plasma jet generated by atmospheric dielectric barrier capillary discharge. *Thin Solid Films*, 506-507:404–408, 2006.
- [Zhu08] Z. Zhu, G.C.-Y. Chan, S.J. Ray, X. Zhang, and G.M. Hieftje. Microplasma source based on a dielectric barrier discharge for the determination of mercury by atomic emission spectrometry. *Analytical Chemistry*, 80:8622–8627, 2008.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Astronomische Plasmen (gelb) und Laborplasmen (grün) in Abhängigkeit der Elektronentemperatur T_e und der Elektronendichte n_e [Con00],[Lie05]. | 6 |
| 2.2 | Paschenkurve: Verlauf der Zündspannung V (im Text als U_Z bezeichnet) in Abhängigkeit von dem Produkt aus Druck p und Elektrodenabstand d für verschiedene Gase [Rai91]. | 12 |
| 2.3 | Strom-Spannungs-Charakteristik einer DC-Entladung bei Niederdruck [Lie05]. | 13 |
| 2.4 | Charakteristischer Aufbau einer DC-Glimmentladung [Rai91]. | 15 |
| 2.5 | Schematischer Aufbau dielektrisch behinderter Entladungen: A, B, C planare Elektrodenanordnung, D Elektronen in einer Ebene und E, F zylindrische Elektrodenanordnungen. | 17 |
| 2.6 | Schematischer Zündungsmechanismus einer dielektrisch behinderten Entladung. | 17 |
| 2.7 | Planare dielektrisch behinderte Entladung im a) homogenen Modus mit einer glimmähnlichen Struktur und im b) filamentären Modus [Ghe00]. | 18 |
| 3.1 | Schematischer Aufbau der DBDI. | 22 |
| 3.2 | Verschiedene Plasmajets: A: offener Plasmajet mit kupfernen Ringelektroden für die Mappings im Betrieb mit Neon, B: geschlossener Plasmajet mit kupfernen Ringelektrode für MS-Messungen im Betrieb mit Argon, C: Kapillare mit gelöteten Elektroden im Betrieb mit Helium, D: Kapillare mit gelöteten Elektroden im geschlossenen Plasmajet für MS-Messungen im Betrieb mit Helium. | 22 |
| 3.3 | Verschiedene Plasmajets: A: Innenteil des geschlossenen Plasmajets mit kupfernen Ringelektrode für MS-Messungen B: Innenteil des geschlossenen Plasmajets mit der Kapillare mit gelöteten Elektroden für MS-Messungen. | 23 |
| 4.1 | Strahlungsübergänge im Atom: Absorption, spontane und induzierte Emission. | 29 |

| | | |
|-----|--|----|
| 4.2 | Typische Emissionsspektren einer DBDI betrieben mit Helium aufgenommen im Plasmajet nahe der vorderen HV-Elektrode. | 32 |
| 4.3 | Termschemata des Heliumatoms und reduziertes Termschema von N_2^+ und N_2 . Der Grundzustand liegt bei 0 eV, die Ionisierungsenergie von Helium beträgt 24,6 eV. Die Energieniveaus der Helium-Singulett Zustände sind in spektroskopischer Notation mit den Hauptquantenzahlen n und den Bahndrehimpulszahlen $L = S, P, D$, aufgetragen. Der Zustand $2s^1S_{J=0}$ ist metastabil [NCW11], [Pea50]. | 34 |
| 4.4 | Typisches Emissionsspektrum einer DBDI betrieben mit Neon, aufgenommen im Plasmajet nahe der vorderen HV-Elektrode. | 35 |
| 4.5 | Termschemata des Neonatoms: Der Zustand von Neon bei $1s_5$ ist metastabil, der $1s_2$ quasi-metastabil, bei Energien von 16,6 bis 16,9 eV. Die angeregten Zustände $2p_1$ bis $2p_{10}$ liegen bei Energien von 18,38 bis 18,96 eV. [NCW11], [Pea50]. | 36 |
| 4.6 | Detailliertes Spektrum in Neon 5.0 gemessen als Nachweis für N_2^+ [Pea50]. | 37 |
| 4.7 | Typische Emissionsspektren einer DBDI betrieben mit Argon, aufgenommen im Plasmajet nahe der vorderen HV-Elektrode. | 37 |
| 4.8 | Termschemata des Argonatoms: Die Metastabilen Argon-Niveaus $1s_2$ und $1s_5$ liegen bei 11,54 und 11,75 eV. [NCW11], [Pea50]. | 38 |
| 4.9 | Reduziertes Termschema der meisten beteiligten Teilchen: Helium, Neon, Argon, N_2^+ , N_2 , H, O, und OH und der Ionisierungsgrenze von Wasser bei 12,5 eV [NCW11], [Pea50]. | 38 |
| 5.1 | Experimenteller Aufbau der räumlich aufgelösten Messungen (Mapping). A stellt die Aufsicht auf den Messaufbau dar, B die Frontalansicht mit der in X- und Z-Richtung verschiebbaren optischen Faser [OC11]. | 40 |
| 5.2 | Mapping für die mit Helium, Neon und Argon betriebene DBDI (von links nach rechts). Der weiße Bereich markiert den Ort mit der größten Intensität, welche in Zahlen jeweils oben rechts zusätzlich zur Veranschaulichung steht. In der oberen Reihe ist das Mapping für eine Elementlinie, in der mittleren Reihe das Mapping für N_2^+ und in der unteren Reihe das Mapping für N_2 zu sehen. | 41 |
| 5.3 | Spannungs- und Stromkurve (rot bzw. blau) des PHV 3-Generators bei 21 kHz und $7kV_{pp}$ | 45 |
| 5.4 | Spannungskurven des PHV 3-Generators bei verschiedenen Frequenzen: 20 kHz, 30 kHz, 50 kHz und 80 kHz und bei ca. $10kV_{pp}$ | 46 |

| | | |
|------|--|----|
| 5.5 | Spannungskurven des PHV-3-Generators bei kleinen Frequenzänderungen um 20 kHz und bei ca. 7 kV _{pp} | 46 |
| 5.6 | Spannungs- und Stromkurven (rot bzw. blau) rechts des TReK-Generators (5 kV _{pp} und 20 kHz), links des P1-Generators (3 kV _{pp} und 28.6 kHz). | 47 |
| 5.7 | Spannungs- und Stromkurven (rot bzw. blau) des CTP-Sinus-Generators für Helium bei 20 kHz (4 kV _{pp}) und Argon (10 kV _{pp}). | 47 |
| 5.8 | Vergleich der aufgenommenen Stromkurven für eine DBDI betrieben mit Helium (links) und mit Argon (rechts). | 48 |
| 5.9 | Verlauf der Intensitäten für verschiedene Emissionslinien und Molekülbanden der He-DBDI bei ansteigenden Spannungen. | 49 |
| 5.10 | Verlauf der Intensitäten für verschiedene Emissionslinien und Molekülbanden der Ar-DBDI bei ansteigenden Spannungen. | 49 |
| 5.11 | Stromkurven (farbig) bei ansteigender Spannung von 2,5 bis 9,0 kV _{pp} und die Spannung bei 9 kV _{pp} (schwarze Kurve). | 50 |
| 5.12 | Stromkurven für Spannungen von im homogenen Bereich bei 2,5 und 4 kV _{pp} und im filamentären Bereich bei 7 bis 9 kV _{pp} | 51 |
| 5.13 | Oszilloskopaufnahmen der Spannung und des Stroms, oben im homogenen Bereich bei 2,64 und 6 kV _{pp} und unten im filamentären Bereich bei 10 kV _{pp} als Bildschirmfoto (links) und als Einzelbildaufnahme (rechts). | 52 |
| 5.14 | Von oben nach unten: unbenutzte Kapillare, Kapillaren mit Korrosionsspuren, an den Stellen der Ringelektroden und während des Betriebs zerstörte Kapillaren. | 54 |
| 5.15 | Verlauf der Spannung, des Stroms und der Photonenemission an der Masse- und der Hochspannungselektrode [Päs13]. | 55 |
| 5.16 | Detaillierte Konzentrationsreihe N ₂ in Helium von 0 bis 225 ppm: Normierte Intensität der einzelnen Emissionslinien aufgetragen gegen die eingestellte N ₂ -Konzentration. | 56 |
| 5.17 | Konzentrationsreihe N ₂ in Argon von 0 bis 1666 ppm: Normierte Intensität der einzelnen Emissionslinien aufgetragen gegen die eingestellte N ₂ -Konzentration. | 57 |
| 5.18 | Normierte Intensitäten der Emissionslinien für NH 325,58 nm, N ₂ 357,21 nm, Ar 750,86 nm und Ar 826,76 nm gemessen zwischen den Elektroden und im Plasmajet einer DBDI betrieben mit einer Mischung vom Argon und 0,2 % NH ₃ | 58 |

| | | |
|------|---|----|
| 5.19 | Emissionsspektren der Ar/NH ₃ -DBDI aufgenommen bei 10 kV _{pp} an sechs verschiedenen Messpositionen P0 bis P5, siehe 5.20 : auf der Kapillare nahe des Teflons, auf der Kapillare nahe des Auslasses, außerhalb nahe des Auslasses, bei +1 mm, bei +2 mm und bei +3 mm [NCW11], [Pea50]. | 59 |
| 5.20 | Intensitäten der Emissionslinien (NH 325,58 nm, N ₂ 357,21 nm, Ar 750,86 nm und Ar 826,76 nm) der Ar/NH ₃ -DBDI aufgenommen bei 10 kV _{pp} an sechs verschiedenen Orten P0 bis P5. | 60 |
| 5.21 | Vergleich der Zündspannung zu der Spannung unter der die DBDI vollständig erlischt. | 61 |
| 5.22 | Die Spannungskurve bei 10 kV _{pp} und die Stromkurven für die verschiedenen NH ₃ -Konzentration und die Stromkurven im Detail. . . . | 61 |
| 5.23 | Diese Abbildung zeigt exemplarisch die Spannungs- und Stromkurven bei 10, 8 und 3,7 kV _{pp} | 62 |
| 5.24 | Emissionsspektren der DBDI bei verschiedenen NH ₃ -Konzentrationen [NCW11], [Pea50]. | 62 |
| 5.25 | Intensitäten der Emissionslinien (NH 325,58 nm, N ₂ 357,21 nm, Ar 750,86 nm und Ar 826,76 nm) bei ansteigenden NH ₃ -Konzentrationen. | 63 |
| 6.1 | Experimenteller Aufbau: R ₁ = 1 Ω, R ₂ = 1 MΩ und R ₃ = 100 MΩ; U ₁ und U ₂ : Spannungssignale | 66 |
| 6.2 | Vereinfachtes Termschema von He und N ₂ mit den relevanten Übergängen. Innere Abbildungen: typische gemessene Spektren. | 67 |
| 6.3 | Photographien des Plasmas für angelegte Spannungen. | 68 |
| 6.4 | Spannungs- (U ₂) und Stromsignale (U ₁); Die Zahlen in kV _{amp} repräsentieren die Spannungsamplituden, während der Spitze-Spitze-Wert auf den Photographien aufgenommen wurde. | 69 |
| 6.5 | Räumliche Auflösung der Linienintensität von He 388 nm, gemessen bei drei verschiedenen Spannungen bei einer He-Flussrate von 500 ml/min. Innere Abbildungen: Spannungsabhängigkeit der Intensitäten von He 388 nm, gemessen nahe der Anode (x = 4 mm) und im Plasmajet (x = +2,5 mm). Die Fehlerbalken haben die Größe der Symbole. | 70 |
| 6.6 | Räumliche Auflösung der Linienintensität des Bandenkopfes von N ₂ ⁺ 391 nm gemessen bei drei verschiedenen Spannungen bei einer He-Flussrate von 500 ml/min. Innere Abbildung: Spannungsabhängigkeit der Intensitäten von N ₂ ⁺ 391 nm gemessen, gemessen nahe der Anode (x = 4 mm) und im Plasmajet (x = +2,5 mm). Die Fehlerbalken haben die Größe der Symbole. | 72 |

| | | |
|------|--|----|
| 6.7 | Räumliche Auflösung der Linienintensität des Bandenkopfes von N_2 380 nm, gemessen bei drei verschiedenen Spannungen bei einer He-Flussrate von 500 ml/min. Innere Abbildungen: Spannungsabhängigkeit der Intensitäten von N_2 380 nm, gemessen nahe der Anode ($x = 4$ mm) und im Plasmajet ($x = +2,5$ mm). Die Fehlerbalken haben die Größe der Symbole. | 73 |
| 6.8 | Räumliche Auflösung der Linienintensität von He 388 nm zusammen mit den Intensitäten der Bandenköpfe von N_2^+ 391 nm und N_2 380 nm, gemessen im homogenen Modus bei verschiedenen He-Flussraten. . . | 74 |
| 6.9 | Emissionsspektren von He 388 nm und Teilen des N_2^+ 391 nm Bandes gemessen im homogenen Modus bei 3,8 kV _{amp} in der Kapillare (blaue Linie) und im filamentären Modus bei 6,5 kV _{amp} im Plasmajet (rote Linie), beides bei He-Flussraten von 500 ml/min. | 75 |
| 6.10 | Links: Räumliche Verteilung der N_2^+ Rotationstemperaturengemessen bei konstantem Heliumfluss (500 ml/min) im homogenen (grün) und im filamentären Modus (rot). Rechts: Abhängigkeit der N_2^+ Rotationstemperaturen bei konstanter Spannung und Messort bei verschiedenen He-Flussraten. | 77 |
| 6.11 | Links: Räumliche Verteilung der Intensitätsverhältnisse $I(391)/I(380)$ für die Banden von N_2 und N_2^+ bei fünf verschiedenen Spannungen. Innere Abbildung: Werte von $I(391)/I(380)$ in Abhängigkeit der angelegten Spannung nahe der Anode ($x = -4$ mm) und im Plasmajet ($x = +2$ mm), bei 500 ml/min Heliumfluss. Mit Ausnahme der ersten vier Punkte für $x = -4$ mm haben die Fehlerbalken die Größe der Symbole. | 80 |
| 6.12 | Experimenteller Aufbau der LTP-Probe. | 83 |
| 6.13 | Spannungs- und Stromverlauf einer mit Helium betriebenen LTP-Probe bei 11 kV _{pp} und 5 kHz. | 84 |
| 6.14 | Verlauf der Intensitäten der Emissionslinien einer He-LTP-Probe. . . | 85 |
| 6.15 | Verlauf der Intensitäten der Emissionslinien einer Ar-LTP-Probe. . . | 87 |
| 7.1 | Strukturformeln der verwendeten Aminosäuren. | 92 |
| 7.2 | Photo des experimentellen Aufbaus der DBDI vor dem Massenspektrometer. | 93 |
| 7.3 | Massenspektren der verwendeten Aminosäuren, jeweils bei $[M+H]^+$. . . | 94 |
| 7.4 | Intensität des MS-Signals bei verschiedenen Spannungen: Unterscheidung in homogener und filamentärer Modus. | 96 |
| 7.5 | Experimenteller Aufbau für die Desorption mit einem Laser und der DBDI als Ionisierungsquelle. | 96 |

| | | |
|------|---|-----|
| 7.6 | Die DBDI betrieben mit Helium vor dem Massenspektrometer. Die Probe befindet sich direkt vor dem MS-Einlass und der Laser ist auf die Probe justiert, erkennbar am roten Lichtschein. | 97 |
| 7.7 | Vergleich der absoluten Intensitäten für Reserpin, Koffein, Roxithromycin und Propazin bei den unterschiedlichen Plasmagasen Argon, Helium und Ar/NH ₃ | 98 |
| 7.8 | Massenspektren für Propazin bei den verschiedenen Betriebsgasen Argon, Helium und Ar/NH ₃ gemittelt über 5 s, mit den jeweiligen maximalen Intensitäten. | 99 |
| 7.9 | Vergleich der absoluten Intensitäten des Mutterions (230) von Propazin für a) die He-DBDI und b) die Ar/NH ₃ -DBDI bei angelegten Spannungen von 5,5 kV _{pp} (homogener Modus) und 9,0 kV _{pp} (filamentärer Modus). | 99 |
| 7.10 | Termschema mit Helium, Neon, Argon, N ₂ ⁺ , N ₂ , NH und NH ₃ zur Erläuterung der Ionisierungsmechanismen [NCW11], [Pea50]. | 100 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|----|--|----|
| 1 | Reaktionen mit der Oberfläche. | 8 |
| 2 | Reaktionen mit Elektronen in der Gasphase. | 9 |
| 3 | Reaktionen mit Ionen und neutralen Teilchen in der Gasphase. | 9 |
| 4 | Anregungs- und Ionisierungsenergien (V^* , bzw. V_i) verschiedener Atome und Moleküle. | 10 |
| 5 | Verwendete Gase der Firmen Messer und Air Liquide. Die Reinheit 5.0 entspricht $\geq 99,999$ % des Gases und weniger als 0,001 % Verunreinigungen. | 33 |
| 6 | Einige ausgewählte und teilweise dargestellte Elementlinien von Helium, Neon und Argon in tabellarischer Form [NCW11]. | 43 |
| 7 | Gasflussraten des reinen Argons und der 0,2 % -igen Ar/NH ₃ - Mischung und die NH ₃ - Konzentration. | 60 |
| 8 | Intensitätsmaxima der Emissionslinien für die LTP-Probe betrieben mit Helium und Argon. | 86 |
| 9 | Verwendete Aminosäuren, ihre exakte Masse, $[M+H]^+$ und ihre Polarität. | 93 |
| 10 | Verbesserung der MS-Intensitäten verschiedenen Aminosäuren nach den Optimierungen. | 95 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------------------------|---|
| ACN | Acetonitril |
| AD | Äußerer Durchmesser |
| Ar | Argon |
| APCI | Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (chemische Ionisierung) |
| APPI | Atmospheric Pressure Photo Ionisation (Photoionisierung) |
| APPJ | Atmospheric Pressure PlasmaJet |
| CT | Charge Transfer (Ladungstransfer) |
| CEET | collisional excitation energy transfer |
| DBD | Dielectric Barrier Discharge (Dielektrisch-Behinderte Entladung) |
| DBDI | Dielectric Barrier Discharge Ionisation source (Dielektrisch-Behinderte Entladung als Ionisierungsquelle) |
| DB-ESI | Dielectric Barrier Electrospray Ionisation source (Dielektrisch-Behinderte Elektrospray-Ionisierungsquelle) |
| He | Helium |
| ID | Innerer Durchmesser |
| IMS | Ionenmobilitätsspektrometer |
| ISAS | Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften - ISAS - e.V., früher Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie |
| kV_{ampl} | Spannung, gemessen von der Nulllinie zum positiven Maximalwert |
| kV_{pp} | Spannung, gemessen vom negativen zum positiven Maximalwert |
| LD-DBDI-MS | Laserdesorption in Kombination mit einer dielektrischen Barrieren Entladung für die Anwendung am Massenspektrometer |
| LC/DBDI-MS | Flüssigkeitschromatographie in Kombination mit einer dielektrischen Barrieren Entladung für die Anwendung am Massenspektrometer |
| LTP | Low Temperature Probe |

| | |
|----------------------------------|----------------------------------|
| MeOH | Methanol |
| MS | Massenspektrometer |
| N₂ | Stickstoff (2. positives System) |
| N₂⁺ | Stickstoff (1. positives System) |
| NH₃ | Ammoniak |
| Ne | Neon |
| O | Sauerstoff |
| OH | Hydroxyl-Radikal |
| OES | Optische Emissionsspektroskopie |
| PHV | Peak High Voltage |
| PI | Penning Ionisierung |
| PTFE | Polytetrafluorethylen |
| RF | Radio Frequency |
| TIC | Total Ion Current |
| TTL | Transistor-Transistor-Logik |
| UV | Ultraviolett |

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

- S. Müller, T. Krähling, D. Veza, V. Horvatic, C. Vadla, J. Franzke, Operation modes of the helium dielectric barrier discharge for soft ionization, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 85(0), 104-111 (2013)

- C. Meyer, S. Müller, B. Gilbert-Lopez, J. Franzke, Impact of homogeneous and filamentary discharge modes on the efficiency of plasma based ambient ionization mass spectrometry, *Analytical & Bioanalytical Chemistry* 405(14), 4729-35 (2012)

- J. Franzke, C. Meyer, S. Müller, T. Krähling, A. Michels, Microdischarges for Analytical Atomic Spectrometry: Design Considerations and Applications, *Buchbeitrag in Encyclopedia of Analytical Chemistry* (2011)

- C. Meyer, S. Müller, E. L. Gurevich, J. Franzke, Dielectric barrier discharges in analytical chemistry, *Analyst*, 136, 2427-2470 (2011)

- S. B. Olenici-Craciunescu, S. Müller, A. Michels, V. Horvatic, C. Vadla, J. Franzke, Spatially resolved spectroscopic measurements of a dielectric barrier discharge plasma jet applicable for soft ionization, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* , 66, 3-4, 268-273 (2011)

- T. Krähling, S. Müller, C. Meyer, A. K. Stark, J. Franzke, Liquid electrode dielectric barrier discharge for the analysis of solvated metals, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, 1974-1978 (2011)

- S. Tombrink, S. Müller, R. Heming, A. Michels, P. Lampen, J. Franzke, Liquid analysis dielectric capillary barrier discharge, *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 397, 2917-2922 (2010)

- ISIMS 2013 Boppard, Deutschland, Vortrag "Innovative soft ionization techniques for (I)MS "

- ICPIC 2011 Belfast, GB, Poster "Spectroscopic characterisation of a dielectric barrier capillary discharge jet used as a soft ionisation source "

- Zagreb 2011 Vortrag "Characterisation of a DBD plasma jet for soft ionisation "

Danksagung

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

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn PD Dr. Joachim Franke bedanken, dafür, dass ich meine Arbeit in der Arbeitsgruppe Miniaturisierung durchführen durfte, für seine permanente Unterstützung meiner Arbeit und für die zahlreichen Anregungen, Ratschläge und Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Dieter Suter danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und sein Interesse für meine Arbeit.

I gratefully acknowledge the assistance of Dr. Vlasta Horvatic and Dr. Cedo Vadla from the Institute of Physics in Zagreb for the time I could spend in Zagreb to learn from their experiences and for the help in the interpretation in the two DBDI-Modi.

Bedanken möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Miniaturisierung für das angenehme Arbeitsklima, die vielfältigen und anregenden Diskussionen und die unkomplizierten Hilfestellungen.

Hierbei geht besonderer Dank an Dr. Michael Schilling und Ulrich Markgraf für die geduldige Einführung in die Welt der Massenspektrometrie und die schnelle Hilfe bei auftretenden Problemen.

Weiterhin danke ich Dr. Cordula Meyer, Tobias Krähling und Dr. Irina Reginskaya für die angenehme Atmosphäre im Büro und Labor, für die zahlreichen Diskussionen und kleinen Ablenkungen.

Außerdem möchte ich dem Team der hausinternen feinmechanischen und elektronischen Werkstatt danken für die vielen Plasmajet-Konstruktionen und die Entwicklung der verschiedenen HV-Generatoren.

Allen meinen Freunden danke ich von Herzen, vor allem der DSA-Gruppe (Andy, Daniela, Ellen, Helmut, Jörg K., Jörg W., Kai, Kerstin, Matze, Michael, Mone, Niklas, Nils und Toto), für schönen Stunden auf Dere, Gespräche und gemeinsamen Unternehmungen.

Ein herzliches Dankeschön geht an Jörg Walbersloh und meinen Vater für das Korrekturlesen dieser Arbeit mit vielen nützlichen Anregungen.

Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern und meiner Familie bedanken. Ihr habt mich stets nach allen Kräften mit viel Liebe und Geduld unterstützt!

Danke, Mama, dass du mich von deinem Stern aus anlachst!

Schließlich möchte ich mich von ganzem Herzen bei meinem Lebensgefährten Kai bedanken. Ich danke Dir für deine Liebe, für dein Verständnis für meine zeitweilig etwas größere Zerstreuung und für die Kraft, die du mir gibst!