

Emissionsspektroskopische Diagnostik an Mikroplasma zur Analyse von gasförmigen und flüssigen Proben

Zur Genehmigung eingereichte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

der Fakultät Physik der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Tobias Krähling, M. Sc.

– Oktober 2018 –

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	v
Symbolverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Theoretische Betrachtungen	7
2.1 Bedingungen und Eigenschaften des Plasmazustands	7
2.1.1 Bedingungen für ein Plasma	8
2.1.2 Konzept der Temperatur	10
2.1.3 Einordnung von natürlichen und technischen Plasmen	11
2.2 Plasmachemische Prozesse	13
2.3 Elektronenverstärkung und Zündbedingung einer Gasentladung	16
2.3.1 Ladungsträgererzeugung im Plasma-Bulk (α -Prozess)	17
2.3.2 Erzeugung von Sekundärelektronen (γ -Prozess)	18
2.3.3 Zündbedingung einer Gasentladung	18
2.4 Betriebsmodi von Plasmen	20
2.4.1 DC-Glimmentladung	20
2.4.2 Kapazitiv gekoppelte RF-Entladung	25
2.4.3 Dielektrisch behinderte Entladung	27
2.4.4 Übergang zu Mikroplasmen	30
3 Optische Emissionsspektroskopie als Methode der Plasmadiagnostik	33
3.1 Grundlagen der optischen Emissionsspektroskopie	34
3.1.1 Bezeichnung des Elektronenzustandes bei Atomen und Ionen	34
3.1.2 Strahlungsübergang zwischen Zuständen	35
3.1.3 Nomenklatur und Elektronenspektren von diatomischen Molekülen	36
3.2 Methoden zur Bestimmung der Anregungstemperatur	39
3.2.1 Methode mittels Boltzmann-Plot	39
3.2.2 Methode mittels Linienverhältnissen	40

3.2.3	Methode mittels Verhältnis von Liniengruppen	41
3.3	Verbreiterungsmechanismen und Linienprofile von Emissionslinien	41
3.3.1	Natürliche Linienbreite	42
3.3.2	Doppler-Verbreiterung	43
3.3.3	Stoßverbreiterung	44
3.3.4	Instrumentenverbreiterung	45
3.3.5	Kombination von Verbreiterungsmechanismen	46
4	Emissionsspektroskopische Diagnostik von MHCDs	47
4.1	MHCDs im Kontext der instrumentellen analytischen Chemie	48
4.2	Experimenteller Aufbau	50
4.3	Bestimmung der OH-Rotationstemperatur	51
4.3.1	Wahl der Bestimmungsmethode	52
4.3.2	Messungen an DC-, RF- und DB-MHCD Strukturen	56
4.4	Bestimmung der N ₂ ⁺ -Rotationstemperatur	61
4.4.1	Beschreibung der Methodik	62
4.4.2	Vergleich der Rotationstemperaturen von OH und N ₂ ⁺	63
4.4.3	Verwendung der Rotationstemperatur als Gastemperatur	65
4.5	Abschätzung der Elektronendichte	67
4.5.1	Angewandte Methodik	68
4.5.2	Ergebnisse und Diskussion	69
4.6	Betrachtung von Helium-Linienverhältnissen	72
4.7	Auswirkungen auf den Einsatz von MHCDs in der instrumentellen analytischen Chemie	78
5	Das LE-DBD als Plasmasystem zur Untersuchung flüssiger Proben	81
5.1	Analytische Mikroplasma im Kontakt mit Flüssigkeiten	82
5.2	Beschreibung und experimenteller Aufbau des LE-DBDs	84
5.2.1	Design und prinzipielles Funktionsprinzip	84
5.2.2	Beschreibung des verwendeten LE-DBDs	86
5.3	Anwendung des LE-DBDs als analytisches Nachweissystem	89
5.3.1	Bestimmung der Nachweisgrenze für verschiedene Metalle	89
5.3.2	Anwendung bei komplexer Matrix	95
5.3.3	Einsatz eines Rechteck-Hochspannungsgenerators und Einfluss auf die Nachweisgrenze	97
5.4	Bestimmung der Anregungstemperatur von Wasserstoff	102
5.4.1	Zeitlicher Verlauf der Anregungstemperatur	103

5.4.2	Einfluss der Flussgeschwindigkeit und Zusammensetzung der flüssigen Elektrode auf die Anregungstemperatur	106
5.5	Mechanismus zum Transfer der flüssigen Elektrode ins Plasma	108
5.5.1	Prozess des thermischen Verdampfens	108
5.5.2	Nachweis eines elektrosprayartigen Prozesses	109
5.6	Untersuchung zur axialen Plasmazusammensetzung	113
5.7	Bestimmung der Elektronendichte und -temperatur	117
5.7.1	Ermittlung der Starkverbreiterung aus den Linienprofilen	118
5.7.2	Abschätzung der Elektronendichte und -temperatur	120
5.7.3	Vergleich mit anderen Plasmen	122
5.8	Untersuchung der OH-Rotationsdistribution	123
5.8.1	Interpretation der Temperatur der »normalen« Rotationsverteilung	126
5.8.2	Plasmachemische Prozesse und deren Auswirkung auf die OH-Rotationsverteilung	127
6	Zusammenfassung und Ausblick	131
 Anhang		 137
A	Verwendete Spektrometer	139
A.1	Beschreibung und Technische Daten der Spektrometer	139
A.1.1	TwinCompass Echelle-Spektrograph	139
A.1.2	MOSES Echelle-Spektrograph	141
A.1.3	Ocean Optics USB4000 Spektrometer	142
A.2	Bestimmung der Instrumentenbreite	143
A.2.1	Instrumentenbreite des TwinCompass Echelle-Spektrographen . .	143
A.2.2	Instrumentenbreite des MOSES Echelle-Spektrographen	144
A.3	Intensitätskalibrierung	145
A.3.1	Intensitätskalibrierung des TwinCompass Echelle-Spektrographen	147
A.3.2	Intensitätskalibrierung des MOSES Echelle-Spektrographen	149
A.3.3	Intensitätskalibrierung des Ocean Optics USB4000 Spektrometers .	149
B	Zusätzliche Spektren	151
B.1	Spektren der mit dem LE-DBD untersuchten Elemente	151
B.1.1	Alkalimetalle (1. Gruppe)	152
B.1.2	Erdalkalimetalle (2. Gruppe)	152
B.1.3	Übergangsmetalle (Gruppe 3 – 12)	153

B.1.4	Metalle der Gruppen 13 – 15	155
B.2	Zusätzliche Spektren zu Anwendung des LE-DBDs bei komplexer Matrix	156
Tabellenverzeichnis	157
Abbildungsverzeichnis	159
Literaturverzeichnis	163
Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	177

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie (<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>)	LE-DBD	Dielektrisch behinderte Entladung mit flüssiger Elektrode (<i>Liquid Electrode Dielectric Barrier Discharge</i>)
AES	Atomemissionsspektroskopie (<i>Atomic Emission Spectroscopy</i>)	LEP-AES	<i>Liquid Electrode Plasma - Atomic Emission Spectroscopy</i>
AIC	Akaike Informationskriterium (<i>Akaike Information Criterion</i>)	LGR	Verhältnis von Liniengruppen (<i>Line group ratio</i>)
APGD	Atmosphärendruck-Glimmentladung (<i>Atmospheric Pressure Glow Discharge</i>)	LOD	Detektionslimit/Nachweisgrenze (<i>Limit of Detection</i>)
CCD	ladungsgekoppeltes Bauteil (<i>Charge-Coupled Device</i>)	LS-APGD	<i>Liquid Sample Atmospheric Pressure Glow Discharge</i>
CCP	kapazitiv gekoppeltes Plasma (<i>Capacitively Coupled Plasma</i>)	MHCD	Mikrohohlkathodenentladung (<i>Microhollow Cathode Discharge</i>)
CCRF	kapazitiv gekoppeltes Radiofrequenzplasma (<i>Capacitively Coupled Radio Frequency Plasma</i>)	MS	Massenspektrometrie (<i>Mass Spectrometry</i>)
DC	Gleichstrom (<i>Direct Current</i>)	MOSES	<i>Modular Simultaneous Echelle Spectrograph</i> , ein am ISAS Berlin entwickelter Echelle-Spektrograph
DC-MHCD	Mit DC betriebene MHCD	NIR	Spektralbereich nahes Infrarot
DBD	Dielektrisch behinderte Entladung (<i>Dielectric Barrier Discharge</i>)	OES	optische Emissionsspektroskopie (<i>Optical Emission Spectroscopy</i>)
DB-MHCD	Dielektrisch behinderte MHCD	PDMS	Polydimethylsiloxan (Polymer auf Siliziumbasis)
EEDF	Elektronenenergieverteilungsfunktion (<i>Electron Energy Distribution Funktion</i>)	PMMA	Polymethylmethacrylat (Acrylglas)
ELCAD	<i>Electrolyte as a Cathode Discharge</i>	PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
FWHM	volle Peakbreite bei halber Höhe (<i>Full Width Half Maximum</i>)	RF	Radiofrequenz (<i>Radio Frequency</i>)
GC	Gaschromatographie (<i>Gas Chromatography</i>)	RF-MHCD	Mit RF betriebene MHCD
GD	Glimmentladung (<i>Glow Discharge</i>)	SCGD	<i>Solution-Cathode Glow Discharge</i>
HKL	Hohlkathodenlampe	μTAS	<i>micro Total Analysis System</i>
ISAS	Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften – ISAS – e. V. (ehemals Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie)	UV	Ultravioletter Spektralbereich
		VIS	Spektralbereich des sichtbaren Lichts

Symbolverzeichnis

A_{ki}	Einstein-Koeffizient bei Atomen	λ	Wellenlänge; mittlere freie Weglänge
$A_{K'K''}$	Einstein-Koeffizient bei Molekülen	λ_D	Debye-Abschirmlänge
α	1. Townsend Koeffizient; Signifikanzniveau	M	molare Masse
c	Lichtgeschwindigkeit	m_e	Elektronenmasse
γ	2. Townsend Koeffizient	N	Teilchenanzahl
d	Abstand	n_e	Elektronendichte
e	Elementarladung	n_g	Gasteilchendichte
$\delta\lambda_D$	FWHM der Dopplerverbreiterung	n_i	Ionendichte
$\delta\lambda_G$	FWHM des Gauß-Profiles bzw. -Profilanteils	n_i	Teilchendichte im angeregten Zustand i
$\delta\lambda_I$	FWHM der Instrumentenverbreiterung	n_n	Neutralteilchendichte
$\delta\lambda_L$	FWHM des Lorentz-Profiles bzw. -Profilanteils	ω	Kreisfrequenz
$\delta\lambda_N$	FWHM der natürlichen Linienverbreiterung	ω_{pe}	Elektronen-Plasmafrequenz
$\delta\lambda_S$	FWHM der Starkverbreiterung	ω_{pi}	Ionen-Plasmafrequenz
$\delta\lambda_V$	FWHM des Voigt-Profiles	p	Gasdruck; Signifikanzwert (Kennzahl bei statistischen Tests)
E	Energie	ϕ	elektrostatistisches Potential
\mathbf{E}	elektrisches Feld (Vektor)	Q	Ladung
E_{IP}	Ionisationspotential	R	Widerstand; allgemeine Gaskonstante
E_i	Energie des angeregten Zustandes i	σ	elektrische Leitfähigkeit; totaler Wirkungsquerschnitt
E_{ik}	Energiedifferenz zwischen den Niveaus i und k	T	Temperatur
ϵ_0	elektrische Feldkonstante (Permittivität)	$T_{\alpha\beta}$	Wasserstoff-Anregungstemperatur der Balmerlinien H_α und H_β
f	Frequenz	T_e	Elektronentemperatur
h	Plancksches Wirkungsquantum	T_{exc}	Anregungstemperatur
I	Stromstärke; (Emissions-)Intensität	T_g	Gastemperatur
I_{ik}	Emissionsintensität eines Übergangs $i \leftarrow k$	T_{rot}	Rotationstemperatur bei Molekülen
K'	Quantenzahl K des oberen Zustandes bei Molekülen	t_{int}	Integrationszeit
K''	Quantenzahl K des unteren Zustandes bei Molekülen	U	Spannung
k_B	Boltzmannkonstante	ν	Frequenz

KAPITEL 1

Einleitung

Physikalische Plasmen stellen eine faszinierende Zustandsform von kollektiv interagierender Materie dar, schon bereits aufgrund ihres optischen Erscheinungsbildes. Von außen betrachtet stellt sich ein Plasma elektrisch neutral dar und verbirgt seine innere Struktur – erst der tiefere Blick ins Plasma zeigt, dass dieser Zustand aus einem zumindest teilweise ionisiertem Gas mit gleicher Anzahl an positiven und negativen Ladungsträger besteht, bei denen das Ensemble aus geladenen und ungeladenen Teilchen ein kollektives Verhalten aufweist.¹

Obwohl uns der Plasmazustand in unserem terrestrischen Umfeld nicht unmittelbar begegnet und in der Regel technische Hilfsmittel zur Erzeugung dieses Zustandes notwendig sind, befindet sich 99 % der sichtbaren Materie in dieser Zustandsform.² Natürliche Plasmen sind unter anderem Blitze, Polarlichter als Leuchterscheinung durch das Auftreffen des Sonnenwindes und dessen Ablenkung in der Magnetosphäre, interstellare Gaswolken wie beispielsweise der Krebsnebel sowie die Sonne, ohne deren Fusionsplasma als Energiequelle kein terrestrisches Leben möglich wäre.

Aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften werden Plasmen im technischen Umfeld in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten eingesetzt. Am bekanntesten sind wohl Gasentladungslampen, insbesondere Leuchtstoffröhren und die kontrovers diskutierten Energiesparlampen³, sowie aus dem Unterhaltungsmarkt die Plasmabildschirme, bei denen ein Gas in den Plasmazustand versetzt wird und das bei der Rekombination von Atomen oder Molekülen emittierte Licht genutzt wird.^{4,5} In der Oberflächentechnik werden Plasmen zur Beschichtung von Werkstücken^{6,7} (plasmainduzierte Materialabscheidung), Oberflächenmodifizierung⁸⁻¹⁰ und in der Halbleiter- und Mikrostrukturtechnik zum Plasmaätzen^{10,11} eingesetzt. Im medizinischen und Gesundheitsumfeld finden Plasmen einerseits bei der Sterilisation von Materialien und

der Wasseraufbereitung, andererseits aber auch bei der Desinfektion von Körperteilen und (septischen) Wunden innovative Einsatzszenarien.^{4,12-14} Hier wird insbesondere ausgenutzt, dass Plasmen mit geringer Gastemperatur bei Atmosphärendruck erzeugt werden können. Dies stellt eine wesentliche Voraussetzung für die Behandlung von temperaturempfindlichen Materialien und der *in vivo*-Applikation dar.

Positiv auf den Einsatz von Plasmen in den unterschiedlichsten Anwendungsbereichen wirkt sich aus, dass durch geeignete Wahl der Betriebsparameter gezielt und reproduzierbar die gewünschten Eigenschaften, bei großer Flexibilität in der Plasmareaktorgeometrie, für das konkrete Anwendungsgebiet eingestellt werden können. Neben der Geometrie stellen die Zusammensetzung, Druck und Fluss der Gasmischung sowie die Art der Energieeinkopplung zusammen mit der angelegten Spannung, der verwendeten Frequenz und Spannungsform wesentliche Einflussfaktoren auf die Plasmaeigenschaften dar. Als Arten der Energieeinkopplung sind hier unter anderem direkte oder dielektrisch behinderte Entladungen, kapazitiv oder induktive Kopplung, Betrieb mit Gleichstrom, Wechselspannung oder Pulsbetrieb möglich.

In der instrumentellen Analytik besteht ein Bedarf an effizienten, kostengünstigen Anregungs- und Ionisierungsquellen. Etablierte Plasmaverfahren sind u. a. als Anregungsquelle die Kopplung von induktiv gekoppelten Plasmen (ICP) oder Glimmentladungen (GD) mit der optischen Emissionsspektroskopie (OES) zur ICP-OES bzw. GD-OES oder als Ionisierungsquelle die Kopplung mit der Massenspektrometrie (MS) zur ICP-MS bzw. GD-MS.¹⁵⁻¹⁹ Ein Trend in den letzten drei Dekaden ist die Miniaturisierung von Analysesystemen. Getrieben wird dies – neben der Reduktion der Anschaffungs- und Betriebskosten, der Steigerung des Probendurchsatzes sowie reduzierter Probenvolumina – insbesondere durch die Idee, mittels mobiler und vollintegrierter Analysesysteme die Probe direkt vor Ort zu untersuchen (*lab-to-probe* Konzept). Manz *et al.* prägte hierzu 1990 den Begriff μ TAS (*micro Total Analysis System*)²⁰, bei dem alle Analyseschritte von Probenaufbereitung, Separation und Detektion auf einem Chip integriert sind, sogenannte *lab-on-a-chip* Systeme.

Für miniaturisierte Analysesysteme stellen Mikroplasmen – Plasmen mit Abmessungen im Millimeter- und Submillimeterbereich – eine effiziente Methode für die Anregung oder Ionisierung der Probe dar und wurden in den letzten Jahren intensiv untersucht. Vorteil dieser Mikroplasmen im Gegensatz zu »konventionellen« Niederdruckplasmen ist, dass diese in der Regel bei Atmosphärendruck betrieben werden und die aufwändige und kostenintensive Vakuumtechnik entfällt. Zusätzlich ist die Leistungsaufnahme der Mikroplasmen geringer, wodurch auch die Anforderungen an die notwendigen

Hochspannungsgeneratoren bezüglich der Leistung geringer ausfallen und sich positiv auf mobile Einsatzszenarien auswirkt.^a Zudem lassen sich Mikroplasmareaktoren direkt auf einen Mikrochip integrieren und für *lab-on-a-chip*-Systeme nutzen – wie beispielsweise von Eijkel *et al.*²¹ für eine DC-Glimmentladung beschrieben. Für einen Überblick der verschiedenen miniaturisierten Plasmasysteme und deren Anwendung in der instrumentellen Analytik sei auf die Übersichtsarbeiten in Refs. 22–26 verwiesen.

Zielsetzung

Wie bereits oben aufgeführt, beeinflussen die Betriebsbedingungen eines Plasmas dessen Eigenschaften und folglich deren mögliche Einsatzbereiche. Durch eine gezielte Modifikation der Betriebsbedingungen können die für das Einsatzszenario wesentlichen Eigenschaften herbeigeführt bzw. neue Anwendungsfelder erschlossen werden. Hierfür ist eine Charakterisierung der Plasmasysteme mit der Beschreibung von Auswirkungen der Betriebsbedingung auf die Plasmaeigenschaften sowie eine Aufklärung der plasma-chemischen Prozesse und Mechanismen unerlässlich. Hier setzt die vorliegende Arbeit an, in der zwei Typen von Mikroplasmasytemen, deren Einsatzmöglichkeiten in der instrumentellen Analytik bereits in Vorarbeiten gezeigt wurden, vorwiegend mittels emissionsspektroskopischer Methoden untersucht und charakterisiert werden. Dies soll zu einem besseren Verständnis dieser Plasmasysteme sowie der zugrundeliegenden Prozesse beitragen und die Weiterentwicklung dieser Systeme für Anwendungsgebiete der instrumentellen analytischen Chemie unterstützen.

Der erste Entladungstyp ist die Mikrohohlkathodenentladung (*Microhollow Cathode Discharge*, MHCD) mit unterschiedlichen Betriebsmodi. Bereits 2005 wurde von Miclea *et al.* der analytische Einsatz einer MHCD im Gleichstrom-Modus (DC-MHCD) beschrieben und 2007 als Detektorkomponente für die Gaschromatographie (GC) eingesetzt.^{27,28} Durch eine Anpassung des MHCD-Designs und den Wechsel auf Radiofrequenz-Anregung (RF-MHCD) sowie den Betrieb im kHz-Bereich mit einer dielektrischen Barriere (DB-MHCD) konnte Meyer *et al.* wesentliche Verbesserungen für den analytischen Einsatzbereich erreichen.^{29–31} Die für Anwendungsszenarien und dem Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen wichtigen Eigenschaften wie Gastemperatur und Elektronendichte unter variablen Betriebsbedingungen sind jedoch nur teilweise für

^a Im Gegensatz zu ICP-Reaktoren mit einer Leistungsaufnahme im kW-Bereich beträgt die typische Leistungsaufnahme von Mikroplasmen wenige Watt bis mW.

die DC-MHCD bekannt. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit sollen diese Plasmaeigenschaften für die drei MHCD-Typen (DC-, RF- und DB-MHCD) mit einem einheitlichen Verfahren bestimmt werden, um Rückschlüsse auf veränderte Mechanismen beim Wechsel des MHCD-Betriebsmodus und ein besseres Verständnis für die Mechanismen im MHCD-Plasma zu erhalten.

Eine im Kontext der Analytischen Chemie häufig anzutreffende Fragestellung ist die Untersuchung flüssiger Proben. Bei konventionellen Plasmasystemen für die optische Emissionsspektroskopie kann das Verdampfen der Flüssigkeit zu wesentlichen Störungen des Plasmas führen. Tombrink *et al.* entwickelte für diese Fragestellung ein innovatives Entladungsdesign, bei dem die Probenflüssigkeit selbst eine der beiden Elektroden der Entladung darstellt und die qualitative und quantitative Bestimmung der Probenbestandteile mittels OES erfolgte.^{32,33} Dieses Design wurde in einer vorhergehenden Masterarbeit^{34,35} modifiziert – im Folgenden als LE-DBD (*Liquid Electrode Dielectric Barrier Discharge*) bezeichnet –, wodurch eine wesentliche Verbesserungen bezüglich der Nachweisgrenzen und Langzeitstabilität erreicht werden konnte. Aufbauend auf den Erkenntnissen und Modifikationen des LE-DBD wird im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit eine weiterführende Charakterisierung dieses Entladungsdesigns durchgeführt. Wichtige Teilaspekte sind einerseits die Bestimmung der erreichbaren Nachweisgrenzen für eine große Anzahl an Elementen, um hierdurch mögliche Anwendungsbereiche des LE-DBDs eruieren zu können, sowie eine Abschätzung wesentlicher Plasmamaparameter wie Elektronentemperatur und -dichte. Für den Transfermechanismus von Flüssigkeit in das Plasma wurde in Krähling *et al.*³⁵ ein Modell vorgeschlagen, welches auf einer thermischen sowie einer elektroprayartigen Komponente basiert – dieses Modell des Flüssigkeitstransfers soll im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestätigt werden.

Die vorliegende Arbeit beginnt in Kapitel 2 mit einer Einführung in die Theorie der Plasmen. Neben der Darstellung allgemeiner Parameter und Prozesse, die den Plasmazustand charakterisieren, werden die wesentlichen Eigenschaften und Unterschiede verschiedener technischer Plasmaquellen, die im Bereich der instrumentellen analytischen Chemie eingesetzt werden, beschrieben. Im nachfolgenden Kapitel 3 erfolgt eine Vorstellung der grundlegenden Begriffe und Methoden der optischen Emissionsspektroskopie, die im weiteren Verlauf der Arbeit als nichtinvasive Methode der Plasmadiagnostik an den untersuchten Entladungen zum Einsatz kommen.

Der emissionsspektroskopischen Diagnostik verschiedener MHCDs als erster Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit widmet sich Kapitel 4. Zunächst erfolgt eine kurzen Vorstellung der in der Literatur beschriebenen MHCD-Systeme, die bereits als Anregungs-

bzw. Ionisierungsquelle in der instrumentelle analytische Chemie eingesetzt wurden, sowie des verwendeten experimentellen Aufbaus. Anschließend werden für das OH-Radikal und das N_2^+ -Ion die Rotationstemperaturen der verschiedenen MHCDs bestimmt, woraus sich Rückschlüsse auf die Gastemperatur gewinnen lassen. In den nachfolgenden beiden Abschnitten wird eine Abschätzung der Elektronendichte sowie eine Betrachtung der Änderung von Helium-Linienverhältnissen unter Parametervariation dargestellt. Das Kapitel wird abgeschlossen durch eine Diskussion der Auswirkungen auf den Einsatz von MHCDs in der instrumentellen analytischen Chemie und gibt für verschiedene Anwendungsszenarien eine Entscheidungshilfe für geeignete MHCD-Typen.

Als zweiter Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit werden in Kapitel 5 emissionsspektroskopische Untersuchungen am LE-DBD vorgestellt. Nach einer Beschreibung verschiedener in der Literatur beschriebener Mikroplasmasyteme im Kontakt mit Flüssigkeiten und des in dieser Arbeit verwendeten LE-DBDs wird in Abschnitt 5.3 die Anwendung des LE-DBDs als analytisches Nachweissystem für eine größere Anzahl an untersuchten Metallen vorgestellt sowie in einem *Proof of Principle*-Experiment die erste Anwendung des LE-DBDs zum Nachweis von Verunreinigungen in komplexer Matrix am Beispiel von mit Strontium dotiertem Mineralwasser beschrieben. In den weiteren Abschnitten des Kapitels 5 erfolgt eine Diagnostik von charakteristischen Eigenschaften des LE-DBDs, woraus sich die zugrundeliegenden Prozesse identifizieren lassen und Möglichkeiten für den Einsatz des LE-DBDs als Analysesystem diskutiert. Neben der Analyse des zeitlichen Verlaufs der Wasserstoffanregungstemperatur und dessen Einflussfaktoren sowie der spatialen Plasmazusammensetzung wird das in vorherigen Arbeiten vorgeschlagene 2-Komponenten-Transfermodell für die Überführung der flüssigen Probe in das Plasma mittels thermischen Verdampfens und einem elektroprayartigen Prozess experimentell bestätigt. Elektronendichte und -temperatur als wichtige Plasmaeigenschaften werden in Abschnitt 5.7 bestimmt. Abschließend erfolgt in Abschnitt 5.8 eine Analyse der OH-Rotationsdistribution und der hierfür verantwortlichen Prozesse.

Zum Abschluss dieser Arbeit wird in Kapitel 6 eine Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse sowie ein Ausblick auf zukünftige Anwendungen und Fragestellungen gegeben. Im Anhang A sind die verwendeten Spektrometer sowie die eingesetzten Methoden zur Bestimmung der Instrumentenbreite und Intensitätskalibrierung beschrieben, Anhang B enthält eine Übersicht von Emissionsspektren aller untersuchten Metalle.

KAPITEL 2

Theoretische Betrachtungen

Klassisch werden drei Aggregatzustände unterschieden, in denen ein Stoff auftreten kann: fest, flüssig oder gasförmig. IRVIN LANGMUIR prägte 1928 in seiner Abhandlung »*Oscillations in ionized gases*« den Begriff »*Plasma*« für einen gasförmigen Zustand, bei dem ein Ensemble aus positiven und negativen Ladungsträgern ein kollektives Verhalten aufweist und nach außen neutral erscheint.¹ Dies bedeutet, dass innerhalb des Plasmas eine gleiche Anzahl an positiven wie negativen Ladungsträgern vorliegt und als *Quasineutralität* bezeichnet wird.

Im Vergleich zum gasförmigen Zustand zeigt der Plasmazustand grundsätzlich neue Eigenschaften, die durch die Ladungsträger und deren kollektivem Verhalten hervorgerufen werden. Daher wird der Plasmazustand häufig auch als vierter Aggregatzustand in Analogie zur griechischen Kosmologie von EMPEDOKLES^a mit den vier Elementen Erde ($\hat{=}$ Feststoff), Wasser ($\hat{=}$ Flüssigkeit), Luft ($\hat{=}$ Gas) und Feuer ($\hat{=}$ Plasma) bezeichnet.

Die nachfolgend dargestellten grundlegenden Betrachtungen zur Plasma- und Entladungsphysik basieren, soweit nicht anderweitig gekennzeichnet, auf den Monographien von T. J. M. Boyd und J. J. Sanderson², M. A. Lieberman und A. J. Lichtenberg³⁶, Y. P. Raizer^{37,38} sowie A. Fridman³⁹ und den Vorlesungsskripten zur Einführung in die Plasmaphysik von A. von Keudell^{40,41}.

2.1 Bedingungen und Eigenschaften des Plasmazustands

Eine erste Einordnung von Plasmen kann über das Verhältnis der Ladungsträger zur Gesamtteilchenzahl erfolgen. Der Ionisierungsgrad η_I eines Plasmas wird definiert über

^a Griechischer Philosoph, Politiker, Redner und Dichter; etwa 495 v. Chr. – 435 v. Chr.

$\eta_I = n_i (n_i + n_n)^{-1}$ mit der Ionen- (n_i) und Neutralteilchendichte (n_n). Als vollständig ionisiert werden Plasmen bezeichnet, für die $\eta_I \simeq 1$ gilt – in diese Kategorie gehören die Fusionsplasmen. Plasmen mit $\eta_I \ll 1$, wozu die meisten technischen Plasmen gehören, werden entsprechend als schwach ionisiert bezeichnet. Eng mit dem Ionisierungsgrad eines Plasmas ist dessen elektrische Leitfähigkeit σ verknüpft. Bereits bei einem Ionisierungsgrad von 0,1 % erreicht σ die Hälfte seines maximalen Wertes und steigt ab einem Ionisierungsgrad von etwa 1 % nicht weiter an ($\sigma(\eta_i = 1\%) \simeq \sigma_{max}$).²

2.1.1 Bedingungen für ein Plasma

Offensichtlich ist, dass die Quasineutralität eines Plasmas nicht auf allen Skalen gelten kann. Betrachtet sei ein Volumenelement, in dem die Quasineutralität erfüllt ist, d. h. es enthält gleich viele positive wie negative Ladungsträger. Wird dieses Volumenelement immer weiter verkleinert, so gelangt man zu einer charakteristischen Länge, ab der die Forderung der Quasineutralität verletzt wird.

Um diese charakteristische Länge zu beschreiben, sei ein neutrales Plasma ($n_e = n_i \equiv n_0$) mit der Elektronen- n_e und Ionendichte n_i betrachtet. Wird eine lokale Störung am Punkt P in der Form eines Ions mit Ladung e eingebracht, werden Elektronen zum Punkt P angezogen und positive Ionen abgestoßen. Hierdurch bildet sich eine Elektronenwolke um den Punkt P aus, die die Ladung des zusätzlichen Ions abschirmt. Die Dichte n_c dieser Elektronenwolke folgt der BOLTZMANN-Beziehung

$$n_c = n_e \exp \left\{ \frac{e\phi}{k_B T_e} \right\} \quad (2.1)$$

mit der Elektronentemperatur T_e , der Boltzmannkonstanten k_B und dem elektrostatischen Potential ϕ . Unter Vernachlässigung der Ionenbewegung wird eine Lösung der POISSON-Gleichung

$$\Delta\phi = -\frac{e}{\epsilon_0} (n_i - n_c) \quad (2.2)$$

gesucht, wobei ϵ_0 die elektrische Feldkonstante (Permittivität) bezeichnet.

Für große Abstände r geht das Potential gegen null ($\lim_{r \rightarrow \infty} \phi(r) = 0$) und daraus folgend $e\phi/(k_B T_e) \ll 1$, so dass eine Taylor-Entwicklung der Exponentialfunktion in Gleichung (2.1) durchgeführt werden kann. Nutzt man diese in Gleichung (2.2), so erhält man für große r um den Punkt P in sphärischer Symmetrie die Differentialgleichung

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = \frac{en_0}{\epsilon_0} \left(\exp \left\{ \frac{e\phi}{k_B T_e} \right\} - 1 \right) \simeq \frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 k_B T_e} \phi = \frac{\phi}{\lambda_D^2} \quad (2.3)$$

mit der Lösung

$$\phi(r) = \phi_0 \exp \left\{ -\frac{r}{\lambda_D} \right\}. \quad (2.4)$$

Dabei bezeichnet λ_D die DEBYE-Abschirmlänge

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \simeq 7,43 \cdot 10^2 \text{ cm} \sqrt{\frac{T_e / \text{eV}}{n_e / \text{cm}^{-3}}} \quad (2.5)$$

und kennzeichnet die charakteristische Längenskala, ab der die Quasineutralität erfüllt ist. Sie beschreibt somit die minimale Ausdehnung für ein Plasma. Aus Gleichung (2.4) ist ersichtlich, dass ein zusätzlicher Ladungsträger innerhalb einer Plasmaumgebung effektiv abgeschirmt wird. Während im Vakuum das Potential eines Ladungsträgers mit r^{-1} skaliert, ist die Skalierung in einer Plasmaumgebung exponentieller Natur. Ein kollektives Verhalten der Teilchen und die Sicherstellung der Abschirmung kann nur erreicht werden, wenn in einer Kugel mit dem Radius der DEBYE-Abschirmlänge eine große Anzahl an Ladungsträgern vorhanden ist, so dass $n_e \lambda_D^3 \gg 1$ gilt. Das Inverse dieses Wertes, als Plasmaparameter g bezeichnet, ist proportional zum Verhältnis von potentieller zur kinetischen Energie im Plasma und stellt ein Maß für die Dominanz von kollektiven Interaktionen gegenüber Kollisionen der Teilchen dar.²

Eine der fundamentalen kollektiven Effekte sind Plasmaoszillationen, deren Kenngröße die Plasmafrequenz ω_{pe} ist. Werden die Elektronen im Ganzen vor einem statischen Ionen hintergrund um δ ausgelenkt, so erfahren diese eine rückstellende Kraft durch das Coulomb-Feld. Die Bewegungsgleichung hierfür ist eine lineare, homogene Differentialgleichung zweiter Ordnung (harmonischer Oszillator) der Form

$$\frac{d^2 \delta}{dt^2} + \frac{e^2 n_e \delta}{\epsilon_0 m_e} = 0 \quad (2.6)$$

mit der Elektronenmasse m_e . Die Eigenfrequenz dieser Schwingung wird als Plasmafrequenz

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (2.7)$$

bezeichnet. Hieraus folgt auch, dass sich elektromagnetische Wellen mit einer Frequenz ω kleiner der Plasmafrequenz ω_{pe} nicht im Plasma ausbreiten können, weil das eindringende Feld durch die schnellere Elektronenantwort kompensiert wird.^b

^b Analog zur Elektronen-Plasmafrequenz ω_{pe} lässt sich die Plasmafrequenz der Ionen $\omega_{pi} = \sqrt{\frac{n_i e^2}{\epsilon_0 m_i}}$ mit der Ionendichte n_i und -masse m_i definieren.

Aus diesen Betrachtungen lässt sich der Plasmazustand genauer definieren. Folgende drei Bedingungen müssen erfüllt sein:⁴⁰

- ▶ Um die Quasineutralität des Plasmas zu gewährleisten, muss die Ausdehnung ℓ des Plasmas größer als die Debyelänge sein ($\ell > \lambda_D$).
- ▶ Für ein kollektives Verhalten des Plasmas müssen sich viele Teilchen innerhalb der Debye-Kugel befinden, d. h. $n_e \lambda_D^3 \gg 1$.
- ▶ Damit die elektrostatische Wechselwirkung der Teilchen im Plasma gegenüber der normalen Gaskinetik dominiert, muss das Produkt aus Plasmafrequenz und die Stoßzeit τ_N mit Neutralteilchen wesentlich größer als 1 sein ($\omega_{pe} \tau_N \gg 1$).

2.1.2 Konzept der Temperatur

Die Geschwindigkeit v der Teilchen in einem Plasma ist nicht monoenergetisch, sondern zeigt eine charakteristische Verteilung, die den (kinetischen) Energieinhalt des Plasmas beschreibt. Treten im Plasma zwischen den Teilchen genügend elastische Stöße auf, kann die Geschwindigkeitsverteilung durch eine MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung der Form

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T} \right\} \quad (2.8)$$

mit der Teilchenmasse m und der Temperatur T beschrieben werden, wenn keine der drei Raumrichtungen bevorzugt wird (isotrope Geschwindigkeitsverteilung). Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit \hat{v} lässt sich über die Forderung $df(v)/dv \stackrel{!}{=} 0$ sowie die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} über das Integral $\int_0^\infty v f(v) dv$ bestimmen und man erhält:

$$\hat{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad \text{bzw.} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (2.9)$$

Aus den quadratisch gemittelten Geschwindigkeitsquadraten $\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv$ lässt sich auch die mittlere kinetische Energie $\langle E \rangle$ der Teilchen bestimmen:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.10)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht erfolgen zwischen allen Teilchensorten (Elektronen, Ionen und Neutralteilchen) genügend elastische Stöße, so dass sich diese durch eine Geschwindigkeitsverteilung mit einer Temperatur T beschreiben lassen. Dies wird jedoch nur in Hochtemperatur- und Fusionsplasmen erreicht, weil die Wärmekopplung

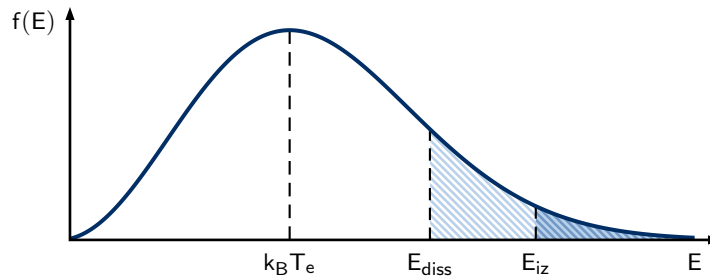


Abbildung 2.1: Schematisches Beispiel einer MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung als Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEDF). Die schraffierten Bereiche kennzeichnen den Elektronenanteil mit ausreichend Energie für Dissoziation (E_{diss}) bzw. Ionisierung (E_{iz}).

zwischen Elektronen und Ionen bzw. Neutralteilchen aufgrund des Massenunterschieds gering ist.⁴⁰ Technische und Laborplasmen befinden sich hingegen nicht im thermischen Gleichgewicht. Die mobilen Elektronen werden insbesondere durch die angelegte elektrische Leistung geheizt, während die schweren Ionen effizient Energie über Stöße mit den Neutralteilchen, auch als Hintergrundgas bezeichnet, austauschen können, so dass die Temperatur der Elektronen T_e wesentlich höher als die der Ionen T_i bzw. des Hintergrundgases T_g ist ($T_e \gg T_i \simeq T_g$).³⁶

Eine praktische Einheit für die Elektronentemperatur, die üblicherweise in der Plasma-physik verwendet wird, ist das Elektronenvolt eV ($1 \text{ eV} \equiv 11\,594 \text{ K}$), also eine Angabe als Elektronenenergie. Im Allgemeinen ist die Elektronentemperatur geringer als die notwendige Energie für Ionisierung oder Dissoziation von Atomen bzw. Molekülen. Ein solches Plasma ist trotzdem zur Ionisierung und Dissoziation fähig, was in der Verteilung der Elektronenenergien begründet liegt. Im hochenergetischen Bereich der Verteilungsfunktion existieren Elektronen, die über ausreichend Energie für die Ionisierung oder Dissoziation verfügen (siehe Abbildung 2.1). Durch Prozesse wie Elektronenheizung und Stößen zwischen Elektronen und Neutralteilchen kann die Verteilungsfunktion im hochenergetischen Bereich über oder unter einer reinen MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung liegen. Teilweise werden auch eine Superposition aus zwei MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilungen beobachtet, wobei die Temperatur für den Großteil der Elektronen geringer ist als diejenige für die hochenergetischen Elektronen.³⁶

2.1.3 Einordnung von natürlichen und technischen Plasmen

Anhand der Elektronentemperatur und Elektronendichte kann eine Einordnung der verschiedenen natürlichen und technischen Plasmen erfolgen, wie sie in Abbildung 2.2

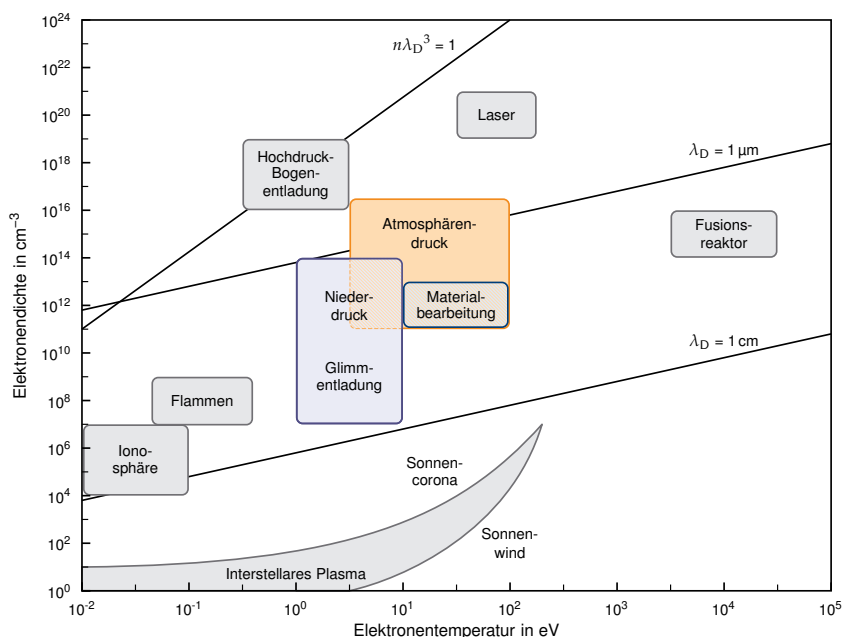


Abbildung 2.2: Einordnung verschiedener Plasmen anhand von Elektronentemperatur T_e und -dichte n_e , modifiziert nach Refs. 2 und 36.

dargestellt ist. Interstellare Plasmen zeichnen sich durch eine geringe Elektronendichte bei vergleichsweise niedrigen Elektronentemperaturen aus. Die Ionosphäre der Erde bildet einen Schutzschild vor interstellaren Teilchen und insbesondere dem Sonnenwind bei einer Elektronendichte von $\sim 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Dies entspricht nach Gleichung (2.7) einer Plasmafrequenz im unteren Megahertzbereich und ist dafür verantwortlich, dass bei Kurzwellenrundfunk (3...30 MHz) keine Sichtverbindung zwischen Sender und Empfänger vorhanden sein muss, da die Funkwellen an der Ionosphäre und dem Boden mehrfach reflektiert werden können. Für Ultrakurzwellen (30...300 MHz) ist hingegen die Ionosphäre transparent ($\omega > \omega_{pe}$), so dass deren Reichweite wesentlich geringer ist.

Im Gegensatz hierzu zeichnen sich Fusionsplasmen durch hohe Elektronentemperaturen und -dichten aus. Im Kern der Sonne sorgt dies dafür, dass die für die Kernfusion notwendige Temperatur von 10^7 K erreicht wird, wobei Wasserstoffkerne über den Proton-Proton-Zyklus zu Helium unter Freisetzung von 26,2 MeV fusioniert werden. Für die kontrollierte thermonukleare Fusion als Alternative zur Energiegewinnung mittels fossiler Brennstoffe oder Kernspaltung wird die Fusion von Deuterium und Tritium zu Helium (${}^2_1\text{D} + {}^3_1\text{T} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$) unter Freisetzung von 17,6 MeV bevorzugt, da diese insgesamt eine bessere Energiebilanz aufweist.² Zur Erzeugung eines Fusionsplasmas

werden aktuell zwei Techniken erprobt, einerseits durch Kompression des Deuterium-Tritium-Targets mittels hochenergetischer Laserstrahlung (*inertial confinement fusion*, ICF) oder mittels magnetischem Einschluss (*magnetic containment fusion*, MCF). Für die MCF sind aussichtsreichste Kandidaten toroidale Reaktoren (Tokamak-Prinzip, z. B. ITER im südfranzösischen Cadarache) oder Reaktoren nach dem Stellarator-Prinzip (z. B. Wendelstein 7-X in Greifswald).

Nicht-thermische Glimmentladungen und Plasmen bei Atmosphärendruck, auf die im Folgenden näher eingegangen wird, sind Plasmen mit einer Elektronentemperatur im Bereich von 1 eV und Elektronendichten in der Größenordnung 10^7 cm^{-3} bis 10^{16} cm^{-3} . Insbesondere bei den Mikroplasmen, also Plasmen mit einer Ausdehnung im Millimeterbereich, kann die Debye-Länge in die Größenordnung der Plasmaausdehnung reichen (siehe Abbildung 2.2) und führt dazu, dass Randeffekte bei Mikroplasmen einen wesentlich höheren Einfluss ausüben als dies beispielsweise bei den größeren Niederdruckplasmen der Fall ist.

2.2 Plasmachemische Prozesse

Plasmen sind ein Konglomerat aus verschiedenen geladenen und neutralen Teilchenspezies. Neben dem kollektiven Verhalten der Teilchen ist ein wichtiger Prozess im Plasma die Wechselwirkung der Spezies untereinander und die hierdurch hervorgerufene Bildung neuer Spezies oder deren Abbau. Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Plasmen im wissenschaftlichen und technischen Umfeld beruhen in der Regel auf den Reaktionen, die im Plasma erfolgen, und können durch die Betriebsparameter wie z. B. Entladungstyp, Betriebsgasmischung, -druck und -spannung beeinflusst werden. Die Betrachtung der Reaktionen innerhalb eines Plasmas wird auch als Plasmachemie bezeichnet. Bei hohem Dissoziationsgrad muss dabei berücksichtigt werden, dass die Gasmischung, die die Plasmachemie bestimmt, nicht mehr der Gasmischung entspricht, mit dem das Plasma betrieben wird.^c

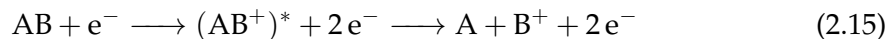
Im Folgenden sollen einige der wichtigen Reaktionen vorgestellt werden. Dabei bezeichnen A und B zwei Atome oder Moleküle, die als Reaktanten beteiligt sind und M ein Stoßpartner, der unverändert aus der Reaktion hervorgeht.

^c Nach einem Zitat von Prof. J. Winter in seinem Vortrag am 12.10.2005 auf der European Summer School on Low Temperature Plasma Physics, Bad Honnef.

Die einfachste Reaktion ist der Stoß eines Elektrons mit einem neutralen Teilchen (2.11), bei der kinetische Energie des Elektrons auf das Teilchen übertragen und dieses angeregt wird. Neben elektronisch angeregten Zuständen kann dies bei Molekülen auch zu einer Anregung von Vibrations- und Rotationszuständen führen. Dieses angeregte Teilchen A^* relaxiert, wenn kein weiterer Stoß stattfindet, spontan unter Aussendung eines Photons (2.12), dessen Frequenz der Energiedifferenz $\Delta E = h\nu$ zwischen angeregtem und relaxiertem Energielevel entspricht.



Bei hinreichend hoher Energie des Elektrons kann dieses beim Stoß mit Neutralteilchen neue Ladungsträger oder reaktive Teilchen erzeugen. Zu dieser Gruppe an Reaktionen gehört die Ionisierung eines neutralen Atoms oder Moleküls (2.13) sowie die Dissoziation von Molekülen, wobei sich die gebildeten Teilchen im angeregten Zustand befinden können (2.14) oder bei der Dissoziation ionisiert werden (2.15).

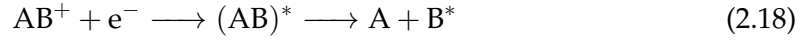


Neben der Erzeugung von neuen Ladungsträgern ist bei Stößen von Elektronen und Ionen eine Rekombination derselben möglich und führt im Plasma effektiv zu einer Vernichtung von Ladungsträgern. Die überschüssige Energie bei der Strahlungsrekombination (2.16) wird als Photon emittiert, wobei die entstehende Strahlung keine monoenergetische Strahlung, sondern ein kontinuierliches Spektrum aufweist, wohingegen bei der Dreikörper-Elektron-Ion-Rekombination (2.17) das neutralisierte Teilchen in einen angeregten Zustand versetzt wird. Im Vergleich zu Elektronen sind schwere Teilchen (Neutralteilchen oder Ionen) als Dreikörper-Stoßpartner mit einem um 8 Größenordnungen geringeren Ratenkoeffizienten zu ineffektiv und können daher vernachlässigt werden.³⁹



Bei der dissoziativen Elektron-Ionen-Rekombination (2.18) wird zunächst ein Elektron durch ein Molekülion eingefangen und das entstehende neutrale Molekül in einen

repulsiven Zustand angeregt, welcher anschließend zur Dissoziation führt. In molekularen Gasen stellt diese Reaktion einen wesentlichen Beitrag zur Rekombination von Molekülonen dar und zeigt eine schnelle Reaktionskinetik.³⁹

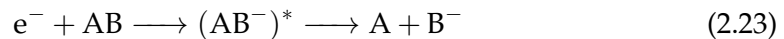
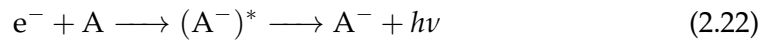


Alle oben aufgeführten Prozesse sind Reaktionen, bei denen n_e und EEDF – bei einer maxwellischen Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen folglich T_e – wesentlich die Plasmachemie beeinflussen.

Neben den Stößen von Teilchen mit Elektronen können auch Stöße zwischen neutralen Teilchen und Ionen untereinander auftreten. Diese sind insbesondere bei Plasmen, die bei Atmosphärendruck betrieben werden, nicht zu vernachlässigen. Die PENNING-Ionisierung (2.19) bezeichnet einen Prozess, bei dem ein angeregtes Teilchen (B^*), dessen Anregungsenergie höher ist als die Ionisierungsenergie des neutralen Stoßpartners (A), in Folge des Stoßes seine Anregungsenergie für die Ionisierung des Stoßpartners vollständig überträgt. Reicht die Energie für eine Ionisierung des Stoßpartners nicht aus, jedoch für das Molekül bestehend aus beiden Stoßpartnern, so kann eine assoziative Ionisierung unter Bildung des Molekülonens AB^+ stattfinden (2.20). Die Produktion von Molekülonen kann weiterhin über den Stoß eines Neutralteilchens mit einem Ion unter Beteiligung eines dritten Stoßpartners erfolgen (2.21).



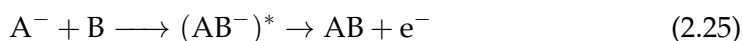
Negative Ionen können über mehrere Prozesse gebildet werden. Während die Wahrscheinlichkeit für den Elektroneneinfang (2.22) sehr gering ist, ist der dissoziative Elektroneneinfang (2.23) bei positiver Elektronenaffinität ein effektiver Prozess.



Insbesondere bei Drücken ab 10 kPa ist der Dreikörper-Elektroneneinfang (2.24) ein wesentlicher Formationsprozess für negative Ionen und zeigt keine starke Abhängigkeit von der Elektronentemperatur. Eine wichtige Reaktion bei Atmosphärendruckplasmen ist hier die Bildung von negativen Sauerstoffmolekülonen ($e^- + O_2 + M \longrightarrow O_2^- + M$)

mit Reaktionsraten von $1,4 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ für H_2O und $1,6 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ für N_2 als Stoßpartner.³⁹

Wichtige Prozesse für die Vernichtung von negativen Ionen in Plasmen mit geringem Ionisierungsgrad ist die assoziative Abspaltung eines Elektrons (2.25), die der PENNING-Ionisierung (2.19) ähnliche Abspaltung eines Elektrons beim Stoß mit einem angeregten Neutralteilchen (2.26) sowie die Neutralisierung beim Stoß zwischen positiven und negativen Ionen. Bei Niederdruckentladungen dominieren binäre Neutralisationsstöße (2.27), wohingegen bei Atmosphärendruckplasmen die Dreikörperstoß-Neutralisierung (2.28) einen wesentlichen Einfluss ausübt.



2.3 Elektronenverstärkung und Zündbedingung einer Gasentladung

Eine häufig eingesetzte Methode, um den Plasmazustand herzustellen und aufrecht zu erhalten, sind elektrische Gasentladungen. Eine klassische Anordnung einer DC-Gasentladung bei Niederdruck, die für die Plasmaerzeugung einsetzbar ist, ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt. Nachfolgend werden die Ladungsträgererzeugung innerhalb einer Gasentladung und die Bedingungen, die zum Zünden einer Gasentladung erfüllt sein müssen, beschrieben.

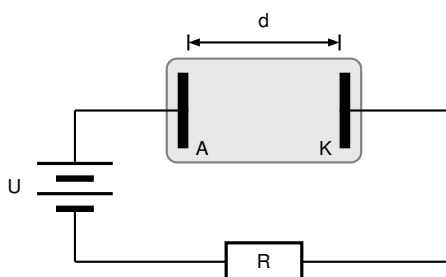


Abbildung 2.3: Klassische Anordnung einer Gasentladung bei Niederdruck mit zwei planparallel angeordneten Elektroden (Abstand d , Anode A und Kathode K) innerhalb eines mit Gas niedrigem Druckes gefüllten Entladungsgefäßes.

2.3.1 Ladungsträgererzeugung im Plasma-Bulk (α -Prozess)

Zunächst sei angenommen, dass bereits freie Ladungsträger (Elektronen, Ionen) im gasgefüllten Zwischenraum zwischen den beiden Elektroden existieren. Diese können z. B. durch natürliche Radioaktivität oder ionisierende Höhenstrahlung erzeugt worden sein. Wird eine Gleichspannung an die beiden Elektroden angelegt, so werden die Ladungsträger beschleunigt – Elektronen und negative Ionen in Richtung der Anode sowie positive Ionen in Richtung der Kathode. Sind diese Ladungsträger genügend beschleunigt worden, so dass ihre kinetische Energie für die Stoßionisation des Hintergrundgases ausreicht, können neue freie Ladungsträger erzeugt werden. Da bei diesem Prozess zusätzliche freie Ladungsträger entstehen, die ihrerseits nach entsprechender Beschleunigung zur Ladungsträgerproduktion beitragen, spricht man auch von einer Ladungsträgerlawine, wobei die dominierenden Ladungsträger für diesen Prozess Elektronen darstellen. Für die Zündung einer Gasentladung und deren Aufrechterhaltung ist die Erzeugung von freien Ladungsträgern über Elektronenlawinen ein entscheidender Prozess.³⁶

Der Verstärkungsfaktor für die Elektronenlawine wird als *1. Townsend Koeffizient* α bezeichnet und entspricht der Zahl der Ionisierungsprozesse pro Wegstrecke und Elektron. Dieser hängt von der Gasteilchendichte n_g und folglich von der mittleren freien Weglänge λ wegen

$$\lambda = (\sigma n_g)^{-1} \quad (2.29)$$

ab^{36,42}, wobei σ den totalen Wirkungsquerschnitt bezeichnet. Des weiteren hängt α vom Verhältnis zwischen Ionisierungspotential des Gases E_{IP} und der Elektronenenergie E_{e^-} ab, die die Elektronen zwischen zwei Stößen durch das elektrische Feld E aufnehmen können – der Wahrscheinlichkeit für die Ionisierung. Insgesamt führt dies zu:^{36,43}

$$\alpha = \sigma n_g \exp \left\{ -\frac{E_{IP}}{E_{e^-}} \right\} = \frac{1}{\lambda} \exp \left\{ -\frac{E_{IP}}{E_{e^-}} \right\} \quad (2.30)$$

Die Energie, die die Elektronen zwischen zwei Stößen aufnehmen können, beträgt $E_{e^-} = \lambda e |E|$ und da bei einer parallelen Konfiguration der Elektroden $|E| = U/d$ mit der angelegten Spannung U und dem Elektrodenabstand d gilt, folgt

$$E_{e^-} = \lambda e |E| = \lambda e \frac{U}{d} = e \frac{U}{d} \frac{1}{\sigma n_g}. \quad (2.31)$$

Setzt man dies in Gleichung (2.30) ein und berücksichtigt die Gasgleichung $p = n_g k_B T_g$ mit der Gastemperatur T_g führt dies auf

$$\alpha = A p \exp \left\{ -B \frac{p d}{U} \right\} \quad (2.32)$$

mit

$$A = \frac{\sigma}{k_B T_g} \quad \text{und} \quad B = \frac{\sigma E_{IP}}{ek_B T_g}. \quad (2.33)$$

Die gasabhängigen Parameter A und B werden im Allgemeinen empirisch ermittelt und sind beispielsweise in Raizer³⁷ oder Smirnov⁴² tabelliert. Der Term E/n_g wird als reduzierte elektrische Feldstärke bezeichnet und häufig in der Einheit Townsend ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$) angegeben. Insgesamt besteht die Elektronenlawine, die aus einem aus der Kathode stammenden Elektron über eine Distanz d entsteht, aus $\exp\{\alpha d\}$ Elektronen und $\exp\{\alpha d\} - 1$ positiven Ionen.⁴⁴

2.3.2 Erzeugung von Sekundärelektronen (γ -Prozess)

Ein weiterer Prozess ist die Ladungsträgererzeugung bei der Wechselwirkung von Teilchen mit den Grenzflächen der Entladung. Im Wesentlichen ist hier die Auslösung von Elektronen, sogenannte Sekundärelektronen, aus der Kathode beim Auftreffen von positiven Ionen oder angeregten Teilchen sowie Photonen (äußerer Photoeffekt) relevant. Der 2. *Townsend Koeffizient* γ stellt ein Maß dar, wie viele Sekundärelektronen jedes auf die Kathode auftreffende Teilchen auslösen kann, und ist die lineare Summe der Einzelbeiträge von positiven Ionen (γ_i), angeregten Teilchen (γ_m) und Photonen (γ_p):⁴²

$$\gamma = \gamma_i + \gamma_m + \gamma_p \quad (2.34)$$

Obwohl die Austrittsarbeit für die meisten Metalle im Bereich 3 bis 6 eV liegt, bei Oxidkathoden kann diese sogar auf Bereiche um 1 eV gesenkt werden⁴⁵, und die Ionisierungsenergie für Helium oder Argon 24,59 eV bzw. 15,76 eV beträgt, werden beispielsweise bei einer Wolframkathode nur Werte von $\gamma_i = 0,295$ für He^+ und $\gamma_i = 0,095$ für Ar^+ erreicht⁴².

2.3.3 Zündbedingung einer Gasentladung

Zu jeder Elektronenlawine werden $\exp\{\alpha d\} - 1$ positive Ionen gebildet, die ihrerseits beim Auftreffen auf die Kathode γ_i Elektronen freisetzen. Für die Anzahl N der insgesamt neu gebildeten Elektronen ergibt sich somit:

$$N = \frac{\exp\{\alpha d\}}{1 - \gamma_i (\exp\{\alpha d\} - 1)} \quad (2.35)$$

Die Entladung kann selbstständig aufrecht erhalten werden, wenn jedes Saatelektron der Elektronenlawine wieder ein Elektron an der Kathode produziert, d. h. wenn die Bedingung

$$\gamma_i (\exp \{\alpha d\} - 1) = 1 \quad (2.36)$$

erfüllt ist.^{37,44} Eine unselbstständige Entladung liegt für

$$\gamma_i (\exp \{\alpha d\} - 1) < 1 \quad (2.37)$$

vor, da zur Aufrechterhaltung der Entladung eine externe Quelle zur Bereitstellung der Saatelektronen notwendig ist.

Um die Zündspannung einer Gasentladung zu erhalten, ab der eine selbstständige Entladung aufrecht erhalten werden kann, wird Gleichung (2.30) in (2.36) eingesetzt und nach Umstellung nach U_Z erhält man:

$$U_Z = \frac{Bpd}{\ln(pd) + \ln[A/\ln(1 + \gamma^{-1})]} \quad (2.38)$$

Diese Funktion $U_Z(pd)$ wird als PASCHEN-Kurve bezeichnet und ist in Abbildung 2.4 dargestellt,⁴⁷ in der deutlich die Abhängigkeit von der Gasart zu erkennen ist. Der Einfluss des Elektrodenmaterials auf die PASCHEN-Kurve ist hingegen gering. Für hohe Werte von pd steigt U_Z annähernd linear mit pd , für Werte $pd < A^{-1} \ln(1 + \gamma^{-1})$ ist keine Zündung möglich.³⁶

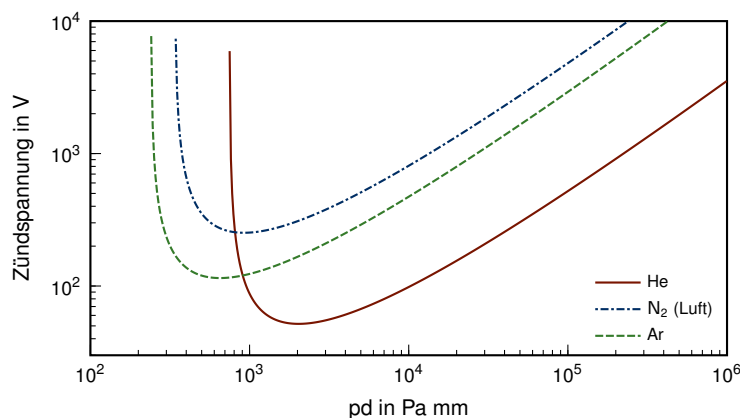


Abbildung 2.4: PASCHEN-Kurven für die häufig verwendeten Gase Helium, Stickstoff und Argon; Parameter entnommen aus Burm⁴⁶.

2.4 Betriebsmodi von Plasmen

Der Betriebsmodus einer Gasentladung hat entscheidenden Einfluss auf das erzeugte Plasma. Abhängig von der Art der Leistungseinkopplung weisen die erzeugten Plasmen unterschiedliche Eigenschaften und dominierende Prozesse auf. Zunächst erfolgt eine Beschreibung der DC-Glimmentladung, deren grundsätzliche Struktur sich teilweise auch bei anderen Betriebsmodi wiederfindet. Anschließend wird auf kapazitiv gekoppelte Plasmen mit ihren beiden Ausprägungen als direkte und dielektrisch behinderte Entladung eingegangen. Auf eine Beschreibung von induktiv gekoppelten Plasmen wird verzichtet, da diese Kopplungsart im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht eingesetzt wurde.

2.4.1 DC-Glimmentladung

Eine klassische Anordnung einer DC-Gasentladung bei Niederdruck besteht aus zwei planparallel angeordneten Elektroden innerhalb eines mit Gas niedrigen Druckes gefüllten Entladungsgefäßes, einem Lastwiderstand R und einer Spannungsversorgung U , siehe Abbildung 2.3. Eine solche Entladung kann dabei in verschiedenen Regimen betrieben werden, die anhand des Arbeitspunktes innerhalb der Strom-Spannungs-Charakteristik einer Gasentladung beschrieben werden können. Die in Abbildung 2.5 schematisch dargestellte Strom-Spannungs-Charakteristik hängt stark von Elektrodengeometrie und -material sowie dem verwendeten Gasgemisch und dessen Druck ab.

Strom-Spannungs-Charakteristik einer Gasentladung

Mit der Erörterung der Elektronenverstärkung aus dem Abschnitt 2.3 lassen sich die verschiedenen Bereiche der Strom-Spannungs-Charakteristik einer DC-Gasentladung bei Niederdruck, wie sie in Abbildung 2.5 dargestellt ist, nachvollziehen. Die einzelnen Bereiche dieser Kennlinie sollen im Folgenden kurz diskutiert werden. Eine ausführliche Darstellung ist z. B. in Penning⁴⁴ oder Raizer³⁷ zu finden.

Im Bereich A–B liegt eine unselbstständige Entladung vor, da externe Quellen wie kosmische Höhenstrahlung, natürliche Radioaktivität oder Photoeffekt für die Bereitstellung der Saatelektronen der Elektronenlawine erforderlich sind. Eine Erhöhung der angelegten Spannung führt zu einer Verstärkung der Elektronenlawine, jedoch reicht diese nicht aus, um die Bedingung in Gleichung (2.36) zu erfüllen. Durch Bestrahlung der

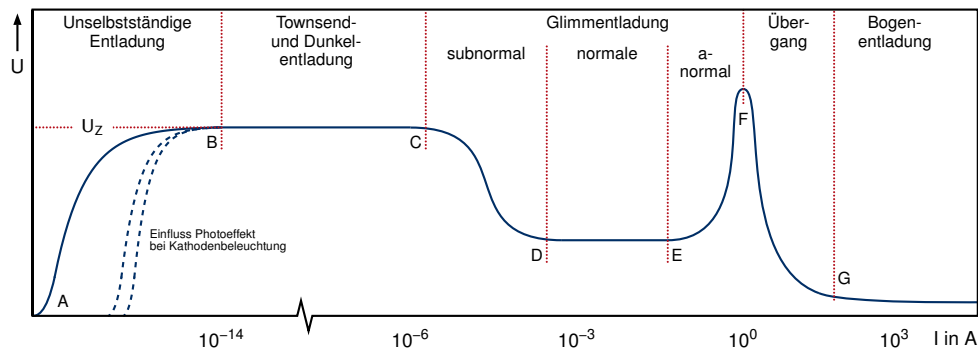


Abbildung 2.5: Typische Strom-Spannungscharakteristik einer DC-Niederdruckentladung. U_Z bezeichnet die Zündspannung und die Stromstärke I kennzeichnet die ungefähre Größenordnung für die einzelnen Entladungsbereiche. Die Strombereiche hängen von verschiedenen Entladungsparametern wie der Geometrie des Entladungsreaktors sowie dem verwendeten Plasmagas und -druck ab; nach Francis⁴⁸ und Raizer³⁷.

Kathode mit Licht entsprechender Wellenlänge kann der Photoeffekt als externe Quelle verstärkt werden, so dass die Strom-Spannungs-Kurve nach rechts verschoben wird (in Abbildung 2.5 durch die gestrichelten Linien angedeutet).

Erreicht die Spannung die Zündspannung U_Z der Gasentladung, Bereich B–C, wird die Bedingung (2.36) erfüllt und die Entladung kann sich ohne äußere Quellen selbstständig aufrecht erhalten. Die elektronische Anregung von Atomen (2.11) ist noch gering, so dass der Prozess der Strahlungsrelaxation (2.12) nicht in einem derart ausgeprägten Maße stattfindet, dass deutliche Lichtemission erkennbar wären. Die Leitfähigkeit der Entladung ist aber noch so gering, dass bei dem Spannungsteiler bestehend aus der Entladung und dem Lastwiderstand R_L die angelegte Spannung im Wesentlichen über der Entladung abfällt.

Während im Bereich B–C Raumladungen noch keinen Einfluss ausüben, bewirken im Bereich C–D die positiven Ionen vor der Kathode eine zunehmende Konzentration des elektrischen Feldes.⁴⁴ Die Leitfähigkeit steigt derart an, dass zunehmend die angelegte Spannung über R_L abfällt und den strombegrenzenden Faktor darstellt. Dies bedeutet auch, dass die Spannung über der Entladung unter die Zündspannung U_Z fällt. Elektronische Anregung und Strahlungsrelaxation von Atomen stellen ab hier Prozesse in ausreichender Häufigkeit dar, so dass deutliche Lichtemissionen erkennbar sind.^d

^d Häufig findet man in Darstellungen der Strom-Spannungscharakteristik von DC-Niederdruckentladungen eine Aufteilung des Bereichs C–D in Corona- und subnormale Glimmentladung. Diese ist nicht korrekt, da sich

Im Bereich D–E wird der stabile Zustand der normalen Glimmentladung erreicht, wobei das Entladungsvolumen zwischen Anode und Kathode charakteristische Bereiche aufweist, die im nachfolgenden Abschnitt beschrieben werden. Die über der Entladung abfallende Spannung und die Stromdichte bleiben konstant, was bei Steigerung des Stroms durch eine radiale Vergrößerung des Entladungsvolumens erreicht wird.⁴⁸

Erreicht die radiale Ausdehnung des Entladungsvolumens die Abmessungen der Elektroden, Bereich E–F, so kann nach dem CHILD-Gesetz³⁶ eine weitere Erhöhung des Stroms, und somit der Stromdichte, nur durch eine höhere Spannung erreicht werden ($I \propto U^{3/2}$). Dies führt zu einer Erwärmung der Elektroden, die zu einer zunehmenden Freisetzung von Elektronen mittels Glühemission (RICHARDSON-Effekt) führt. Die durch die Glühemission hervorgerufene Stromdichte J_R kann über die RICHARDSON-Gleichung

$$J_R = A_R T^2 \exp \left\{ - \frac{W_A}{k_B T} \right\} \quad (2.39)$$

mit der Temperatur T , der Austrittsarbeit für Elektronen W_A und der elektrodenmaterialspezifischen RICHARDSON-Konstanten A_R beschrieben werden.

Werden über Glühemission genügend Elektronen freigesetzt, Bereich F–G, sind zur Aufrechterhaltung der Entladung weniger Sekundärelektronen, die über den γ -Prozess entstehen, notwendig und der Spannungsabfall über die Entladung sinkt. Die positiven Ionen bilden, aufgrund ihrer wesentlich geringeren Beweglichkeit gegenüber Elektronen, vor der Kathode eine positive Raumladungsschicht, die zu einer Felderhöhung und zu einer starken Erhöhung der Elektronenemission führt (SCHOTTKY-Effekt). Beim Übergang zur Bogenentladung stellen der RICHARDSON- und SCHOTTKY-Effekt den dominierenden Prozess für die Produktion von Elektronen dar, wohingegen die Aufheizung der Kathode weiterhin durch positive Ionen erfolgt.⁴⁴

Struktur einer Glimmentladung

Der stabile Zustand einer normalen Glimmentladung (Bereich E–F in Abbildung 2.5) zeigt eine charakteristische Schichtstruktur unterschiedlicher Emissionsintensität auf, wie sie in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt ist. Die Ausdehnung der einzelnen Bereiche ist abhängig von den Entladungsbedingungen wie Gasart und -druck, Spannung oder Strom. Neben diesen Parametern ist zusätzlich der Elektrodenabstand dafür verantwortlich, ob

eine Coronaentladung nur bei stark inhomogenen Feldern, wie bspw. an Spitzen und Kanten, ausbildet (Spitze-Platte-Konfiguration) und nicht bei eine Konfiguration aus zwei planparallelen Platten.

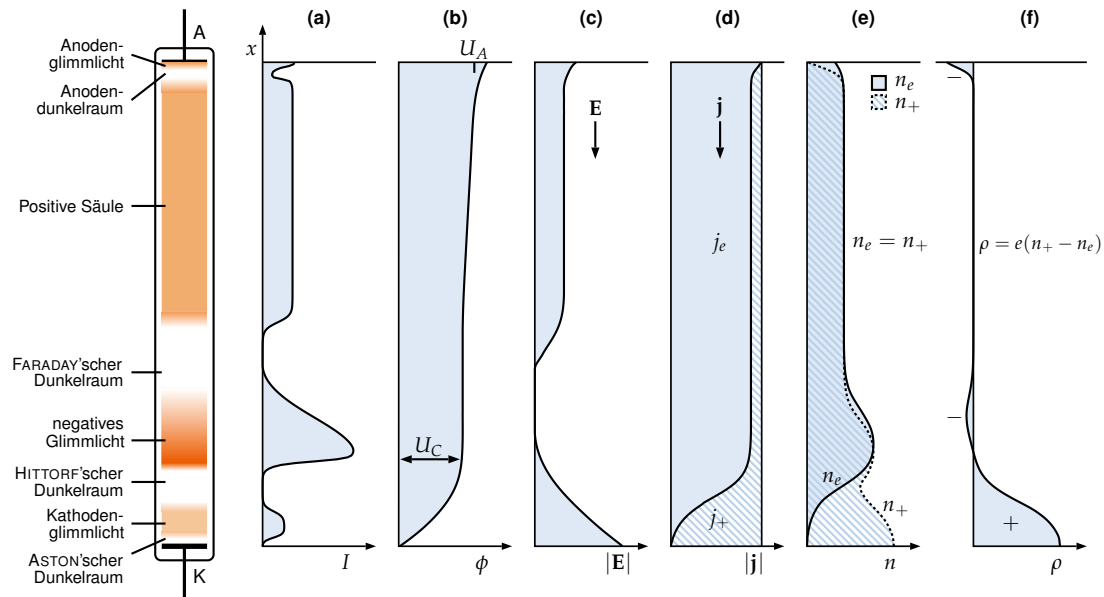


Abbildung 2.6: Charakteristische Struktur einer DC-Glimmentladung mit der axialen Verteilung der **(a)** Emissionsintensität I , **(b)** dem Potential ϕ , **(c)** dem longitudinalen Feld E , **(d)** der Elektronen- und Ionenstromdichten j_e und j_+ , **(e)** der Ladungsträgerdichten n_e und n_+ sowie **(f)** der Raumladung $\rho = e(n_+ - n_e)$; nach Francis⁴⁸ und Raizer³⁷.

einzelne Bereiche überhaupt ausgebildet werden. Primäre Ursache für die charakteristische Schichtstruktur ist die wesentlich höhere Beweglichkeit der leichten Elektronen gegenüber positiven Ionen, die zu einer Ausbildung von Raumladungszonen und einer spatialen Modifikation der elektrischen Felder führen. In Refs. 36, 37, 44 sowie 48 werden die einzelnen Bereiche detailliert beschrieben und im Folgenden die Eigenschaften der einzelnen Schichtstrukturen und deren Ursache kurz dargestellt. Bei der Beschreibung wird von einer klassischen, rotationssymmetrischen Anordnung ausgegangen (siehe Abbildung 2.3).

Ausgehend von der Kathode ist die erste Schicht ein sehr dünner Bereich, in dem keine Lichtemission beobachtbar ist und als ASTON'scher Dunkelraum bezeichnet wird. Elektronen, die als Sekundärelektronen aus der Kathode freigesetzt werden, sind noch nicht ausreichend beschleunigt worden, um beim Stoß mit dem Hintergrundgas dieses elektronisch anzuregen. Sind die Elektronen ausreichend beschleunigt worden, um das Hintergrundgas anzuregen, bilden sich ein oder mehrere dünne, leuchtende Schichten aus (Kathodenglimmlicht), die anschließend in den HITTORF'schen Dunkelraum (auch als Kathodendunkelraum bezeichnet) übergeht. In diesem Bereich sind die Elektronen bereits so stark beschleunigt, dass ihre Energie über der Anregungsenergie des Hinter-

grundgases liegt und der Wirkungsquerschnitt für die elektronische Anregung gering ist, jedoch noch nicht ausreichend Energie für die Ionisierung des Hintergrundgases besitzen.

Das negative Glimmlicht ist derjenige Bereich, in dem die höchste Lichtemission stattfindet, wobei die maximale Intensität etwa in der Mitte der axialen Ausdehnung des negativen Glimmlichts erreicht wird. Zum vorhergehenden HITTDORF'schen Dunkelraum zeigt sich eine scharfe Abgrenzung, wohingegen in Richtung Anode der Übergang zum FARADAY'schen Dunkelraum diffus erfolgt. Von der axialen Ausdehnung ist das negative Glimmlicht vergleichbar mit der Ausdehnung des HITTDORF'schen Dunkelraums. In dem Bereich des negativen Glimmlichts haben die Elektronen genügend Energie, um das Hintergrundgas zu ionisieren und somit eine Erhöhung der Ladungsträgerzahl hervorzurufen (α -Prozess). Durch die wesentlich geringere Mobilität der positiven Ionen entsteht an der kathodenseitigen Grenze des negativen Glimmlichts eine positive Raumladung und somit ein starkes elektrisches Feld. Hierdurch fällt zwischen Kathode und Beginn des negativen Glimmlichts der größte Teil der angelegten Spannung ab und wird als Kathodenfall bezeichnet. Die Potentialdifferenz des Kathodenfalls ist auch für die Beschleunigung der positiven Ionen in Richtung zur Kathode und somit dem γ -Prozess verantwortlich.

Aufgrund des Energieverlustes der Elektronen durch inelastische Stöße im Bereich des negativen Glimmlichts geht dieses in den FARADAY'schen Dunkelraum über, in dem die Elektronen in einem schwachen elektrischen Feld zunächst wieder beschleunigt werden müssen, bevor diese das Hintergrundgas anregen bzw. ionisieren können und zur Ausbildung der positiven Säule mit diffusem Übergang führen. Die axiale Ausdehnung des FARADAY'schen Dunkelraums ist normalerweise länger als die des negativen Glimmlichts und skaliert mit dem Druck sowie dem Durchmesser der Entladungsröhre. Die positive Säule stellt eine Region eines schwach ionisierten Nicht-Gleichgewichtsplasmas mit häufig homogener Lichtemission dar, auch als »Plasma-Bulk« bezeichnet, und füllt fast den verbleibenden Raum zwischen FARADAY'schen Dunkelraum und Anode aus. Abgegrenzt wird die positive Säule von der Anode häufig durch den Anodendunkelraum und Anodenglimmlicht. In diesem Bereich bildet sich eine negative Raumladung aus, da positive Ionen durch die Anode abgestoßen und Elektronen aus der positiven Säule angezogen werden.

Wird der Druck im Entladungsgefäß erhöht, so kontrahieren HITTDORF'scher Dunkelraum, negatives Glimmlicht und FARADAY'scher Dunkelraum, die positive Säule expandiert axial bei gleichzeitiger radialer Kontraktion. Eine Vergrößerung des Elektroden-

abstandes führt nur zu einer Expansion der positiven Säule, die Abmessungen der anderen Schichtstrukturen bleiben unverändert. Wird hingegen der Elektrodenabstand zunehmend verkleinert, verschwindet zunächst die positive Säule, anschließend FARADAY'scher Dunkelraum und negatives Glimmlicht. Unterschreitet der Elektrodenabstand die Abmessung des Kathodenfalls, steigt die Brennspannung zunächst stark an und die Entladung bricht schlussendlich zusammen.

2.4.2 Kapazitiv gekoppelte RF-Entladung

Die in Abbildung 2.3 dargestellte Anordnung lässt sich außer mit Gleichspannung auch mit Wechselspannung betreiben und führt zu einer höheren Leistungseinkopplung, da diese nicht mehr nur durch den ohmschen DC-Strom, sondern vorwiegend durch den Verschiebungsstrom erfolgt. Durch die Wechselspannung oszilliert der Plasma-Bulk zwischen den beiden Elektroden und treibt den Verschiebungsstrom durch die Randschichten d_a und d_b , siehe Abbildung 2.7. Werden diese kapazitiv gekoppelten Plasmen (CCP, *Capacitively Coupled Plasma*) mit einer Radiofrequenz $f > 1$ MHz betrieben, so werden diese auch als kapazitiv gekoppelte Radiofrequenz-Entladung (CCRF-Entladung) bezeichnet und stellen schwach ionisierte Plasmen mit homogener Erscheinung dar, die sich nicht im Gleichgewicht befinden.^{37,38} Eine typisch genutzte Frequenz für CCRF-Entladung ist 13,56 MHz, da dieses Frequenzband nach internationalen Konventionen für den technischen Gebrauch freigegeben ist. Des Weiteren können CCPs mit metallischen oder isolierten Elektroden betrieben werden, wobei letztere auch als dielektrisch behinderte oder elektrodenlose Entladungen bezeichnet und in Abschnitt 2.4.3 gesondert behandelt werden. Wesentliche Unterschiede zwischen direkten oder dielektrisch behinderten CCPs wurden in Experimenten nicht nachgewiesen.³⁷

Für Frequenzen im RF-Bereich können Ionen nicht dem oszillierendem E -Feld folgen, da ihre Ionen-Plasmafrequenz wesentlich geringer als die RF-Frequenz ist, d. h. $\omega_{pi} \ll \omega_{rf}$, und werden nur durch das zeitlich gemittelte E -Feld beeinflusst. Hingegen folgen

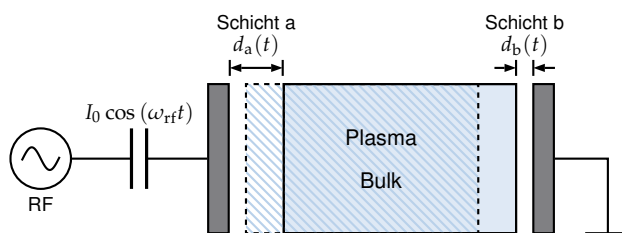


Abbildung 2.7: Modell einer kapazitiv gekoppelten RF-Entladung.

Elektronen instantan dem oszillierendem E -Feld, wodurch eine Leistungseinkopplung erfolgt, d. h. eine Heizung der Entladung. Dies ist erfüllt bei Vorliegen der Bedingung

$$\omega_{\text{pe}}^2 \gg \omega_{\text{rf}}^2 \left(1 + \frac{v_{\text{m}}^2}{\omega_{\text{rf}}^2} \right) \quad (2.40)$$

mit der Elektronen-Neutralteilchen-Stoßfrequenz ν_{m} .^{36,41} Die absorbierte Leistung einer RF-Entladung setzt sich aus ohmscher Heizung im Plasma-Bulk und stochastischer Heizung in den Randschichten zusammen.³⁶ Die ohmsche Leistungseinkopplung skaliert linear mit der Elektron-Neutralteilchen-Stoßfrequenz gemäß $P_{\text{ohm}} \propto \omega^2 U_{\text{rf}} \nu_{\text{m}}$. Der stochastische Anteil basiert auf der Reflexion von Elektronen an den oszillierenden Randschichten und skaliert linear mit der mittleren Elektronengeschwindigkeit \bar{v}_e gemäß $P_{\text{stoch}} \propto \omega^2 U_{\text{rf}} \bar{v}_e$. Da sowohl ν_{m} als auch \bar{v}_e mit $\sqrt{T_e}$ skalieren, folgt für die Gesamtleistungseinkopplung:⁴⁰

$$P_{\text{gesamt}} = P_{\text{ohm}} + P_{\text{stoch}} \propto \omega^2 U_{\text{rf}} \sqrt{T_e} \quad (2.41)$$

α - und γ -Modus bei kapazitiv gekoppelten Plasmen

Abhängig vom dominierenden Mechanismus der Ladungsträgererzeugung werden kapazitiv gekoppelte Plasmen in zwei Modi unterschieden. Beim γ -Modus erfolgt diese über die Produktion von Sekundärelektronen durch positive Ionen an den Elektroden und ist der übliche Modus für CCPs im unteren Frequenzbereich ($f \lesssim 500$ kHz). Im Gegensatz hierzu liegt beim Betrieb im hohen Frequenzbereich ($f \gtrsim 1$ MHz) typischerweise der α -Modus vor, bei dem die Ladungsträgererzeugung vorwiegend im Plasma-Bulk erfolgt.⁴⁹ Durch entsprechende Wahl der Betriebsparameter wie Gasdruck, Elektrodenmaterial, Frequenz oder Entladungsstrom kann ein Übergang in den jeweils anderen Modus erreicht werden, siehe Abbildung 2.8.

Ursächlich für den Übergang vom α - in den γ -Modus ist der Durchbruch der Plasmarandschicht, d. h. die Oszillationsamplitude der Plasmarandschicht ($A_{\text{rs}} = \mu_e E / \omega$ mit der Elektronenbeweglichkeit μ_e) überschreitet die Ausdehnung der Randschicht.³⁸ Die kritische Elektronendichte n_{cr} bzw. Stromdichte $j_{\text{cr}} = en\mu_e E$ für den Übergang vom α - in den γ -Modus lässt sich aus der PASCHEN-Beziehung, Gleichung (2.38), ableiten und ergibt sich nach Raizer *et al.*³⁸ zu:

$$n_{\text{cr}} = \frac{Bp}{4\pi e A_{\text{rs}} (\ln [2pA_{\text{rs}}] + \ln [A / \ln (1 + \gamma^{-1})])} \quad (2.42)$$

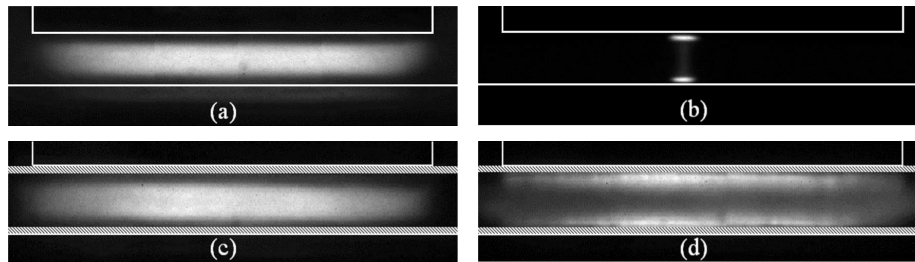


Abbildung 2.8: Photographien einer CCRF (a,b) und DB-RF (c,d) in Helium bei Atmosphärendruck. Während im α -Modus (a,c) keine Unterschiede zwischen direkter und dielektrisch behinderter Entladung zu erkennen sind, ist im γ -Modus (b,d) eine deutlich unterschiedliche Erscheinung ersichtlich; aus Shi *et al.*⁵⁰.

Aus Gleichung (2.42) ist aufgrund von $A_{rs} \propto \omega^{-1}$ ersichtlich, dass mit zunehmender Frequenz die kritische Elektronendichte sowie Stromdichte ansteigt und begründet die oben durchgeführte Frequenzeinteilung.

2.4.3 Dielektrisch behinderte Entladung

Im Gegensatz zu direkten Entladungen, bei denen die Elektroden im direkten Kontakt mit dem Entladungsvolumen stehen, werden Konfigurationen, bei denen mindestens eine der Elektroden durch einen Isolator vom Entladungsvolumen getrennt ist, als dielektrisch behinderte Entladung (*Dielectric Barrier Discharge*, DBD) oder stille Entladung (*silent discharge*, SD) bezeichnet. Durch das eingebrachte Dielektrikum können diese nur mit Wechsel- oder gepulsten Spannungen betrieben werden und stellen CCPs dar, die sich nicht im thermischen Gleichgewicht befinden. Typische DBDs werden bei Gasdrücken zwischen 10 kPa und 500 kPa sowie Frequenzen zwischen 1 kHz und 10 MHz betrieben; als Dielektrikum kommen insbesondere Glas, Quarzglas oder Keramiken, aber auch Polymere oder Emaille zum Einsatz.⁴

Bereits 1857 beschrieb Werner von Siemens die erste technische Anwendung einer DBD zur Erzeugung von Ozon.⁵¹ Neben der Ozonerzeugung, insbesondere für die Wasseraufbereitung, sind heutige etablierte Anwendungsgebiete von DBDs u. a. die Oberflächenbehandlung, plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung, Photolithographie (Excimer-Lampen) oder Plasmabildschirme. In der instrumentellen Analytik hat der Einsatz von DBDs als Ionisierungs- oder Anregungsquelle, gekoppelt mit spektroskopischen Methoden, den Vorteil, dass kein Kontakt zwischen Probe und metallischen Elektroden

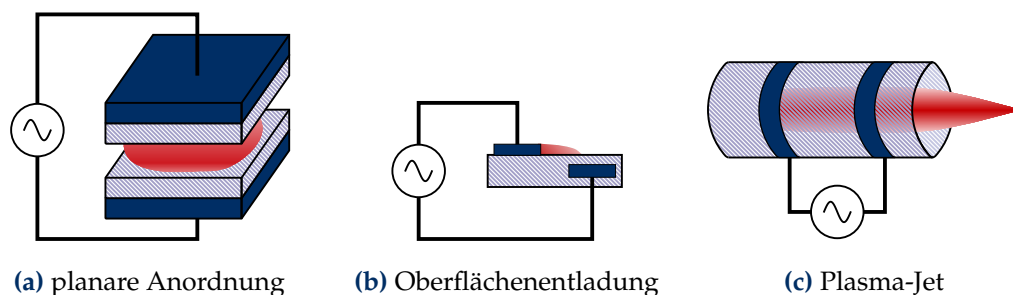


Abbildung 2.9: Typische Konfigurationen von dielektrisch behinderten Entladungen. Das Dielektrikum ist jeweils als schraffierte Fläche dargestellt, die metallische Elektrode als durchgängig eingefärbte Fläche.

besteht und Modifikationen der Probe über Elektrolyse verhindert werden kann. Weiterhin wird durch die dielektrische Barriere ein Sputtern der Elektrode vermieden. Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von DBDs werden dadurch begünstigt, dass DBDs in unterschiedlichen Konfigurationen mit ein oder zwei dielektrischen Barrieren betrieben werden können, siehe Abbildung 2.9, und durch Vergrößerung der Elektrodenflächen oder den parallelen Betrieb von DBDs einfach skalierbar sind.

Neben der Dicke und Permittivitätszahl ϵ_r des Dielektrikums hängt der Verschiebungsstrom durch das Dielektrikum von der Änderungsrate dU/dt der Wechselspannung ab.⁴ Im *filamentierten Modus* zünden statistisch verteilte Mikroentladungen, wenn das E -Feld zwischen den Elektroden die Durchbruchfeldstärke erreicht, siehe Abbildung 2.10a. Initiiert wird eine Mikroentladung (*Filament*) durch eine Elektronenlawine in Kathodennähe und Ausbildung eines Ladungsbandes (*Streamer*) in Richtung Anode mit Geschwindigkeiten in der Größenordnung 10^6 m s^{-1} .⁴¹ Beim Erreichen der Anode hat sich ein leitfähiger Kanal ausgebildet mit einem Elektronenfluss von Kathode zur Anode



Abbildung 2.10: Photographien einer DBD im filamentierten bzw. homogenen Modus, wobei der Modiwechsel durch eine Reduktion des Gasspaltes von (a) 8 mm auf (b) 4 mm erfolgte. Beide Elektroden sind jeweils mit einem Glas-Dielektrikum (2 mm) vom Gasvolumen (Luft bei Atmosphärendruck) getrennt, die Anregung erfolgt über einen unipolaren ns-Pulsgenerator ($f = 500 \text{ Hz}$); aus Tao *et al.*⁵².

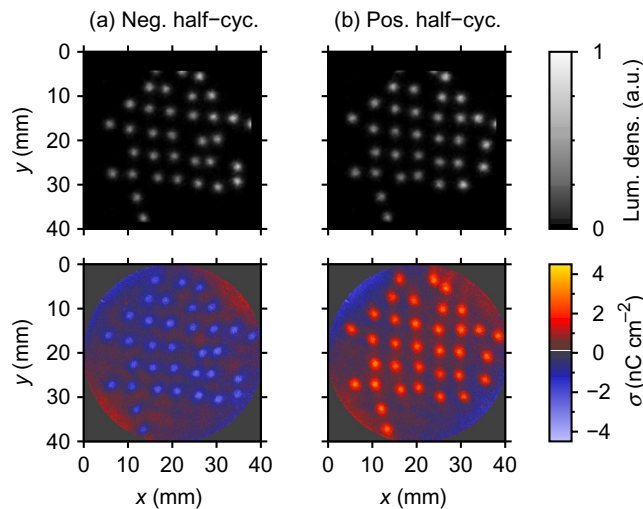


Abbildung 2.11: Selbst-organisierte Filamentstruktur einer planparallelen DBD. Dargestellt ist oben die Intensitätsverteilung, unten diejenige der Oberflächenladung σ beim negativen (links) und positiven (rechts) Halbzyklus der angelegten Wechselspannung; aus Stollenwerk⁵³.

und einer Ionisierungswelle in entgegengesetzter Richtung. Aufgrund des Dielektrikums können jedoch die Elektronen von der Anode nicht abfließen und bilden eine negative Raumladung aus, die das äußere elektrische Feld zunehmend abschirmt. Das Filament bricht zusammen, sobald das effektive E -Feld nicht mehr für die Aufrechterhaltung der Mikroentladung ausreicht.

Die elektrische Leitfähigkeit solcher DBDs ist auf die Mikroentladungen mit Filamentradien in der Größenordnung von $100\ \mu\text{m}$ und Filamentlebenszeiten $\lesssim 10\ \text{ns}$ bei hohen Elektronen- und Stromdichten (bis $10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ bzw. $1\ \text{kA}/\text{cm}^2$) beschränkt.⁵⁴ Bedingt durch die Ladungsakkumulation auf dem Dielektrikum verhindert das hierdurch aufgebaute Gegenfeld somit den Übergang zu thermischen Plasmen und Bogenentladungen, vgl. Abbildung 2.5. Bei bipolarer Wechselspannung zünden Filamente bevorzugt an den Orten, an denen in der vorherigen Halbwelle eine Mikroentladung bestand, da die auf dem Dielektrikum verbleibende Oberflächenladung eine Erhöhung des elektrischen Feldes bei Polaritätsumkehr bewirkt.⁵³ Hierdurch können sich selbst-organisierte Strukturen, wie in Abbildung 2.11 dargestellt, entwickeln. Die eingekoppelte Leistung ist gegeben durch die Fläche, die die U - Q -Kennlinie umschließt und steigt mit höherem ϵ_r des Dielektrikums.⁴¹ Die dissipierte Energie in den Filamenten wird durch das umgebene Hintergrundgas absorbiert, wobei aufgrund der geringen Abmessungen der Mikroentla-

dungen und dem hierdurch hohen Verhältnis von Hintergrundgas- zu Filamentvolumen nur eine moderate Erhöhung der mittleren Gastemperatur zu beobachten ist.

Durch geeignete Wahl der Betriebsparameter wie Plasmagas, Druck, Anregungsfrequenz oder -spannung kann eine DBD auch mit einem diffusen, homogenen Erscheinungsbild (*homogener Modus*) betrieben werden (Abbildung 2.10b), der für einige Anwendungsbereiche, u. a. bei der Oberflächenbehandlung oder beim Einsatz als Ionisationsquelle für die chemische Analytik, von besonderem Interesse ist. Die Struktur im homogenen Modus ähnelt sehr derjenigen einer Glimmentladung. Homogene DBDs bei Atmosphärendruck werden auch als APGD (*Atmospheric Pressure Glow Discharge*) bezeichnet. Unterschieden werden können die beiden Modi, neben dem optischen Erscheinungsbild, auch durch ihre Strom-Spannungs-Charakteristik. Beim filamentierten Modus sind innerhalb einer Halbperiode viele Strompeaks mit Breiten im ns-Bereich erkennbar, die zeitlich statistisch verteilt auftreten und den Stromtransport in den einzelnen Filamenten widerspiegeln. Im Gegensatz hierzu ist der homogene Modus durch einen breiten Strompeak im μs -Bereich gekennzeichnet.⁵⁵

Ein Konzept für die Erzeugung des homogenen Modus ist die Unterdrückung der Ausbildung von Streamern. Dies kann durch eine Vorionisation mittels langlebiger Ladungsträger erreicht werden (Oberflächenladungen oder metastabile Spezies mit PENNING-Ionisation im Gasvolumen), die in vorhergehenden Plasmafilamenten entstanden sind – auch als Memory-Effekt bezeichnet – und zu einer Zündung bei Feldstärken führen, bei denen sich Streamer nicht komplett ausbilden können. Weiterhin können die Abmessungen der DBD so klein gewählt werden, dass der Gasspalt homogen nur durch Townsendlawinen ausgefüllt wird. Heliumplasmen lassen sich hier sehr einfach in den homogenen Modus bringen, da einerseits durch PENNING-Ionisation von N_2 über He_m (Lebenszeit $\sim \mu\text{s}$) eine Vorionisation stattfindet (Helium 5.0 enthält $\leq 5 \text{ ppm}_{\text{v/v}} \text{ N}_2$), andererseits durch die hohe Wärmeleitfähigkeit eine thermische Instabilität unterdrückt wird.⁴¹

2.4.4 Übergang zu Mikroplasmen

Das pd -Produkt der PASCHEN-Kurve (Abbildung 2.4) stellt einen Spezialfall einer Reihe von Ähnlichkeitsgesetzen dar, mit denen von einem Entladungssystem auf die Eigenschaften einer mit Faktor κ skalierten Entladung geschlossen werden kann, siehe Tabelle 2.1. Aus bekannten Eigenschaften von Gasentladungen ermöglichen diese Ähnlichkeitsgesetze, konstante reduzierte Größen wie pd sowie E/p auf ähnliche Gasentla-

Tabelle 2.1: Skalierung zweier ähnlicher Entladungssysteme, die über den Skalierungsfaktor κ verbunden sind; nach Francis⁴⁸ und Janasek *et al.*⁵⁶.

	System 1	System 2
lineare Dimension	d	κd
Gasdruck	p	p/κ
Gasdichte	n	n/κ
Spannung	U	U
elektrisches Feld	E	E/κ
freie Weglänge	λ	$\kappa\lambda$

dungen zu übertragen, um hierüber weitere charakteristische Eigenschaften der skalierten Gasentladung abzuschätzen.^{48,56} Bei der (charakteristischen) linearen Dimension d muss berücksichtigt werden, dass diese – je nach Fragestellung – verschiedene Abstände beschreibt. Für den Zündprozess einer Gasentladung entspricht d dem Abstand beider Elektroden. Im gezündeten Zustand ist hingegen die lineare Dimension die Abmessung des Kathodenfalls, vgl. Abbildung 2.6 und Abschnitt 2.4.1, da die Ausbildung einer positive Säule für die Aufrechterhaltung einer Glimmentladung nicht erforderlich ist.

Aus den Ähnlichkeitsgesetzen und der PASCHEN-Kurve lassen sich die Bedingungen ableiten, unter denen Gasentladungen auch unter Atmosphärendruck ($\sim 10^5$ Pa) betrieben werden können. Um eine Zündung bei moderaten Spannungen zu ermöglichen, müssen die Entladungsabmessungen auf den Millimeter oder Submillimeterbereich reduziert werden. Die Grenze der Miniaturisierung lässt sich über die Ähnlichkeitsgesetze abschätzen und liegt für Heliumentladungen unter Atmosphärendruck bei $24 \mu\text{m}$, wo sich nur noch das für die Aufrechterhaltung der Entladung obligate negative Glimmlicht zwischen beiden Elektroden ausbildet.⁵⁶

Diese als Mikroplasmen bezeichneten Entladungen sind nicht-thermale Plasmen, in denen die Elektronentemperatur wesentlich höher als die Temperatur der Ionen oder Neutralteilchen ist. Aufgrund der geringen Abmessungen stellen Plasmarandeffekte einen wesentlich höheren Einfluss auf die Entladung dar, als dies bei ausgedehnten Niederdruckplasmen der Fall ist. Mikroplasmen können in vielfältiger Weise erzeugt werden, z. B. als DC-, RF- oder DB-Entladung, aber auch über Mikrowellen sowie als laserinduziertes Plasma. Durch den Betrieb bei Atmosphärendruck und niedrigen Gas-temperaturen haben Mikroplasmen den Vorteil, dass, neben dem einfacheren apparativen Aufbau, auch temperatur- oder umgebungsdruckempfindliche Materialien behandelt

werden können. Für die großflächige Anwendung lassen sich diese effizient in einer Matrix zusammenfassen.

Anwendung finden Mikroplasmen unter anderem als Plasmadisplay, Beleuchtungsquelle, zur Modifikation von Oberflächen, in der Umwelttechnik zur Zerstörung von flüchtigen organischen Komponenten, in der Medizin zur Desinfektion bzw. Reduktion der Keimzahl oder zur Ozongenerierung für die Wasseraufbereitung. Für eine detaillierte Übersicht der Anwendungsmöglichkeiten wird auf die Übersichtsarbeiten 5, 12, 22–26 und 57 verwiesen.

KAPITEL 3

Optische Emissionsspektroskopie als Methode der Plasmadiagnostik

Unter dem Begriff der Plasmadiagnostik werden Methoden zusammengefasst, mit denen eine Charakterisierung der verschiedenen Eigenschaften eines Plasmas erfolgt. Hierzu gehören unter anderem die Messung der Strom- und Spannungsverläufe, qualitative oder quantitative Bestimmung der verschiedenen Teilchenspezies (Teilchendichten, Besetzungszustände, ...), Energieverteilungsfunktionen sowie Gas-, Elektronen-, Anregungs- oder Rotationstemperaturen. Beispielsweise kann eine LANGMUIR-Sonde zur Bestimmung der Elektronendichte, -temperatur und des Plasmapotentials sowie die Massenspektrometrie zur Bestimmung der Teilchenspezies und Energieverteilungsfunktionen eingesetzt werden.

Bei invasiven Methoden, wie das Einbringen einer Sonde in das Plasmavolumen oder einer Transferleitung zum Massenspektrometer muss berücksichtigt werden, dass die Charakteristik des Plasmas durch die Diagnostik selbst verändert werden kann. Dies trifft auch auf alle spektroskopischen Methoden zu, die auf Absorption oder stimulierter Emission basieren. Bei Mikroplasma sind, bedingt durch die kleinen Abmessungen des Plasmas, invasive Methoden nicht oder nur bedingt einsetzbar und mögliche Störungen des Plasmas durch die Diagnostik selbst müssen kritisch hinterfragt werden.

Die Emissionsspektroskopie stellt im Gegensatz dazu eine nicht-invasive Methode der Plasmadiagnostik dar. Ausgenutzt wird hier, dass im Plasma angeregte Teilchen gebildet werden, die bei der Relaxation elektromagnetische Strahlung mit charakteristischer Wellenlänge emittieren. Qualitativ kann somit über die Wellenlänge auf die Teilchenspezies im Plasma geschlossen werden, quantitative Aussagen erfolgen nach entsprechender Kalibrierung über die Bestimmung der Strahlungsintensität. Nachteil

der Emissionsspektroskopie ist, dass nur Informationen über angeregte Teilchenspezies erhalten werden können – Teilchenspezies im Grundzustand, negative Ionen^a oder strahlungslose Reaktionspfade sind nicht direkt über diese Methode zu erfassen.

3.1 Grundlagen der optischen Emissionsspektroskopie

Historisch geht die optische Emissionsspektroskopie (OES) auf die Arbeit von Kirchhoff und Bunsen⁶⁰ zur Spektralanalyse aus dem Jahr 1860 zurück. Der hierbei betrachtete Spektralbereich reicht von ultravioletter (UV) Strahlung bis ins nahe Infrarot (NIR) mit einem Wellenlängenbereich von etwa 200 bis 1000 nm. Diese Strahlung entsteht, wenn Valenzelektronen von einem angeregten Zustand in den Grundzustand oder einen energetisch niedriger angeregten Zustand relaxieren. Abgrenzen lässt sie sich auf der hochenergetischen Seite von der Röntgenspektroskopie (Zustandsänderung der Rumpfelektronen) und auf der niederenergetischen Seite von der Schwingungs- und Mikrowellenspektroskopie (Änderung des Vibrations- und Rotationszustandes), wobei einige Moleküle auch Vibrations- und Rotationsspektren im OES-Bereich zeigen.

3.1.1 Bezeichnung des Elektronenzustandes bei Atomen und Ionen

Der Zustand eines jeden an einen Atomrumpf gebundenen Elektrons lässt sich über ein 4-Tupel, bestehend aus der Hauptquantenzahl n mit $n = 1, 2, 3, \dots$, der Bahndrehimpulsquantenzahl l mit $0 \leq l < n$, der magnetischen Quantenzahl m_l mit $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ und Spinquantenzahl m_s mit $m_s = \pm 1/2$, aufgrund des Pauliprinzipis vollständig beschreiben. Für Mehrelektronensysteme werden des Weiteren die Quantenzahlen Gesamtbahndrehimpuls (L) und Gesamtspins (S), jeweils als Summe der Einzelquantenzahlen, sowie die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J (mit $J = L + S$ bei LS -Kopplung) verwendet. Die Werte der Bahndrehimpulsquantenzahl l werden auch mit den Buchstaben s, p, d, f, g, \dots für $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ bezeichnet, der Gesamtbahndrehimpuls mit entsprechenden Großbuchstaben und die magnetischen Quantenzahl mit griechischen Buchstaben. Die Notation des Zustandes erfolgt über die Termbezeichnung

$$n^{2S+1}L_J, \quad (3.1)$$

^a Angeregte elektronische Zustände, die für die Emissionsspektroskopie notwendig sind, wurden zwar sowohl bei einigen atomaren wie auch molekularen negativen Ionen gefunden, stellen jedoch einen ungewöhnlichen Zustand dar^{58,59} und finden aufgrund ihrer Einschränkungen in der Plasmadiagnostik keine Berücksichtigung.

wobei $2S + 1$ als Multiplizität bezeichnet wird und der Anzahl der Einstellmöglichkeiten, die für den Gesamtspin im Magnetfeld möglich sind, entspricht. Die Parität ($P = (-1)^{\sum l_i}$) des Terms wird nur bei ungerader Parität durch ein hochgestelltes »o« für »odd« gekennzeichnet. Das n bezeichnet die Hauptquantenzahl des äußersten Elektrons, alternativ oder bei Uneindeutigkeiten wird auch die Elektronenkonfiguration angegeben.

Zur Unterscheidung von Emissions- bzw. Absorptionslinien von neutralen Atomen oder Ionen wird in der Spektroskopie dem Elementsymbol die Ionisierungsstufe in römischen Ziffern hinten angestellt, wobei »I« das neutrale Atom kennzeichnet. Beispielsweise bezeichnet Sr I Linien des neutralen Strontiums und Sr II die des einfach ionisierten Strontiums.

3.1.2 Strahlungsübergang zwischen Zuständen

Im Folgenden wird ein angeregtes Teilchen A^* im Zustand k betrachtet, das spontan in einen energetisch niedrigeren Zustand i relaxiert und ein Strahlungsquant $h\nu$ emittiert (entspricht der Plasmareaktion 2.12). Die Energie dieses Strahlungsquants entspricht der Differenz $h\nu_{ik} = \Delta E = E_k - E_i$ der beiden Energieniveaus. Bei einem Ensemble von angeregten Teilchen ist die beobachtete Intensität proportional zur Energie des Quants, der Teilchendichte n_k des angeregten Zustands und der Wahrscheinlichkeit für den Übergang^b $i \leftarrow k$, dem Einstein'schen Übergangskoeffizienten der spontanen Emission A_{ki} :

$$I_{ik} \propto h\nu_{ik} A_{ki} n_k \quad (3.2)$$

In Abschnitt 2.1.2 wurde das Konzept der Temperatur auf Basis einer kinetischen Betrachtung eingeführt. Eine weitere Definition der Temperatur erfolgt aus der Besetzungsverteilung von angeregten Niveaus. Im thermischen Gleichgewicht folgt die Besetzung der Anregungsniveaus k einer BOLTZMANN-Verteilung mit der sogenannten Anregungstemperatur T_{exc} als Verteilungsparameter

$$n_k = n_0 \frac{g_k}{g_0} \exp \left\{ -\frac{E_k}{k_B T_{\text{exc}}} \right\} \quad (3.3)$$

^b Im Rahmen dieser Arbeit wird die Notation verwendet, dass zuerst der untere Zustand angegeben wird und die Pfeilrichtung eine Anregung (\rightarrow , Absorption) bzw. Abregung (\leftarrow , Emission) kennzeichnet.

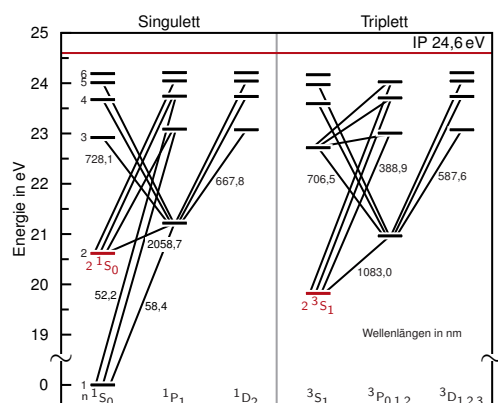


Abbildung 3.1: Auszug des Termschemas von neutralem Helium. Zu einigen der erlaubten E1-Übergängen sind die korrespondierenden Wellenlängen in nm angegeben. Hervorgehoben sind die beiden metastabilen Zustände 2^1S_0 und 2^3S_1 ; Werte entnommen aus Kramida *et al.*⁶².

mit der Teilchendichte im angeregten (n_k) und Grundzustand (n_0), dem Energieniveau E_k des angeregten Zustandes sowie der statistischen Gewichte g_k und g_0 der beiden Zustände. Die Kombination von (3.2) und (3.3) führt für die Intensität einer Emissionslinie mit der Wellenlänge $\lambda = c/\nu$ zu:⁶¹

$$I_{ik} \propto hc \frac{n_0}{g_0} \frac{A_{ki} g_k}{\lambda_{ik}} \exp \left\{ -\frac{E_k}{k_B T_{\text{exc}}} \right\} \quad (3.4)$$

Der Übergang zwischen zwei Zuständen wird durch mehrere Auswahlregeln eingeschränkt, so dass nicht zwischen allen Zuständen ein Übergang möglich ist. Für die optische Emissionsspektroskopie sind im Allgemeinen nur die elektrischen Dipolübergänge (E1-Übergänge) möglich, wobei die folgenden Auswahlregeln gelten: $\Delta L = \pm 1$ (bei LS-Kopplung), $\Delta m_l = 0, \pm 1$, $\Delta S = 0$ (nur für leichte Atome, Ausnahmen bei schweren Atomen) sowie $\Delta J = 0, \pm 1$, wobei Übergänge mit $J = 0 \Rightarrow J = 0$ verboten sind. Die Regel $\Delta S = 0$ bedeutet auch, dass es keine erlaubten Übergänge zwischen Singulett- (Term mit $2S + 1 = 1$) und Triplett-System (Term mit $2S + 1 = 3$) gibt, wie dies auch im Auszug des He I-Termschemas ersichtlich wird (Abbildung 3.1). Der He-Grundzustand 1^1S_0 gehört zum Singulett-System. Die beiden Zustände 2^1S_0 und 2^3S_1 können aufgrund der Auswahlregeln nicht in energetisch niedrigere Zustände übergehen und werden als metastabile Zustände bezeichnet, wobei die Lebensdauer des Triplett-Zustandes 2^3S_1 mit 7870 s wesentlich länger ist als die des Singulett-Zustandes 2^1S_0 mit 19,6 ms.⁶³

3.1.3 Nomenklatur und Elektronenspektren von diatomischen Molekülen

Wie in Abschnitt 3.1.1 aufgeführt lassen sich die Zustände der einzelnen Elektronen eines Atoms durch die vier Quantenzahlen n , l , m_l und m_s vollständig beschreiben.

Aufgrund der Abweichung von der Zentralsymmetrie des Coulombfeldes stellt bei Molekülen die Bahndrehimpulsquantenzahl l keine gute Quantenzahl mehr dar, jedoch noch die auf die Kernverbindungsline bezogene magnetische Quantenzahl m_l , wobei die Zustandsenergie nur proportional zum Betrag von m_l ist, die zu einer weiteren Quantenbedingung $\lambda = |m_l| = 0, \dots, l-1, l$ führt. Analog zu Atomen erfolgt die Bezeichnung der Bahnwellenfunktionen (Orbitale) auch mit griechischen Kleinbuchstaben $\sigma, \pi, \delta, \dots$ für $\lambda = 0, 1, 2 \dots$. Die Parität der Orbitalwellenfunktion relativ zu einem Symmetriezentrum des Moleküls ist insbesondere bei homonuklearen Molekülen relevant und wird durch einen Index g (gerade, symmetrisch) bzw. u (ungerade, antisymmetrisch) gekennzeichnet.⁶⁴

Analog zur Termbezeichnung bei Atomen, vgl. Gleichung (3.1), erfolgt die Bezeichnung des elektronischen Gesamtzustandes eines Moleküls über

$${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega, g, u}^{\pm} \quad (3.5)$$

mit Λ als die Summe der Einzelbeiträge λ_i – analog zu λ werden die Terme mit großen griechischen Buchstaben gekennzeichnet – und dem resultierenden elektronischen Drehimpuls $\Omega \leq |\Lambda + \Sigma|$, wobei Σ die Quantenzahl der Projektion des Gesamtspins auf die Vorzugsrichtung ($\Sigma = -S, \dots, S-1, S$) darstellt.^c Zusätzlich wird gekennzeichnet, ob die Molekülfunktion symmetrisch (+) oder antisymmetrisch (–) gegenüber Spiegelung an einer Ebene durch die Kernverbindungsline ist. Allgemein üblich ist auch die Kennzeichnung des elektronischen Grundzustandes durch ein X , angeregte Zustände mit gleicher Multiplizität ($2S + 1$) wie der Grundzustand durch große lateinische Buchstaben A, B, \dots sowie alle anderen Zustände mit a, b, \dots – jeweils in energetisch aufsteigender Ordnung. Bei elektronischen Dipolübergängen von Molekülen sind nur solche Zustandsänderungen möglich, die den folgenden Auswahlregeln genügen: $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ und $\Delta\Omega = 0, \pm 1$; keine Interkombination verschiedener Multiplizitäten ($\Delta S = 0$), wobei es hier Ausnahmen bei schweren Atomen gibt; Wechsel der Parität ($g \leftrightarrow u$); erlaubt sind die Übergänge $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ und $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$, jedoch nicht $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$.^{64,65}

Zusätzlich zum elektronischen Drehimpuls muss bei Molekülen der Rotationsdrehimpuls N berücksichtigt werden. Der Gesamtdrehimpuls J ergibt sich, ohne Berücksichtigung des Kernspins, aus der Vektorsumme $J = L + S + N$. Je nach Kopplung setzt sich J unterschiedlich zusammen, als HUND'sche Kopplungsfälle (a) - (e) bezeichnet, wobei im Folgenden kurz auf die beiden wichtigen Kopplungsfälle (a) und (b) eingegangen wird.

^c Zu beachten ist, dass das Symbol Σ sowohl für die Quantenzahl der Projektion des Gesamtspins, als Termbezeichnung für $\Lambda = 0$ sowie als Summenzeichen verwendet wird.

Beim HUND'schen Kopplungsfall (a) ist die Wechselwirkung zwischen Molekülrotation (N) und der Elektronenbewegung klein, so dass L und S an die Molekülachse gebunden sind und durch den resultierenden elektronischen Drehimpuls Ω beschrieben werden kann. Ω und N koppeln zum Gesamtdrehimpuls J , der vom Betrag und Richtung zeitlich konstant ist. Ist der Spindrehimpuls S hingegen nur schwach an die Molekülachse gebunden, wird dies als HUND'scher Kopplungsfall (b) bezeichnet, wenn L weiterhin an die Achse gebunden ist. Hierbei koppelt zunächst Λ mit N zu K , anschließend koppeln K und S zum Gesamtdrehimpuls J . Da bei diesem Kopplungsfall Ω keine gute Quantenzahl mehr ist, entfällt diese in der Termbezeichnung nach Gleichung (3.5).⁶⁶

Elektronenspektren von Molekülen sind sehr linienreich, da sich beim Übergang zwischen zwei Zuständen neben dem elektronischen Zustand auch Vibrations- und Rotationszustände ändern können. Die Energie eines Moleküls setzt sich als lineare Summe

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (3.6)$$

aus der kinetischen Energie E_{kin} , elektronischen Energie E_{el} , Schwingungsenergie E_{vib} und der Rotationsenergie E_{rot} zusammen. Beim Übergang von höheren elektronischen Zustand E'_{el} in einen niedrigeren elektronischen Zustand E''_{el} bildet sich eine Bandenstruktur aus, da sich im Allgemeinen die Schwingungsquantenzahl v ebenfalls ändert ($E''_{\text{el}}(v'') \leftarrow E'_{\text{el}}(v')$), wobei den einzelnen Schwingungsübergängen eine Rotationsstruktur überlagert ist. Für die Beschreibung der Rotationsstruktur von diatomischen Molekülen kann entweder die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J oder die Quantenzahl K entsprechend des HUND'schen Kopplungsfalls (b) verwendet werden.⁶⁷ Für das OH-Radikal mit einem elektronischen Spin von $1/2$ (Doublet) folgt dann $J_{1,2} = K \pm 1/2$.

Mögliche Rotationsübergänge genügen den Auswahlregeln $\Delta J = \pm 1, 0$ bzw. im Kopplungsfall (b) $\Delta K = \pm 1, \pm 2, 0$. Übergänge mit $\Delta J|\Delta K = 1$ werden als R-Zweig (R-Branch) bezeichnet, als P-Zweig bei $\Delta J|\Delta K = -1$ und als Q-Zweig bei $\Delta J|\Delta K = 0$, wobei dieser Zweig nur bei Übergängen mit $\Delta \Lambda = \pm 1$ möglich ist (z. B. $\Pi \leftrightarrow \Sigma$ -Übergänge). Weiterhin werden als S- bzw. O-Zweig Übergänge mit $\Delta K = \pm 2$ bezeichnet.^{63,67} Analog zur Gleichung (3.4) lässt sich die Intensität eines Rotationsübergangs innerhalb eines Vibrationsübergangs (v', v'') angeben über

$$I_{K'K''} \propto (2K' + 1) \frac{A_{K'K''}}{\lambda_{K'K''}} \exp \left\{ - \frac{E_{K'}}{k_{\text{B}} T_{\text{rot}}} \right\} \quad (3.7)$$

mit der Übergangswahrscheinlichkeit $A_{K'K''}$, Wellenlänge $\lambda_{K'K''}$ und Rotationstemperatur T_{rot} .⁶⁸

3.2 Methoden zur Bestimmung der Anregungstemperatur

Die Besetzung von angeregten Niveaus, unabhängig davon, ob es sich um atomare elektrisch-angeregte oder molekulare Vibrations- bzw. Rotationsniveaus handelt, kann durch die Anregungstemperatur T_{exc} beschrieben werden, wenn die Besetzung dieser Niveaus einer BOLTZMANN-Verteilung folgt (vgl. Abschnitt 3.1.2). Dies trifft für Systeme im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (*Local Thermodynamic Equilibrium*, LTE) zu, bei dem alle durch Stöße verursachten Prozesse sich noch – lokal – im Gleichgewicht befinden. Dominiert werden diese durch die leichten, schnellen Elektronen, so dass die Anregungstemperatur der Elektronentemperatur entspricht. Wird die Besetzungsverteilung für den Grundzustand nicht mehr durch Elektronenstoßprozesse dominiert und sind Strahlungsverluste für die Besetzungsverteilung nicht mehr zu vernachlässigen, sind der Grundzustand und, in Abhängigkeit der Elektronendichte, die unteren angeregten Niveaus deutlich überbesetzt.

Besteht noch ein Gleichgewicht zwischen den Besetzungsverteilungen für die höher angeregten Niveaus bis hin zur Ionisierungsgrenze, die sich durch eine BOLTZMANN-Verteilung beschreiben lassen, befindet sich das System im partiellen lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (PLTE). Eine Abschätzung für Wasserstoffplasmen liefert für das LTE eine Grenzdichte von $n_e \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und für das PLTE bei einer Elektronentemperatur von $T_e = 1 \text{ eV}$ und Anregungsniveaus $n \geq 5$ von $n_e \geq 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.⁶⁹

Für die Bestimmung der Anregungstemperatur sind verschiedene Methoden verfügbar, wobei im Folgenden nur diejenigen beschrieben werden, die in der vorliegenden Arbeit angewendet wurden.

3.2.1 Methode mittels Boltzmann-Plot

Sind mehrere Emissionslinien verfügbar, ist der BOLTZMANN-Plot eine häufig benutzte Methode.⁶¹ Umstellung von Gleichung (3.4), Ersetzung aller konstanten Werte für die betrachteten Emissionslinien durch die Konstante C sowie Anwendung des natürlichen Logarithmus führt zu

$$\ln \left(\frac{I_{ik} \lambda_{ik}}{g_k A_{ki}} \right) = -\frac{E_k}{k_B T_{\text{exc}}} + \ln C. \quad (3.8)$$

Wird $\ln \left(\frac{I_{ik} \lambda_{ik}}{g_k A_{ki}} \right)$ über E_k aufgetragen, so erhält man eine Gerade mit Steigung $-(k_B T_{\text{exc}})^{-1}$, wenn sich das System über ein thermodynamisches Gleichgewicht beschreiben lässt. Neben der Anregungstemperatur, die sich aus dieser Steigung bestimmen lässt, bietet

diese Methode eine direkte Möglichkeit zur Prüfung, ob ein thermodynamisches Gleichgewicht überhaupt vorliegt und das Konzept der Anregungstemperatur anwendbar ist. Analog folgt für die Rotationstemperatur T_{rot} , d. h. die Anregungstemperatur, die die Besetzung der Rotationsniveaus innerhalb eines Vibrationsniveaus bei Molekülen beschreibt, nach Gleichung (3.7) die Beziehung

$$\ln \left(\frac{I_{K'K''} \lambda_{K'K''}}{(2K' + 1) A_{K'K''}} \right) = - \frac{E_{K'}}{k_B T_{\text{rot}}} + \ln C \quad (3.9)$$

Die Methode des BOLTZMANN-Plots setzt, neben dem Vorliegen von Linienparametern wie Energieniveaus und (relative) Übergangswahrscheinlichkeiten, die Untersuchung mehrerer Emissionslinien voraus, deren Linienprofile nicht wesentlich durch andere Emissionslinien überlagert sind. Insbesondere bei Rotationstemperaturen bedingt dies ein hochauflösendes Spektrometer, um genügend interferenzfreie Emissionslinien berücksichtigen zu können und schränkt diese Methode bei Molekülen ein.

3.2.2 Methode mittels Linienverhältnissen

Durch die Messung des Verhältnis zweier Emissionslinien kann die Anregungstemperatur nach Gleichung (3.4) auch ohne Kenntnis der Teilchendichte n_0 im Grundzustand bestimmt werden. Voraussetzung hierfür ist, dass der Übergang der beide Linien auf den selben unteren Zustand i erfolgt. Wenn mit k und l zwei angeregte Niveaus mit Anregungsenergien E_k bzw. E_l bezeichnet sind, dann gilt für das Verhältnis der beiden Linienintensitäten I_{ik} und I_{il} mit den Emissionswellenlängen λ_{ik} und λ_{il} nach Gleichung (3.4) die Beziehung

$$\frac{I_{ik}}{I_{il}} = \frac{A_{ki} g_k \lambda_{il}}{A_{li} g_l \lambda_{ik}} \exp \left\{ - \frac{E_{ik} - E_{il}}{k_B T_{\text{exc}}} \right\} \quad (3.10)$$

mit den Übergangswahrscheinlichkeiten A_{ki} und A_{li} für beide Übergänge und den statistischen Gewichten g_k und g_l für die beiden oberen Zustände.⁷⁰ Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, müssen akkurate (relative) Übergangskoeffizienten A_{ki} bekannt sein und der Unterschied der Energieniveaus sollte möglichst groß sein.⁶¹

Da hier nur zwei Emissionslinien betrachtet werden und diese Methode üblicherweise für atomare Emissionslinien verwendet wird, sind die Anforderungen an die Auflösung des Spektrometers wesentlich geringer als beim BOLTZMANN-Plot. Nachteil gegenüber dem BOLTZMANN-Plot ist, das mit der Linienverhältnis-Methode nicht direkt überprüft werden kann, ob die betrachteten Übergänge einer BOLTZMANN-Verteilung genügen und das Konzept der Anregungstemperatur anwendbar ist.

3.2.3 Methode mittels Verhältnis von Liniengruppen

Bei dieser Methode werden zwei Gruppen von Emissionslinien betrachtet, wobei jede Gruppe aus mehreren Emissionslinien bestehen kann, die spektral nicht aufgelöst werden können und für die Bestimmung von OH-Rotationstemperaturen in Pellerin *et al.*⁷¹ und de Izarra⁷² beschrieben sind. Im Folgenden wird diese als LGR-Methode (*line group ratio*) bezeichnet. Die Idee hinter dieser Methode ist, dass das Intensitätsverhältnis zweier Gruppen von unaufgelösten Emissionslinien für die Bestimmung der Anregungstemperatur verwendet werden kann, wenn entsprechend berechnete synthetische Spektren verfügbar sind, die sowohl die Anregungstemperatur als auch die Instrumentenverbreiterung einbeziehen. Hierfür werden für verschiedene Anregungstemperaturen die synthetischen Spektren berechnet und die Intensitätsverhältnisse der beiden Gruppen ermittelt. Durch den Vergleich von gemessenem und berechnetem Verhältnis lässt sich anschließend die Anregungstemperatur abschätzen. Eine detailliertere Beschreibung für die Bestimmung der OH-Rotationstemperatur, wie sie in dieser Arbeit verwendet wird, wird in Abschnitt 4.3.1 gegeben.

Vorteil der LGR-Methode ist, dass kein hochauflösendes Spektrometer für die interferenzfreie Darstellung von Emissionslinien notwendig ist. Insbesondere für Rotationsspektren stellt sie eine Alternative dar, um Rotationstemperaturen zu bestimmen. Nachteilig sind die höheren Voraussetzungen, die erfüllt sein müssen. Einerseits muss für das Spektrometer die Instrumentenverbreiterung bekannt sein; andererseits müssen berechnete Spektren vorliegen. Wichtig ist weiterhin die richtige Wahl der betrachteten Liniengruppen, ggf. unter Berücksichtigung des erwarteten Temperaturbereiches (vgl. Pellerin *et al.*⁷¹). Ebenso wie bei der Linienverhältnismethode kann auch mit der LGR-Methode nicht direkt überprüft werden, ob eine BOLTZMANN-Verteilung der Zustände vorliegt.

3.3 Verbreiterungsmechanismen und Linienprofile von Emissionslinien

Die Relaxation eines Ensembles von angeregten Atomen oder Molekülen mittels Emission von Photonen führt nicht zu einer Emissionslinie mit diskreter Frequenz ν bzw. Wellenlänge λ . Verschiedene physikalische Effekte führen zu einer Verschmierung der Linie mit einem charakterischen Linienprofil $I(\nu)$, die eine Verbreiterung der Linie zur Folge haben.^{73,74} Als volle Halbwertsbreite (FWHM) wird dabei das Frequenzintervall

$\delta\nu = |\nu_2 - \nu_1|$ bezeichnet, bei der die Intensität $I(\nu_{1,2})$ auf die Hälfte der Intensität $I(\nu_0)$ der Zentralfrequenz ν_0 abgesunken ist. Für die FWHM im Wellenlängenmaß $\delta\lambda$ folgt mit $\lambda = c/\nu$ und $\nu_{1,2} = \nu_0 \pm \delta\nu/2$:

$$\delta\lambda = |\lambda_2 - \lambda_1| = \left| \frac{c}{\nu_0 - \delta\nu/2} - \frac{c}{\nu_0 + \delta\nu/2} \right| = c \left| -\frac{\delta\nu}{\nu_0^2 - (\delta\nu/2)^2} \right| \quad (3.11)$$

Da $(\delta\nu/2)^2$ gegenüber ν_0^2 vernachlässigt werden kann, erhält man

$$-\frac{\delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\delta\nu}{\nu_0} \quad \text{sowie} \quad \delta\lambda = \frac{c}{\nu_0^2} |\delta\nu| = \frac{\lambda_0}{\nu_0} |\delta\nu| = \frac{\lambda_0^2}{c} |\delta\nu| \quad (3.12)$$

3.3.1 Natürliche Linienbreite

Es sei ein Teilchen betrachtet, das von einem angeregten Zustand der Energie E_k auf einen Zustand mit Energie E_i relaxiert. Die Lebensdauern dieser Zustände seien τ_k und τ_i . Aufgrund der HEISENBERG'schen Unschärferelation für die Energie

$$\Delta E \Delta t \gtrsim \hbar \quad (3.13)$$

ist die Energie des Teilchens nur bis auf eine Unschärfe $\Delta E = \hbar/\tau$ bestimmbar. Für die Frequenz- bzw. Wellenlängenunschärfe folgt daher mit $\Delta E = \Delta E_k + \Delta E_i$, $E = h\nu$ sowie Gleichung (3.12):

$$\delta\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_k} + \frac{1}{\tau_i} \right) \quad \text{bzw.} \quad \delta\lambda = \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \left(\frac{1}{\tau_k} + \frac{1}{\tau_i} \right). \quad (3.14)$$

Für die Relaxation auf einen Grund- oder metastabilen Zustand (d. h. $\tau_i \rightarrow \infty$) folgt für die natürliche Linienbreite

$$\delta\nu_N = \frac{A_{ki}}{2\pi} \quad \text{bzw.} \quad \delta\lambda_N = \frac{1}{c} \frac{A_{ki}}{2\pi} \lambda_0^2 \quad (3.15)$$

wobei der EINSTEIN-Koeffizient für die spontane Emission A_{ki} berücksichtigt wurde. Sind mehrere Übergänge vom Niveau k auf niedrigere Niveaus j möglich, so reduziert sich die effektive Lebensdauer τ_k , die sich dann über $\tau_k = \sum_j A_{kj}$ bestimmen lässt, und führt zu einer Verbreiterung der Linie.

Aus der Betrachtung des gedämpften harmonischen Oszillators folgt, dass die Profilform einem LORENTZ-Profil der Form

$$I_\nu = I_0 \frac{\gamma/2\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (3.16)$$

mit der Fläche I_0 unter dem Profil entspricht.⁷³ Die volle Halbwertsbreite γ der natürlichen Linienbreite ergibt sich dann zu $\delta\nu_N = \gamma/2\pi$.

3.3.2 Doppler-Verbreiterung

Die Bewegung mehrerer emittierender Teilchen verursacht eine zusätzliche Verbreiterung der Spektrallinie durch den DOPPLER-Effekt. Bewegt sich ein emittierendes Teilchen auf einen ruhenden Beobachter zu, so misst dieser eine erhöhte Frequenz und bei einer Bewegung vom Beobachter weg entsprechend eine erniedrigte Frequenz. Allgemein gilt für die beobachtete Frequenz ω_L im ruhenden Bezugssystem

$$\omega_L = \omega_0 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \quad \text{mit} \quad |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.17)$$

mit der emittierten Frequenz ω_0 im Bezugssystem des emittierenden Teilchens, dessen Geschwindigkeit \mathbf{v} und Wellenvektor \mathbf{k} in Richtung des ruhenden Beobachters. Unter der Annahme, dass sich das Teilchen auf der z -Achse mit der Geschwindigkeit v_z bewegt und die Lichtwelle in z -Richtung propagiert, d. h. $|\mathbf{k}| = k_z$, beträgt die beobachtete Frequenz auf der z -Achse

$$\omega = \omega_0 + k_z v_z = \omega_0 (1 + v_z/c) \quad (3.18)$$

und für die DOPPLER-Verschiebung folgt:

$$-\frac{\delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\delta\nu}{\nu_0} = \frac{v_z}{c} \quad (3.19)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen durch eine MAXWELL-Verteilung der Form

$$\frac{dN(v_z)}{N} = \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \exp\left\{-\frac{v_z^2 M}{2RT}\right\} dv_z \quad (3.20)$$

mit der Temperatur T , der molaren Masse M und der allgemeinen Gaskonstanten R gegeben. Schreibt man dies mit Hilfe der Gleichung (3.19) ins Frequenzmaß um und berücksichtigt, dass die Intensität I_ν bei der Frequenz ν proportional zur Änderung $dN(\nu)$ ist, erhält man als Linienprofil ein GAUSS-Profil der Form

$$I_\nu = I_0 \exp\left\{-\frac{c^2 M (\nu - \nu_0)^2}{2RT \nu_0^2}\right\} = I_0 \exp\left\{-4 \ln 2 \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\delta\nu_D^2}\right\} \quad (3.21)$$

mit der Intensität I_0 in der Linienmitte. Die Halbwertsbreite $\delta\nu_D = |\nu_2 - \nu_1|$ dieses GAUSS-Profiles erhält man aus der Bedingung $I(\nu_1) = I(\nu_2) = I_0/2$ und es folgt:

$$\delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}} \quad (3.22)$$

bzw. in der dimensionslosen Form:⁷⁴

$$\left|\frac{\delta\nu_D}{\nu_0}\right| = \left|\frac{\delta\lambda_D}{\lambda_0}\right| = 7,16 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{mit } T \text{ in K, } M \text{ in g/mol} \quad (3.23)$$

3.3.3 Stoßverbreiterung

Unter der Stoßverbreiterung werden mehrere Effekte zusammengefasst, die zu einer Linienverbreiterung führen und durch die Wechselwirkung eines Teilchens mit den umgebenen Teilchen hervorgerufen werden. Die Profilform entspricht bei allen Effekten annähernd einem LORENTZ-Profil.⁷⁵ Nähert sich ein angeregtes Teilchen A einem anderen Teilchen B, so werden infolge der Wechselwirkung zwischen A und B die Energieniveaus beider Teilchen verschoben. Emittiert das Teilchen A während dieses Stoßes ein Photon, d. h. es gibt einen strahlenden Übergang von Niveau E_k auf E_i , so hängt die Frequenz ν_{ik} des emittierten Photons zusätzlich vom Abstand r der beiden Teilchen A und B gemäß $h\nu_{ik} = |E_k(r) - E_i(r)|$ ab. Allgemein lässt sich die Verbreiterung durch

$$\delta\nu(r) = C_k r^{-k} \quad (3.24)$$

mit einer Effektkonstanten C_k beschreiben, wobei eine Einordnung der verschiedenen Effekte anhand der Stoßpartner erfolgt:

Linearer STARK-Effekt: Wechselwirkung eines Wasserstoffatoms mit dem elektrischen Feld $E = e/(4\pi\epsilon_0 r^2)$ eines elektrisch geladenen Stoßpartners ($k = 2$).

Resonanzwechselwirkung: Auch als Eigendruckverbreiterung bezeichnete Wechselwirkung zwischen identischen Teilchen; begrenzt auf Übergänge, bei denen das obere oder untere Energieniveau einen elektrischen Dipolübergang auf den Grundzustand aufweist (Resonanzlinie). Für diese Wechselwirkung gilt $E \sim r^{-3}$, d. h. $k = 3$.

Quadratischer STARK-Effekt: Beschreibt die Wechselwirkung von Teilchen (mit Ausnahme von Wasserstoff) mit elektrisch geladenen Stoßpartnern. Die Störung ist bei diesem Stoß proportional zu E^2 und somit $k = 4$.

VAN DER WAALS-Wechselwirkung: Im Gegensatz zur Resonanzwechselwirkung wird hiermit der Stoß zwischen zwei verschiedenen neutralen Teilchen beschrieben, auch bezeichnet als Fremddruckverbreiterung. Diese wird durch ein fluktuierendes Dipolmoment im emittierenden Teilchen und dem induzierten Dipolmoment im Stoßpartner hervorgerufen und skaliert mit $E \sim r^{-6}$, also $k = 6$.

Neben diesen elastischen können auch inelastische Stöße auftreten, bei denen die Anregungsenergie teilweise oder komplett auf den Stoßpartner übertragen wird. Ist der Stoßpartner ein Molekül, so ist die Energieübertragung besonders wahrscheinlich, da diese eine große Anzahl an erlaubten Übergängen aufweisen. Durch diese Stöße, auch

als *quenching collisions* bezeichnet, gibt es für das angeregte Niveau neben der Strahlungsrelaxation einen weiteren Relaxationskanal. Dies führt effektiv zu einer Verkürzung der Lebenszeit des angeregten Zustandes und somit zu einer Linienverbreiterung, die linear von der Teilchendichte der Stoßpartner und somit vom Druck abhängt.

3.3.4 Instrumentenverbreiterung

Eine weitere Verbreiterung von Spektrallinien wird durch den Messaufbau und die darin enthaltenen optischen Komponenten hervorgerufen. Dominiert wird diese als Instrumentenverbreiterung bezeichnete Verbreiterung durch die Breite des Eintrittspalts. Häufig kann die Instrumentenverbreiterung gut durch ein GAUSS-Profil beschrieben werden. Liegt die Breite des Eintrittspalts über der sogenannten förderlichen Spaltbreite, weist das Profil ein Plateau auf (Trapezform), wie es auch bei Erreichen des Sättigungsbereiches zu beobachten ist. Zu kleine Spaltbreiten führen zu einem Verlust an Intensität und somit zu einem schlechteren Signal-Rausch Verhältnis. Bei vielen Spektrometern ist jedoch die Spaltbreite fest vorgegeben und kann durch den Anwender nicht verändert werden. Zu berücksichtigen ist weiterhin, dass die Instrumentenverbreiterung eine Wellenlängenabhängigkeit aufweisen kann.

Für die Bestimmung von Instrumentenprofil und -verbreiterung werden üblicherweise schmalbandige Laser oder Hohlkathodenlampen (HKL) verwendet. Ist die emittierte Linienbreite des Lasers oder der HKL wesentlich geringer als die Instrumentenbreite, wird das gemessene Profil durch die Instrumentenverbreiterung dominiert und ist messtechnisch zugänglich.

Laser haben den Nachteil, dass sie nur einen kleinen Wellenlängenbereich abdecken und nicht für alle Wellenlängen verfügbar sind. Sie bieten sich daher nur an, wenn für einzelne Emissionslinien die Instrumentenbreite bestimmt werden soll. Im Gegensatz hierzu sind HKLs, deren Haupteinsatzgebiet die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ist, mit unterschiedlichsten Kathodenmaterialien verfügbar. Die HKLs emittieren schmalbandige Linienstrahlung, die den Emissionsübergängen des Kathodenmaterials entspricht und, abhängig vom verwendeten Kathodenelement, eine hohen Anzahl an nutzbaren Emissionslinien bieten. Durch die Berücksichtigung von mehreren HKL-Emissionslinien kann somit auch das Instrumentenprofil über einen größeren Wellenlängenbereich bestimmt werden. Häufig eingesetzt werden dabei HKLs mit Quecksilber-, Eisen- oder Platin-Kathoden.

3.3.5 Kombination von Verbreiterungsmechanismen

Das gemessene Intensitätsprofil einer Emissionslinie wird von allen oben aufgeführten Verbreiterungsmechanismen beeinflusst, wobei die verschiedenen Effekte einen unterschiedlichen Einfluss haben. Für die Kombination mehrerer LORENTZ-Profile gilt, dass die Gesamthalbwertsbreite $\delta\lambda_L$ die lineare Summe der Einzelbeiträge ist

$$\delta\lambda_L = \sum_i \delta\lambda_{L,i} \quad (3.25)$$

wohingegen für die Kombination mehrerer GAUSS-Profile das Quadrat der Gesamthalbwertsbreite die Summe der Einzelbeitragsquadrate ist:

$$\delta\lambda_G = \sqrt{\sum_i (\delta\lambda_{G,i})^2} \quad (3.26)$$

Die Konvolution (Faltung) von LORENTZ- und GAUSS-Profil führt zu einem VOIGT-Profil, siehe Abbildung 3.2, für dessen Faltungsintegral keine analytische Lösung existiert. Das auf die Fläche normierte VOIGT-Profil kann mit $x = (\lambda - \lambda_0)/\delta\lambda_G$ geschrieben werden als:⁷⁶

$$f_V(x) = \frac{1}{\pi^{3/2}} \frac{\delta\lambda_L}{\delta\lambda_G^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\{-y^2\}}{(x-y)^2 + \left(\frac{\delta\lambda_L}{\delta\lambda_G}\right)^2} dy \quad (3.27)$$

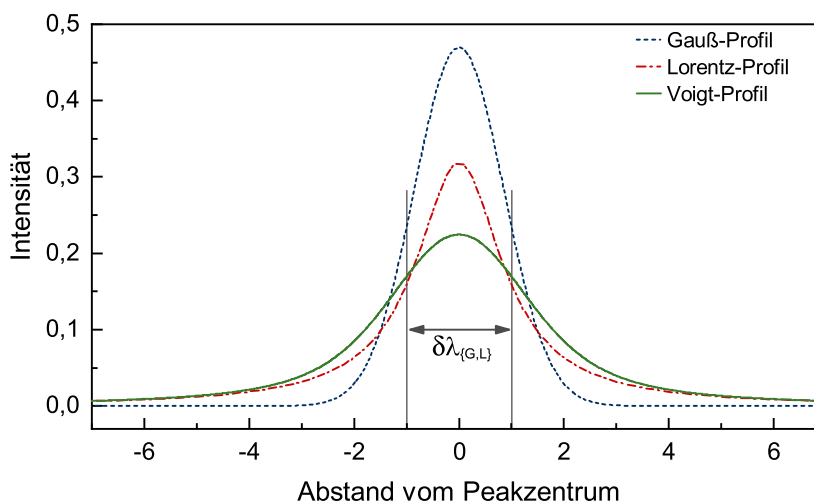


Abbildung 3.2: Darstellung des normierten GAUSS- und LORENTZ-Profiles mit gleicher Halbwertsbreite ($\delta\lambda_G = \delta\lambda_L = 2$). Die durchgezogene Linie zeigt das aus der Konvolution beider Profile korrespondierende normierte VOIGT-Profil.

KAPITEL 4

Emissionsspektroskopische Diagnostik von Mikrohohlkathodenentladung

Schoenbach *et al.* führten 1996 eine neue Konfiguration eines Mikroplasmas ein, die Mikrohohlkathodenentladung (*Microhollow Cathode Discharge*, MHCD).⁷⁷ In seiner klassischen Grundform besteht diese Entladungskonfiguration aus einem mehrschichtigem Aufbau, wobei die beiden metallischen Elektrodenschichten durch ein Dielektrikum (Isolator) voneinander getrennt sind (siehe Abbildung 4.1). Innerhalb einer Bohrung, die durch die gesamte Struktur mit einem Durchmesser im Sub-Millimeterbereich verläuft, kann damit eine Plasmaentladung erzeugt werden.

Betrieben werden kann die MHCD sowohl mit Gleichstrom (DC-MHCD)^{27,78–86} als auch mit Wechselspannung im Radiofrequenzbereich (RF-MHCD)^{29,87}. Werden die Elektroden mit einer zusätzlichen Beschichtung gegenüber dem Plasma isoliert, agiert diese Isolatorschicht als dielektrische Barriere (DB-MHCD).³⁰ Alternative Konfigurationen sind beispielsweise das »*half closed setup*«⁷⁷, bei der die Bohrung nicht durch die Anodenelektrode geht oder bei der die Anodenschicht wesentlich dicker als die Kathode ist (*micro thin-cathode discharge*, μ TCD)⁸⁸.

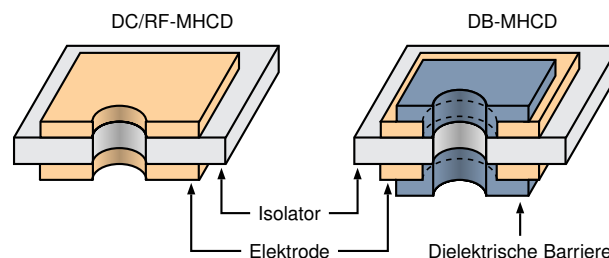


Abbildung 4.1: Aufbau der Schichtstruktur von DC/RF- und DB-MHCDs.

Am häufigsten werden MHCD-Entladungen in einer Edelgasatmosphäre mit Helium^{81–85} oder Argon^{78,80,81,87} betrieben, in der Literatur wird aber auch die Verwendung von Neon⁸⁷, Stickstoff⁸¹ oder mit Wasserdampf angereicherte Luft oder Helium⁸⁶ beschrieben. Dabei wird ein großer Druckbereich abgedeckt, neben reinen Niederdruckentladungen (<0,4 bar)^{77,80} wird auch über Entladungen im Druckbereich zwischen Nieder- bis Atmosphärendruck^{85,87} sowie reine Atmosphärendruckentladungen berichtet^{29,78}.

4.1 MHCDs im Kontext der instrumentellen analytischen Chemie

Der Einsatz von MHCDs in der analytischen Chemie als Anregungs- oder Ionisationsquelle ist mehrfach beschrieben worden. Nachfolgend werden einige Ergebnisse kurz zusammenfasst, bei denen MHCDs bei Atmosphärendruck verwendet wurden.

Miclea *et al.* nutzen eine He-DC-MHCD als Ionisationsquelle eines Quadrupol-Massenspektrometers und untersuchten verschiedene halogenierte Kohlenwasserstoffe (HKW). Die Probenaufnahme erfolgte bei den gasförmigen Fluorchlorkohlenwasserstoffen Freon CCl_2F_2 und CHClF_2 über eine Gasmischung, bei leichtflüchtigen HKWs (z. B. Chloroform CHCl_3) über eine Permeationsquelle oder mittels GC-Kopplung, z. B. für Fluorbenzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ oder 1-Brombutan $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$. Bei der Gasmischung wurden Detektionslimits (*Limit of Detection*, LOD) von 5 $\text{ppb}_{\text{v/v}}$ für CCl_2F_2 und 8 $\text{ppb}_{\text{v/v}}$ für CHClF_2 berichtet (entspricht 20 pg s^{-1} und 32 pg s^{-1}), bei der Permeationsquelle ein LOD von 5 pg s^{-1} für Cl-Ionen. Bei Kopplung mit einem GC wurden LODs von 300 pg s^{-1} , 40 pg s^{-1} , 150 pg s^{-1} und 40 pg s^{-1} für F^+ , Cl^+ , Br^+ und I^+ erreicht.⁸⁹ In einer weiterführenden Arbeit setzen Miclea *et al.* die He-DC-MHCD auch als Anregungsquelle für OES ein. Für CCl_2F_2 wird ein LOD von 20 $\text{ppb}_{\text{v/v}}$ berichtet sowie für Fe beim Nachweis der metallorganischen Verbindung Ferrocene $(\text{CH}_2)_5\text{Fe}(\text{CH}_2)_5$ mittels OES oder MS ein LOD von 500 $\text{ppb}_{\text{v/v}}$.²⁷

Ähnliche Nachweisgrenzen mittels OES bei vergleichbarem Signal/Rausch-Verhältnis wurden für Freon bei der He-RF-MHCD (LOD von 15 $\text{ppb}_{\text{v/v}}$)²⁹ und He-DB-MHCD (LOD von 27 $\text{ppb}_{\text{v/v}}$)³⁰ berichtet. Vorteil der RF-MHCD gegenüber der DC-MHCD ist die um Faktor 6,5 höhere Lebenszeit der MHCD-Struktur, da Sputtereffekte der Kathode, die zu einer reduzierten Lebenszeit der Struktur führen, reduziert werden.²⁹ Bei der DB-MHCD werden Sputtereffekte und die dadurch bedingte Änderung der Plasmazusammensetzung sowie ein direkter Kontakt des Analyten mit möglichen Veränderungen des Analyten durch das zusätzliche Dielektrikum inhärent unterbunden. Ein weiterer Vorteil der RF- und DB-MHCD-Struktur gegenüber der DC-MHCD ist der

einfachere und kostengünstigere Herstellungsprozess durch die Verwendung eines Glassubstrats mit Dünnschicht-Kupferelektroden statt der bei Miclea *et al.*²⁷ verwendeten Dickschicht-Platin-Elektroden auf Keramiksubstrat.

Symonds *et al.* koppelten eine He-DC-MHCD mit einem MS und konnten hier u. a. verschiedene Pharmazeutika wie Ibuprofen und Acetylsalicylsäure (nichtsteroidale Antirheumatika), Loratadin (Antihistaminika) sowie Kokain (Betäubungsmittel) nachweisen, wobei die MHCD gleichzeitig als Desorptions- und Ionisierungsquelle der festen Proben agierte.⁸² Eine Ar-DC-MHCD in Kombination mit OES nutzen Fujiyama-Novak *et al.* für den Nachweis von Sprengstoffen und erreichten LODs von 9,5 ppb für Dinitrotoluol (DNT als Surrogat für TNT) und 2,3 ppb_{v/v} für Triacetotriperoxid (TATP); mögliche Einsatzszenarien für dieses System sehen die Autoren in Drohnen zur Luftüberwachung.⁷⁹ Bernier *et al.* untersuchten eine DC-MHCD mit Ar, He und N₂ als Ionisierungsquelle für MS zum Nachweis von flüchtigen Kohlenwasserstoffen (Methanol, Ethanol, Isopropanol und Aceton). Eingesetzt werden soll das System in der Luft/Wasser-Überwachung auf der Internationalen Raumstation ISS. Im Vergleich zu einer kommerziellen DART-Plasmaionenquelle (*Direct Analysis in Real-Time*) bei Atmosphärendruck produziert die DC-MHCD vergleichbare Populationen von Reaktantionen und relative Verteilung der Analytionen, wobei bei Verwendung von Helium die höchste Sensitivität erreicht wird.⁸¹

Zielsetzung der Untersuchung

Für den Einsatz von MHCDs in der instrumentellen analytischen Chemie als Anregungs- und Ionisierungsquelle ist die Kenntnis der Plasmaparameter Gastemperatur T_g , Elektronendichte n_e , Anregungsverteilung des Plasmagases und Besetzung von metastabilen Zuständen relevant, um optimale Eigenschaften für die spezifische Anwendung einzustellen. Hohe Gastemperaturen unterstützen die Evaporation und Dissoziation des Analyten, hohe Elektronendichten sind verantwortlich für einen hohen Anregungs- und Ionisierungsgrad.⁸⁹

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden vier MHCD-Strukturen mit den in Abbildung 4.1 dargestellten Konfigurationen emissionspektroskopisch untersucht, jeweils eine DC- und RF-Struktur sowie zwei DB-Strukturen mit unterschiedlichen Lochdurchmessern und Helium als Plasmagas. Die verwendeten Strukturen sind äquivalent mit denen von Miclea *et al.* und Meyer *et al.*, deren Einsatz in der instrumentellen analytischen Chemie bereits gezeigt wurde.^{27,29-31} Die Charakterisierung der untersuchten MHCDs

erfolgte unter Variation der angelegten Hochspannung und des He-Gasflusses über die Bestimmung der OH- und N_2^+ -Rotationstemperatur, die einen Rückschluss auf die Gastemperatur ermöglichten, der Elektronendichte sowie eine Betrachtung der He-Linienverhältnisse als Hinweis auf den Anregungszustand und Besetzung von metastabilen Zuständen.

4.2 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau für die MHCD-Messungen ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. Die MHCD-Strukturen wurden in eine PMMA-Halterung zwischen zwei PDMS-Ringscheiben montiert, wobei die vordere Seite mit einem Quarzglasfenster abgedeckt ist und an der hinteren Seite der Gasanschluss erfolgte. Betrieben wurden die MHCDs mit Helium (Reinheit 5.0) als Plasmagas, für die Einstellung des Gasflusses (Massenfluss) wurde ein Massflow Controller (Analyt-MTC) eingesetzt.

Als DC-MHCD wurde eine Struktur mit einem 250 μm dicken keramischen Isolator (Al_2O_3), 20 μm Platinelektroden und einem Lochdurchmesser von 200 μm verwendet.²⁷ Die RF-MHCD-Struktur besteht aus einem 150 μm dicken Glasisolator (Deckglas D263M, Menzel Gläser, Deutschland) mit 5 μm Kupferelektroden und einem Lochdurchmesser von 200 μm .²⁹ Die Elektroden der DB-MHCD bestehen aus 2 μm dicken Kupferschichten, getrennt durch eine 300 μm dicke Glasschicht (AF45, Schott AG, Deutschland). Die Kupferelektroden wurden mit einer 20 μm dicken Glasschicht als dielektrische Barriere überzogen.³⁰ Untersucht wurden zwei Strukturen mit 100 μm und 250 μm Lochdurchmesser.

Ein kommerziell erhältlicher Hochspannungsgenerator (Knürr-Heinzinger PNC 1500-40 ump) mit einem Lastwiderstand von $R_L = 100 \text{ k}\Omega$ wurde für die Erzeugung und Aufrechterhaltung eines stabilen DC-MHCD Plasmas verwendet. Der RF-Generator für die RF-MHCD wurde am ISAS entwickelt und erzeugt eine Sinushochspannung, die auf die Resonanzfrequenz der MHCD-Struktur abgestimmt ist ($\sim 8,9 \text{ MHz}$).⁹⁰ Für den Betrieb des Generators wird eine Eingangsgleichspannung von nur 3 bis 7 V benötigt, woraus eine RF-Hochspannung von bis zu 900 V_{pp} generiert wird. Für die DB-MHCD wurde ein am ISAS entwickelter bipolarer Rechteckgenerator mit einer maximalen Amplitude von 3 kV_{pp} und einer festen Frequenz von 50 kHz eingesetzt, als Last wurde ein Widerstand mit $R_L = 25 \text{ k}\Omega$ verwendet.

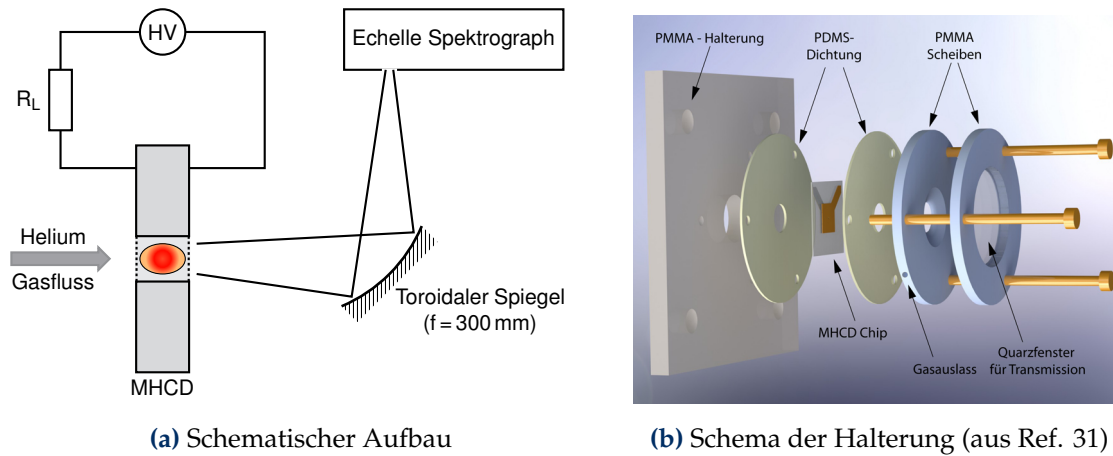


Abbildung 4.2: Experimenteller Aufbau für die Messungen der MHCD-Strukturen. Der Lastwiderstand R_L wurde nur bei den DC- und DB-MHCD-Messungen verwendet.

Alle Emissionsspektren wurden mit dem TwinCompass Echelle-Spektrographen (technische Daten siehe Anhang A) mit einer Integrationszeit von 500 ms und Mittlung über 10 Messungen akquiriert. Für die Auswertung erfolgte eine Intensitätskalibration der Spektren gemäß den Ausführungen in Anhang A.3.1. Als Peakintensität wurde jeweils die numerisch integrierte Peakfläche verwendet.

Für alle MHCD-Strukturen wurden jeweils Messungen mit variabler Betriebsspannung und konstantem Helium-Gasfluss bzw. mit konstanter Spannung und variablen Gasfluss für beide Messbereiche des TwinCompass durchgeführt. Erfasst wurden somit je MHCD-Struktur 4 Messreihen.

4.3 Bestimmung der OH-Rotationstemperatur

Das Ultraviolett-System des OH-Radikals (Wellenlängenbereich von 280 nm bis 355 nm) wird durch den Übergang zwischen dem ersten elektronisch angeregten Zustand $A^2\Sigma^+$ und dem Grundzustand $X^2\Pi$ gebildet, im Folgenden als OH(A-X) bezeichnet. Für die Vibrationslevel $(v', v'') = (0, 0)$ zeigt das OH(A-X)-Band eine Degeneration zu höheren Wellenlängen mit den sechs Hauptzweigen R_1 , R_2 , Q_1 , Q_2 , P_1 und P_2 . Diese Zweige resultieren aus den Auswahlregeln und werden nach dem HUND'schen Kopplungsfall (b)

in Abhängigkeit der Änderung der Rotationsquantenzahl K mit $J = K + \frac{1}{2}$ und $J = K - \frac{1}{2}$ für Zweige mit Index 1 bzw. 2 wie in Gleichung (4.1) aufgeführt zugeordnet.

$$\begin{aligned}
 \text{P-Zweig:} & \quad K' - 1 \rightarrow K'' \\
 \text{Q-Zweig:} & \quad K' \rightarrow K'' \\
 \text{R-Zweig:} & \quad K' + 1 \rightarrow K''
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Liegt eine Besetzung der Rotationslevels des oberen Vibrationszustandes v' gemäß einer BOLTZMANN-Verteilung vor, lässt sich die Emissionsintensität nach Gleichung (3.7) bestimmen.

4.3.1 Wahl der Bestimmungsmethode

Für die Bestimmung der OH-Rotationstemperatur kommen, wie in Abschnitt 3.2 aufgeführt, zwei Methoden in Betracht: die BOLTZMANN-Plot-Methode gemäß Gleichung (3.9) sowie die Methode mittels Verhältnis von Liniengruppen, im Folgenden als LGR-Methode (*line group ratio*) bezeichnet. Dabei ermöglicht die spektrale Auflösung des TwinCompass Echelle-Spektrographen (Anhang A.1.1) für die BOLTZMANN-Plot-Methode nur die Nutzung der in Tabelle 4.1 aufgeführten 4 Emissionslinien, die vollständig aufgelöst sind und nicht mit anderen Linien interferieren. Zunächst wird eine Beschreibung der LGR-Methode gegeben und ein Vergleich mit der BOLTZMANN-Plot-Methode durchgeführt, um eine Entscheidung für die verwendete Methode zur Bestimmung der OH-Rotationstemperatur zu treffen.

Tabelle 4.1: Wellenlängen $\lambda_{K'K''}$, oberes Energielevel $E_{K'}$ und Übergangswahrscheinlichkeit $A_{K'K''}$ der mit dem TwinCompass vollständig auflösbaren OH(A-X)-Übergänge. Das Design kennzeichnet den Branch und die Quantenzahl K' , die $A_{K'K''}$ sind normalisiert auf $P_1(K'' = 1) = 1000$; Werte entnommen aus Dieke und Crosswhite⁶⁷ sowie Chidsey und Crosley⁹¹.

$\lambda_{K'K''}/\text{nm}$	Design	$E_{K'}/\text{eV}$	$A_{K'K''}$
310,1229	P ₁ (4)	4,064 14	501
310,6542	P ₁ (5)	4,085 07	481
308,7338	Q ₁ (6)	4,110 09	736
309,4618	Q ₂ (7)	4,139 00	735

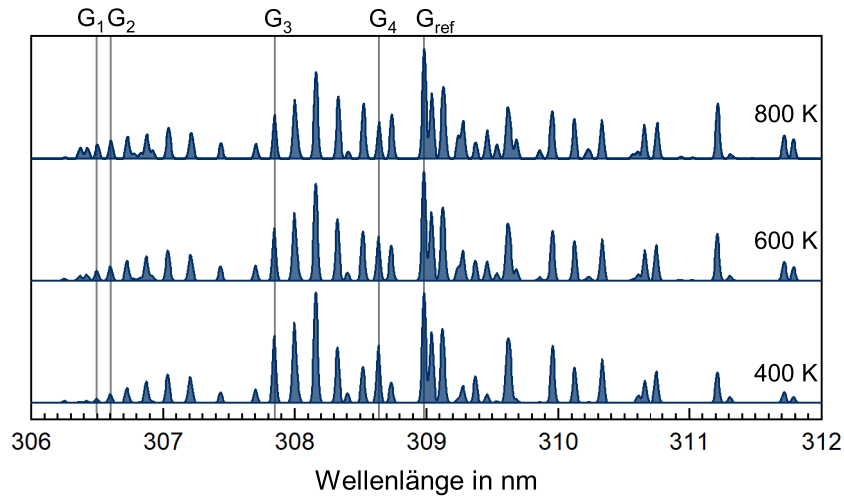


Abbildung 4.3: Simulierte Emissionsspektren des OH(A-X)-Systems für Rotations-temperaturen zwischen 400 K und 800 K und einer Instrumentenverbreiterung von $\delta\lambda_I = 0,03$ nm.

Simulation der OH-Spektren für LGR-Methode

Die Berechnung der synthetischen OH(A-X)-Rotationspektren erfolgte mittels LifBase⁹², Version 2.1.1. Als Simulationsparameter wurde eine Instrumentenbreite von 0,03 nm mit einem Gaußprofil sowie ein Wellenlängenbereich von 306 nm bis 312 nm, in Übereinstimmung mit den technischen Daten des TwinCompass, verwendet. Die Spektren wurden in 50 K-Schritten in einem Temperaturbereich von 300 K bis 900 K simuliert (thermalisierte Rotationspektren), wobei diese auf die maximale Intensität der Liniengruppe bei 309,0 nm normiert wurden. Für die betrachteten Liniengruppen wurde die Peakfläche über numerische Integration ermittelt.

Betrachtete Liniengruppen für LGR-Methode

Ein Vergleich der synthetischen Spektren und deren Änderung in Abhängigkeit der Temperatur, siehe Abbildung 4.3, lässt zunächst 5 Gruppen von Linien identifizieren, die sich im erwarteten Temperaturbereich eignen würden (siehe Tabelle 4.2):

- ▶ Gruppe G_1 bei 306,5 nm besteht aus 3 Linien, ist von den umgebenden Liniengruppen ausreichend isoliert und die Intensität steigt mit zunehmender Rotations-temperaturen. Nachteil dieser Liniengruppe ist die geringe Intensität.

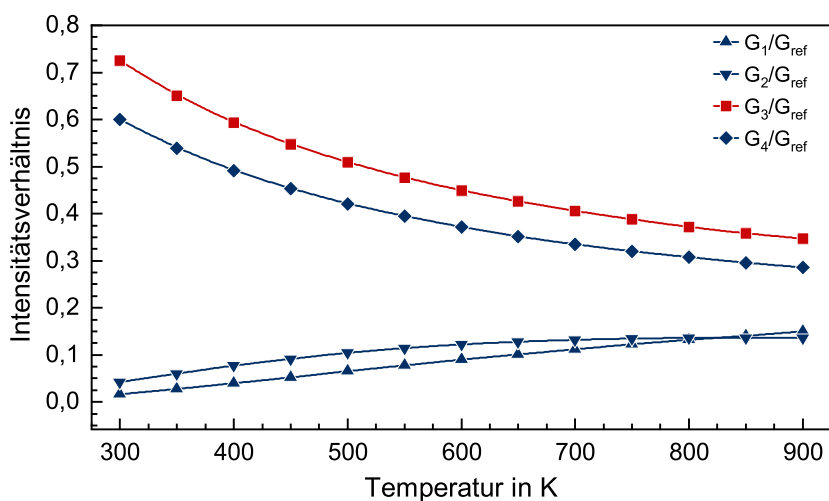


Abbildung 4.4: Verlauf des Intensitätsverhältnisses der Liniengruppen G_1 bis G_4 zur Liniengruppe G_{ref} in Abhängigkeit der Rotationstemperatur.

- ▶ Gruppe G_2 bei 306,6 nm besteht aus 2 Linien und ist in dem untersuchten Temperaturbereich vollständig von den daneben liegenden Gruppen isoliert. Wie G_1 steigt die Intensität mit zunehmender Temperatur und weist eine geringfügig höhere Intensität als G_1 auf.
- ▶ Gruppe G_3 bei 307,8 nm besteht aus 4 Linien, ist vollständig von den umliegenden Liniengruppen isoliert. Diese Liniengruppe ist für große Temperaturbereiche nicht geeignet, da sie bei 2000 K ein Minimum aufweist.⁷¹ Im untersuchten Temperaturbereich zeigt sie jedoch mit steigender Temperatur einen monoton fallenden Verlauf bei wesentlich höherer Intensität als die Gruppen G_1 und G_2 .
- ▶ Gruppe G_4 bei 308,6 nm setzt sich aus 2 Linien zusammen und zeigt im untersuchten Temperaturbereich einen ähnlichen Verlauf wie G_3 . Die Gruppe sollte jedoch nicht verwendet werden, da die beiden Linien eine entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit aufweisen.⁷¹
- ▶ Gruppe G_{ref} bei 309,0 nm setzt sich aus 6 Linien zusammen, die von der nachfolgenden Gruppe nicht vollständig getrennt ist. Jedoch ist diese Gruppe ab einer Rotationstemperatur von etwa 400 K die intensivste Liniengruppe und wurde auch in de Izarra⁷² als Referenzgruppe verwendet.

Aus dem Verhältnis der Peakflächen der Liniengruppen G_1 bis G_4 zur Liniengruppe G_{ref} , siehe Abbildung 4.4, stellt sich das Verhältnis G_2/G_{ref} als ungeeignet dar, weil es sich

Tabelle 4.2: Ausgewählte Liniengruppen für die LGR-Methode. Das Design kennzeichnet den Branch und die Quantenzahl K' , I bezeichnet die Intensität bei 3000 K sowie E_k und E_i das obere und untere Energielevel des Übergangs; aus Dieke und Crosswhite⁶⁷.

	λ / nm	$I_{T=3000\text{K}}/\text{a.u.}$	Design	E_k/eV	E_i/eV
Gruppe G_1	306,4950	397	$R_1(6)$	4,1392	0,0952
	306,5095	310	$R_1(12)$	4,3967	0,3529
	306,5095	83	$R_{21}(6)$	4,1390	0,0952
Gruppe G_2	306,5976	363	$R_1(5)$	4,1101	0,0674
	306,6114	100	$R_{21}(5)$	4,1099	0,0674
Gruppe G_3	307,8071	125	$R_2(17)$	4,7119	0,6851
	307,8373	102	$R_1(18)$	4,7855	0,7591
	307,8440	239	$Q_1(1)$	4,0263	0,0000
	307,8468	166	$Q_{21}(1)$	4,0263	0,0000
Gruppe G_4	308,6390	335	$P_1(2)$	4,0263	0,0104
	308,6226	66	$R_1(20)$	4,9410	0,9248
Gruppe G_{ref}	308,9734	995	$Q_1(7)$	4,1392	0,1276
	308,9861	293	$Q_2(2)$	4,0347	0,0232
	308,9861	439	$Q_2(3)$	4,0473	0,0358
	308,9861	95	$Q_{12}(2)$	4,0348	0,0232
	308,9861	100	$Q_{12}(3)$	4,0474	0,0358
	308,9861	62	$Q_{21}(7)$	4,1390	0,1276

im oberen Temperaturbereich einem konstanten Verhältnis annähert. Die Verhältnisse G_3/G_{ref} und G_4/G_{ref} weisen einen ähnlichen Verlauf auf, jedoch wird aufgrund der obigen Anmerkung zur Liniengruppe G_4 diese im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

Vergleich LGR- und BOLTZMANN-Plot-Methode

Werden die über die Verhältnisse G_1/G_{ref} und G_3/G_{ref} erhaltenen Temperaturen verglichen und wird zusätzlich die BOLTZMANN-Plot-Methode mit einbezogen, so erhält man mit dem Verhältnis G_1/G_{ref} immer die höchste Temperatur und mit der BOLTZMANN-Plot-Methode die niedrigste. Dies ist exemplarisch in Abbildung 4.5 für eine RF-MHCD bei variablem Heliumgasfluß dargestellt. Dabei zeigen die BOLTZMANN-Plot- und die LGR-Methode mit G_3/G_{ref} die beste Übereinstimmung im Linienverlauf.

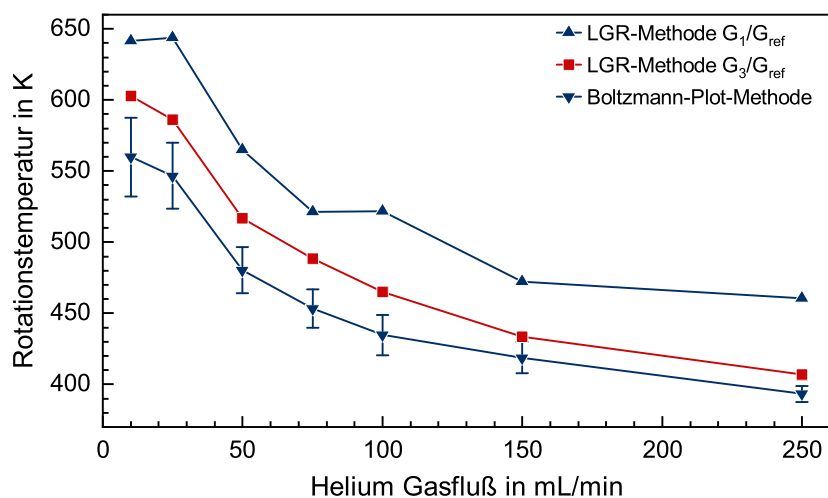


Abbildung 4.5: Vergleich der ermittelten OH(A-X)-Rotationstemperatur über die LGR-Methode mittels der Verhältnisse G_1/G_{ref} und G_3/G_{ref} sowie über die Boltzmann-Plot-Methode für eine RF-MHCD bei variablem Heliumfluss ($U_{pp} = 524 \text{ V}$, $f = 8,8919 \text{ MHz}$).

Die Peakintensität der Gruppe G_3 liegt bezogen auf die Gruppe G_1 im Temperaturbereich bis 800 K um mindestens einen Faktor 6 höher. Hierdurch lässt sich die numerische Integration der Peakfläche G_3 mit einem kleineren Fehler durchführen. Hieraus folgt, dass für die Bestimmung der OH-Rotationstemperatur über die LGR-Methode im vorliegenden Temperaturbereich das Verhältnis G_3/G_{ref} am besten geeignet ist. Da im vorliegenden Fall für die BOLTZMANN-Plot-Methode nur 4 Emissionslinien verwendet werden können, wird erwartet, dass die LGR-Methode mit G_3/G_{ref} eine bessere Abschätzung der Temperatur ermöglicht, weil hier eine höhere Anzahl an Emissionslinien (10 Linien, siehe Tabelle 4.2) in die Temperaturbestimmung einfließen. Daher wird sie im Folgenden verwendet. Die Differenz zwischen BOLTZMANN-Plot- und LGR-Methode liegt höchstens bei 50 K.

4.3.2 Messungen an DC-, RF- und DB-MHCD Strukturen

Zur Ermittlung der OH-Rotationstemperatur aus den gemessenen Emissionsspektren von DC-, RF- und DB-MHCDs nach der LGR-Methode wurde jeweils das Verhältnis der numerisch integrierten Peakflächen G_3 und G_{ref} bestimmt. Mittels linearer Interpolation lässt sich anschließend über Vergleich mit den synthetischen Peakflächenverhältnissen die OH-Rotationstemperatur bestimmen. Aus dem Hintergrundrauschen der gemessenen Spektren lässt sich abschätzen, dass der Fehler der numerischen Peakflächen-

bestimmung kleiner 2% ist. Dies führt zu einem Fehler von kleiner $\pm 15\text{K}$ für die Abschätzung der Rotationstemperatur, hervorgerufen durch die Unsicherheit in der Peakflächenbestimmung.

Variation der Betriebsspannung

Abbildung 4.6 zeigt den Zusammenhang zwischen OH-Rotationstemperatur und angelegter Hochspannung. Für alle MHCD-Typen steigt die OH-Rotationstemperatur linear mit der angelegten Hochspannung. Die Steigung ist für die RF-MHCD mit $(79 \pm 2)\text{K}$ pro 100 V doppelt so hoch wie für die DC-MHCD mit $(41 \pm 6)\text{K}$ pro 100 V. Für die beiden untersuchten DB-MHCD Strukturen mit Lochdurchmessern von $250\ \mu\text{m}$ und $100\ \mu\text{m}$ ist die Steigung mit $(8,0 \pm 0,7)$ und $(7,1 \pm 2,4)\text{K}$ pro 100 V identisch innerhalb der Fehlergrenzen, jedoch mit einem etwa 50 K höherem Offset für die DB-MHCD mit kleinerem Lochdurchmesser.

Zu beachten ist, dass die Steigung für die DB-MHCDs im Vergleich zur RF-MHCD um eine Größenordnung niedriger ausfällt und bei der DC-MHCD etwa um Faktor 2 geringer ist als bei der RF-MHCD. Dies zeigt, dass für die DB-MHCD die angelegte

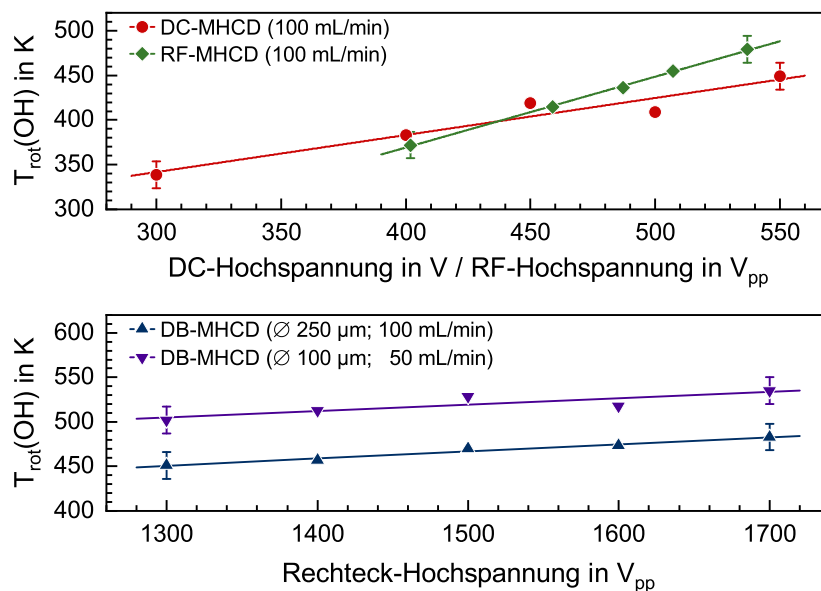


Abbildung 4.6: Abhängigkeit der OH-Rotationstemperatur von der angelegten Hochspannung für DC-, RF- und DB-MHCD bei konstant gehaltenem Helium-Gasfluss. Weitere Parameter: $I_{\text{DC}} = 1 \dots 3,4\text{ mA}$, $f_{\text{RF}} = 8,89\text{ MHz}$ und $f_{\text{DB}} = 50\text{ kHz}$.

Spannung nur einen kleinen Einfluss auf die OH-Rotationstemperatur ausübt, während bei der RF-MHCD und DC-MHCD eine Anpassung der OH-Rotationstemperatur über die Betriebsspannung erfolgen kann.

Messung bei konstanter Spannung und variablen Gasfluss

Die Abhängigkeit der OH-Rotationstemperatur vom He-Gasfluss, Abbildung 4.7, folgt für DC- und RF-MHCD dem selben Verlauf, wobei die Temperatur für die RF-MHCD etwa 100 K höher liegt. Da der Effektivwert der RF-MHCD Spannung ($U_{RF} = 524 V_{pp} \Rightarrow U_{RF}^{eff} = 371 V$) ungefähr der DC-MHCD Spannung ($U_{DC} = 400 V$) entspricht, kann diese höhere Temperatur aus der Elektronenheizung des RF-Plasmas durch die sich im elektrischen Wechselfeld bewegenden Elektronen resultieren.⁹³ Sowohl für die DC- als auch die RF-MHCD ist zu beobachten, dass die Temperatur mit zunehmendem Gasfluss sinkt – für beide MHCD-Typen reduziert sich die Temperatur um etwa 150 K bei einer Erhöhung des Gasflusses von 10 ml min^{-1} auf 250 ml min^{-1} . Ursächlich hierfür ist die vermehrte Kühlung der Entladung durch den erhöhten (kalten) Gasfluss.

Im Gegensatz hierzu zeigt die DB-MHCD ein anderes Verhalten. Für Gasflüsse unterhalb 25 ml min^{-1} steigt die OH-Rotationstemperatur zunächst an und erreicht ihren maximalen Wert. Anschließend sinkt die Temperatur mit zunehmenden Gasfluss, jedoch

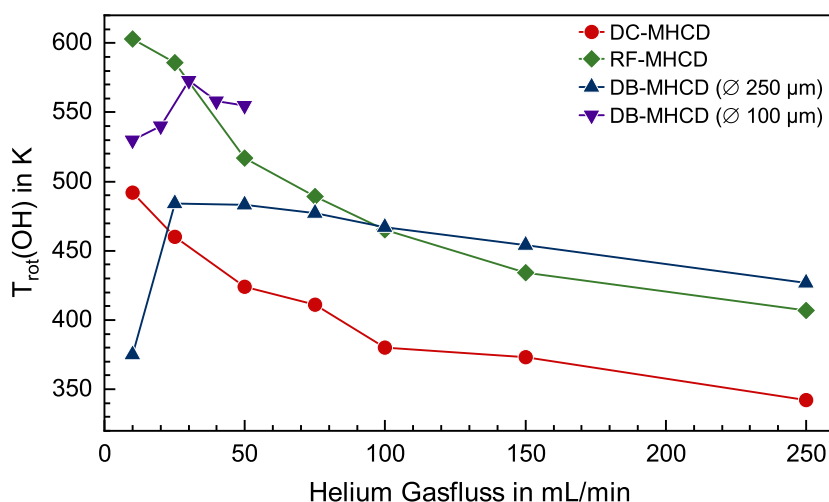


Abbildung 4.7: Die OH-Rotationstemperatur als Funktion vom Helium Gasfluss und Typ der MHCD. Weitere Parameter: $U_{DC} = 400 V$, $I_{DC} = 2 \text{ mA}$, $U_{RF} = 530 V_{pp}$, $f_{RF} = 8,89 \text{ MHz}$, $U_{DB}^{250 \mu\text{m}} = 1,5 \text{ kV}$, $U_{DB}^{100 \mu\text{m}} = 1,7 \text{ kV}$ und $f_{DB} = 50 \text{ kHz}$.

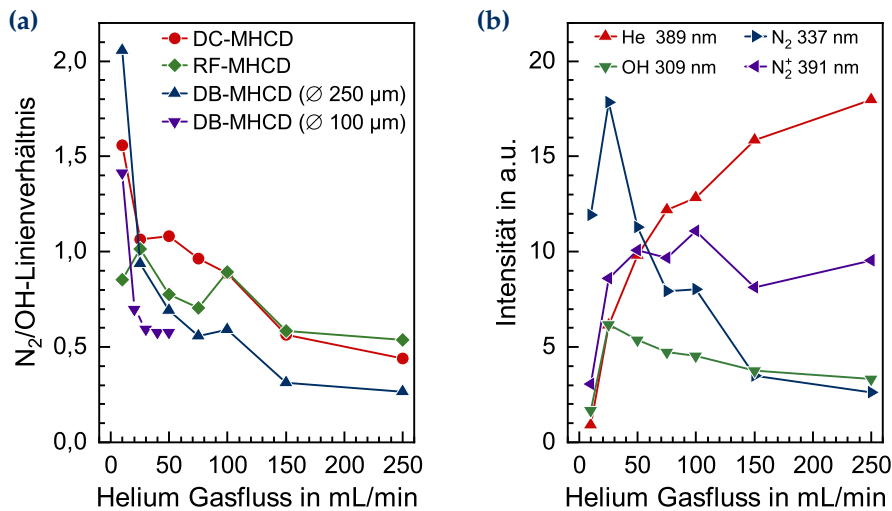


Abbildung 4.8: (a) Linienverhältnis zwischen dem N_2 Bandkopf bei 337 nm ($2nd\ positive\ system, B^3\Pi_g^+ \leftarrow C^3\Pi_u^+$) und der OH-Liniengruppe bei 309 nm und (b) Linienintensitäten bei der DB-MHCD mit 250 µm Lochdurchmesser in Abhängigkeit vom He-Gasfluss. Weitere Parameter wie in Abbildung 4.7.

im Vergleich zur DC- bzw. RF-MHCD mit einer geringeren Rate. Der erste Anstieg korreliert mit einem starken Abfall um etwa Faktor 2 im Linienverhältnis zwischen dem $N_2\ second\ positive\ system$ ($B^3\Pi_g^+ \leftarrow C^3\Pi_u^+$) bei 337,1 nm und der OH(A-X)-Liniengruppe bei 309,0 nm, vgl. Abbildung 4.8a.

Der in Abbildung 4.8a erkennbare starke Abfall des N_2/OH -Linienverhältnisses bei der DB-MHCD kann durch zwei verschiedene Betriebsmodi der DB-MHCD hervorgerufen werden – einem N_2 -Modus für niedrige Gasflüsse und einem He-Modus für höhere Gasflüsse. In Abbildung 4.8b und Abbildung 4.9 ist deutlich zu erkennen, dass bei kleinen Gasflüssen die N_2 -Emission dominiert, wohingegen ab 50 ml min^{-1} die He-Linie dominiert. Nicht geklärt werden konnte die Frage, warum die DB-MHCD diese beiden Modi aufweist und welche Mechanismen hierfür verantwortlich sind.

Aus Abbildung 4.9 ist zusätzlich ersichtlich, dass die N_2^+ -Linie nicht im gleichen Maße abnimmt wie die N_2 -Emission. Betrachtet man direkt die Emissionsintensität ohne Normierung, so zeigt sich, dass die N_2^+ -Emission für Gasflüsse zwischen $25\text{ und }250\text{ ml min}^{-1}$ praktisch konstant bleibt, während die He-Emission ansteigt und die N_2 -Emission deutlich sinkt, siehe Abbildung 4.8b. Dies ist plausibel, wenn die plasmachemischen Reaktionen betrachtet werden, die zur Bildung von N_2^+ und im weiteren Verlauf von OH führen.

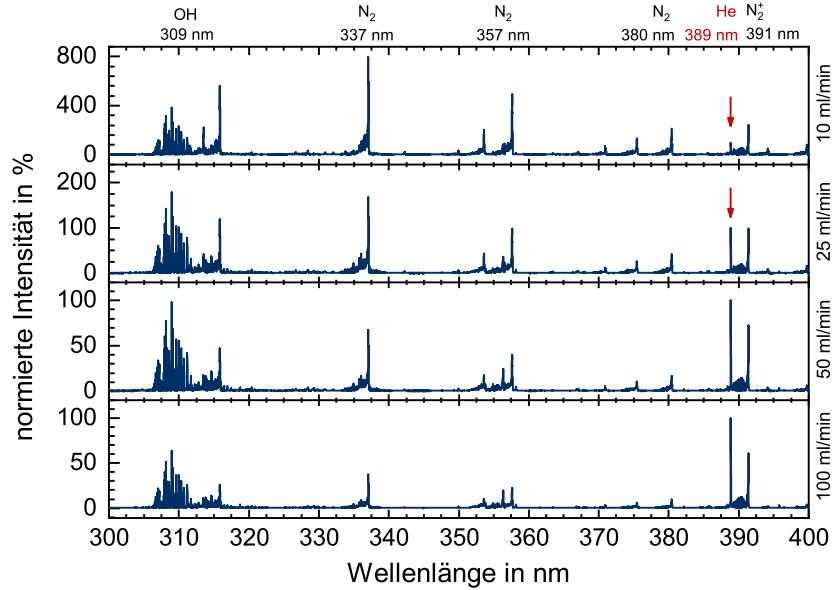
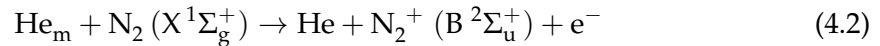
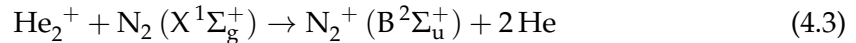


Abbildung 4.9: Einfluss des Helium-Gasflusses auf das UV-VIS-Spektrum der DB-MHCD mit dem Übergang vom N₂-Modus auf den He-Modus bei Erhöhung des Gasflusses. Die Normierung erfolgte auf die Intensität der He 389 nm-Linie. Weitere Parameter: 250 µm Lochdurchmesser, $U_{DB} = 1,5$ kV und $f_{DB} = 50$ kHz.

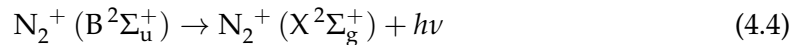
Für dielektrisch behinderte Entladung in Helium ist allgemeiner Konsens, dass ein dominierender Erzeugungsprozess für N₂⁺-Ionen die Penning-Ionisierung von N₂ durch He-Metastabile (He_m in den Zuständen 2¹S und 2³S) gemäß



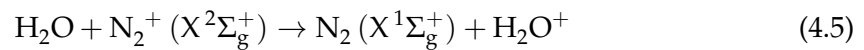
darstellt. Ladungstransfer bei Kollision mit He₂⁺-Dimeren im Grundzustand gemäß



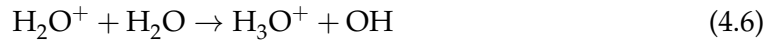
stellt einen weiteren möglichen Erzeugungsprozess dar, wobei es für dielektrisch behinderten Entladungen keinen Konsens gibt, ob dieser Prozess überhaupt existiert. Die derart gebildeten angeregten N₂⁺-Ionmoleküle (*first negative system*, $X^1\Sigma_g^+ \leftarrow B^2\Sigma_u^+$) relaxieren in den Grundzustand mittels Photonemission:



Im weiteren Verlauf kann N₂⁺ (X²Σ_g⁺) effektiv H₂O mittels Ladungstransfer gemäß der Reaktion



ionisieren.⁹⁴⁻⁹⁷ Eine Ionisierung von H_2O mittels angeregtem N_2 ist nicht möglich, da die Anregungszustände von N_2 unterhalb der Ionisierungsgrenze von H_2O liegen, eine direkte Ionisation von H_2O über He_m ist aufgrund des größeren Energieunterschiedes unwahrscheinlich. Die Bildung von OH im Grund- oder angeregtem Zustand ist anschließend über den Stoß mit neutralem Wasser möglich



wobei die Ratenkoeffizienten für die Reaktionen (4.5) und (4.6) mit $k \simeq 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 300 K vergleichbar sind.⁹⁸ Reaktion (4.6) ist mit $\Delta H = -12 \text{ kcal mol}^{-1}$ ein exothermer Prozess³⁹ und trägt zur Heizung der Entladung bei, wodurch die geringe OH-Rotationstemperatur im N_2 -Mode zu erklären ist. Ein anderer Produktionsmechanismus von OH ist die dissoziative Rekombination beim Stoß von H_2O^+ oder H_3O^+ mit Elektronen gemäß



und ist somit abhängig von der Elektronendichte. Dabei ist für die dissoziative Rekombination von H_3O^+ die Bildung von angeregtem OH um Faktor 2 effektiver als bei H_2O^+ .⁹⁹

Aus der annähernd konstanten N_2^+ -Intensität kann geschlossen werden, dass bei der DB-MHCD im He-Modus eine konstante Ionisierungsrate von H_2O und Bildung von H_3O^+ vorliegt. Diese beiden Ionen sind wichtige Protonenquellen für den Einsatz als weiche Ionisationsquelle, vgl. Abschnitt 4.6. Der scheinbare Widerspruch im OH-Linienverlauf, das dieser trotz gleicher Reaktionsraten sinkt, ist durch die Kühlung bei höherem Gasfluss begründbar. Die betrachtete OH-Emission bei 309 nm setzt sich aus mehreren Übergängen zusammen (vgl. Tabelle 4.2), wobei bei niedrigerer Temperatur die höheren Anregungszustände weniger besetzt sind und auch bei gleicher OH-Teilchendichte zu einer Reduktion der Emissionsintensität dieser Liniengruppe führt.

4.4 Bestimmung der N_2^+ -Rotationstemperatur

Für die Bestimmung der OH-Rotationstemperatur musste, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, die LGR-Methode verwendet werden, da die spektroskopische Auflösung des verwendeten Echelle-Spektrographen nicht für eine Anwendung der BOLTZMANN-Plot-Methode ausreichte. Wesentlich geringere Anforderungen bezüglich der Auflösung

für die Abschätzung der Rotationstemperatur mittels BOLTZMANN-Plot stellt die Emission des N_2^+ -Ions, genauer gesagt des ersten negativen Systems (FNS, *first negative system*) mit dem Übergang vom elektronisch angeregtem Zustand $B^2\Sigma_u^+$ auf den Grundzustand $X^2\Sigma_g^+$, dar.

4.4.1 Beschreibung der Methodik

Aufgrund des $^2\Sigma \leftrightarrow ^2\Sigma$ -Übergangs existieren nur die beiden Zweige P ($\Delta K = -1$) und R ($\Delta K = 1$), vgl. Gleichung (4.1). Der Bandkopf des Vibrationszustandes $(v', v'') = (0, 0)$ liegt bei 391,4 nm. Für die Intensität des P-Zweiges (I_P) und R-Zweiges (I_R) gilt

$$I_P \propto K'' \exp \left\{ -\frac{hcB}{k_B T_{\text{rot}}} K'' (K'' - 1) \right\} \quad (4.9)$$

$$I_R \propto (K'' + 1) \exp \left\{ -\frac{hcB}{k_B T_{\text{rot}}} (K'' + 1) (K'' + 2) \right\} \quad (4.10)$$

mit der Rotationskonstanten B und $Bhc/k_B = 2,983 \text{ K}$.¹⁰⁰ Aufgrund des Abstandes zwischen den Rotationslinien ($\sim 0,1 \text{ nm}$) eignet sich insbesondere der R-Zweig für die Auswertung. Allerdings gibt es eine Überlappung der Linie K'' des R-Zweiges mit der Linie $K'' + 27$ des P-Zweiges.¹⁰¹ In dem erwarteten Temperaturbereich der MHCD ist die Population der hohen Rotationszustände jedoch sehr gering, so dass dies vernachlässigt werden kann.

Linearisierung von Gleichung (4.10) und Berücksichtigung der Intensitätsmodulation α führt zu

$$\log \left(\frac{\alpha I}{K'' + 1} \right) = C - \frac{1,296 \text{ K}}{T_{\text{rot}}} (K'' + 1) (K'' + 2) \quad (4.11)$$

mit $\alpha = 1$ für gerade und $\alpha = 2$ für ungerade K'' . Wird $\log(\alpha I / (K'' + 1))$ gegen $(K'' + 1)(K'' + 2)$ aufgetragen, lässt sich anschließend aus der Steigung die Rotationstemperatur bestimmen.¹⁰¹

Abbildung 4.10 zeigt beispielhaft das N_2^+ -Spektrum mit der Kennzeichnung der berücksichtigten Emissionslinien des R-Zweiges, aufgenommen an der RF-MHCD. Für die Bestimmung der N_2^+ -Rotationstemperatur der drei verschiedenen MHCD-Typen wurden in der Regel 13 bis 14 Rotationslinien im Bereich $K'' = 3 \dots 16$ verwendet, in einzelnen Betriebsparameterkonstellationen konnten jedoch nur 11 Linien berücksichtigt werden. Die entsprechenden Linienpositionen sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

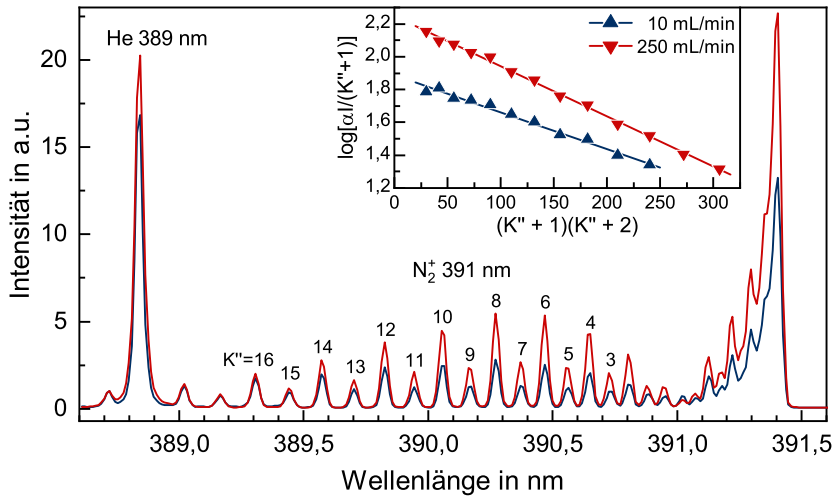


Abbildung 4.10: Spektren der RF-MHCD im Bereich des N_2^+ -Bands bei 391 nm für zwei Helium-Gasflüsse. Gekennzeichnet sind die berücksichtigten Emissionslinien des N_2^+ R-Zweiges, das Inset zeigt den korrespondierenden BOLTZMANN-Plot. Weitere Parameter: $U_{RF} = 530 V_{pp}$, $f_{RF} = 8,89 MHz$.

Tabelle 4.3: Wellenlängen des R-Zweiges für das $(0 - 0)$ -Band des ersten negativen Systems von N_2^+ für $K'' = 3 \dots 16$; Werte aus Luque und Crosley⁹².

K''	λ/nm	$(K'' + 1)(K'' + 2)$	K''	λ/nm	$(K'' + 1)(K'' + 2)$
3	390,670	20	10	389,968	132
4	390,583	30	11	389,849	156
5	390,492	42	12	389,726	182
6	390,396	56	13	389,599	210
7	390,296	72	14	389,467	240
8	390,191	90	15	389,330	272
9	390,082	110	16	389,189	306

4.4.2 Vergleich der Rotationstemperaturen von OH und N_2^+

Der Verlauf der N_2^+ -Rotationstemperatur bei Variation der Betriebsspannung bzw. des Helium-Gasflusses ist sehr ähnlich zum Verlauf der OH-Rotationstemperatur (Abbildung 4.6 bzw. 4.7) und wird daher hier nicht gesondert dargestellt. Vielmehr wird im Folgenden die Differenz

$$\Delta T_{rot} = T_{rot}(N_2^+) - T_{rot}(OH) \quad (4.12)$$

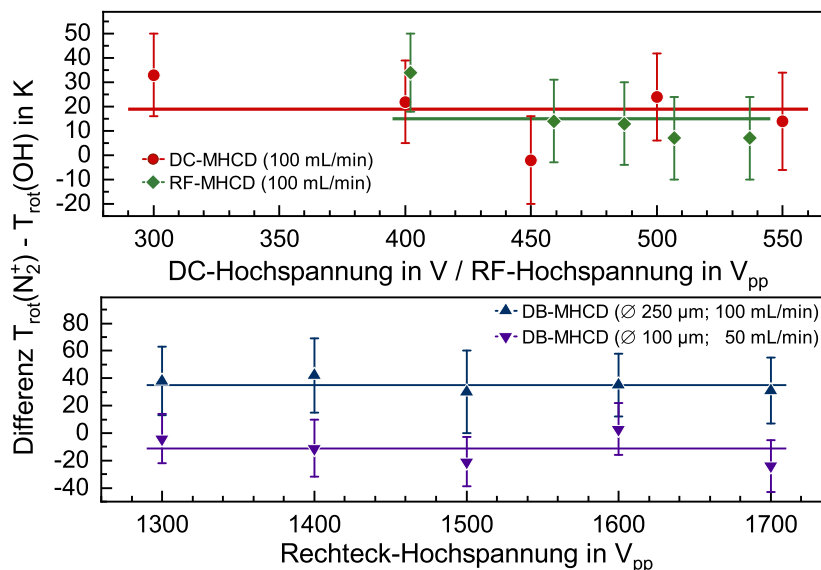


Abbildung 4.11: Differenz zwischen der N_2^+ - und OH-Rotationstemperatur in Abhängigkeit der angelegten Hochspannung für DC-, RF- und DB-MHCD bei konstantem Helium-Gasfluss. Die waagerechten Linien kennzeichnen den entsprechenden Mittelwert der Abweichung. Weitere Parameter wie in Abbildung 4.6.

der beiden Rotationstemperaturen betrachtet. Hierdurch soll überprüft werden, ob Veränderungen der Betriebsparameter zu gleichen Änderungen der beiden Rotationstemperaturen führen. Die statistischen Analysen wurden mit OriginPro 2018 durchgeführt, als Signifikanzniveau wurde $\alpha = 5\%$ verwendet.

Bei konstantem Gasfluss und variabler Betriebsspannung (siehe Abbildung 4.11) unterscheidet sich für DC- und die beiden DB-MHCDs bei Annahme eines linearen Modells die Steigung nicht signifikant von 0 ($p > 0,05$). Ein konstantes Modell ($p < 0,05$) liefert eine bessere Beschreibung im Vergleich zu einem linearen Modell. Für die RF-MHCD liefern die statistischen Tests kein eindeutiges Ergebnis. Sowohl ein lineares ($p = 0,015$) als auch ein konstantes Modell ($p = 0,039$) lassen sich nicht ausschließen. Ein Vergleich beider Modelle mit dem Akaike Informationskriterium (AIC)^a präferiert jedoch das konstante Modell (Faktor ~ 84). Ein 2-Stichproben t -Test zeigt, dass es zwischen DC- und

^a Das AIC (*Akaike Information Criterion*) ist ein statistischer Test, um eine Präferenz beim Vergleich verschiedener Modelle statistisch zu beschreiben. Neben der Anpassungsgüte zwischen den zu beschreibenden Werten und dem Modell berücksichtigt das AIC auch die Anzahl der Modellparameter durch einen Strafterm, um ein Overfitting durch komplexe Modelle entsprechend abzubilden. Aus der Testmetrik lässt sich zusätzlich ein Faktor bestimmen, um wie viel wahrscheinlicher das präferierte Modell korrekt ist.

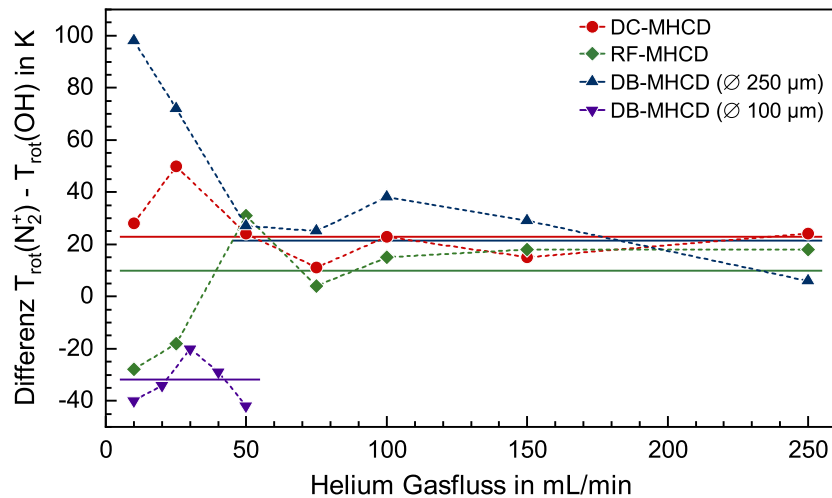


Abbildung 4.12: Differenz zwischen N_2^+ - und OH-Rotationstemperatur in Abhängigkeit vom He-Gasfluss für DC-, RF- und DB-MHCD bei konstanter Betriebsspannung. Die waagerechten Linien kennzeichnen den entsprechenden Mittelwert der Abweichung. Zur besseren Übersicht sind die Fehlerbalken nicht dargestellt. Weitere Parameter wie in Abbildung 4.7.

RF-MHCD keinen signifikanten Unterschied der Differenzmittelwerte gibt ($p = 0,285$), jedoch zwischen den DB-MHCDs und DC- bzw. RF-MHCD ($p < 0,0005$).

Wird der Helium-Gasfluss variiert, Abbildung 4.12, zeigt einzig die DB-MHCD mit 250 μm Lochdurchmesser im linearen Modell eine signifikant von 0 unterschiedliche Steigung ($p = 0,031$). Jedoch kann bei der DB-MHCD ein konstantes Modell auch nicht zurückgewiesen werden ($p = 0,023$) – der AIC präferiert minimal ein lineares Modell (Faktor 1,08). Bei der RF-MHCD wird neben dem linearen Modell ($p = 0,300$) auch das konstante Modell ($p = 0,197$) zurückgewiesen. Aus Abbildung 4.12 ist offensichtlich, dass sowohl für RF- als auch DB-MHCD (250 μm) dies durch Gasflüsse kleiner 50 ml/min hervorgerufen wird. Werden nur Gasflüsse ab 50 ml/min berücksichtigt, ist für beide MHCDs die Steigung nicht signifikant von 0 unterschiedlich ($p_{\text{RF-MHCD}} = 0,924$ bzw. $p_{\text{DB-MHCD,250 } \mu\text{m}} = 0,095$). In beiden Fällen kann ein konstantes Modell nicht zurückgewiesen werden ($p = 0,015$ bzw. 0,019), welches auch nun deutlich vom AIC präferiert wird (Faktor >1500).

4.4.3 Verwendung der Rotationstemperatur als Gastemperatur

Eine häufige Annahme in der Plasmadiagnostik ist, dass die Rotationstemperatur von Molekülen bzw. Radikalen wie OH oder N_2^+ nah an der (kinetischen) Gastemperatur

Tabelle 4.4: Mittlere Abweichung $\Delta T_{\text{rot}} = T_{\text{rot}}(\text{N}_2^+) - T_{\text{rot}}(\text{OH})$ beim konstanten Modell. Für RF- und DB-MHCD (250 μm) wurde bei variablem Gasfluss nur Gasflüsse ab 50 mL min^{-1} berücksichtigt.

MHCD-Struktur	Mittleres ΔT_{rot} in K	
	bei variabler Spannung	bei variablem Gasfluss
DC-MHCD	19 ± 6	23 ± 4
RF-MHCD	15 ± 5	17 ± 4
DB-MHCD (\varnothing 250 μm)	35 ± 2	22 ± 6
DB-MHCD (\varnothing 100 μm)	-11 ± 5	-32 ± 4

liegt.^{101,102} Begründet wird dies durch die geringen Energiedifferenzen der Rotationsniveaus und der damit einhergehenden einfachen Thermalisierung mit dem umgebenden Hintergrundgas. Insbesondere bei Atmosphärendruckplasmen kann durch die hohe Stoßrate eine Thermalisierung der Rotationsbesetzung erfolgen. Voraussetzung für diese Annahme beim OH-Radikal ist eine geringe Wasserkonzentration im Plasma, damit das Quenching von OH(A) mit H_2O nicht zu einer wesentlichen Beeinflussung der Rotationsbesetzung führt.¹⁰³ Für die untersuchten MHCDs ist diese Voraussetzung durch den Betrieb in einer Heliumatmosphäre erfüllt.

Bei der Betrachtung der Differenzen der N_2^+ - und OH-Rotationstemperatur zeigte sich im vorherigen Abschnitt, dass beide sowohl bei Variation der Betriebsspannung als auch des Gasflusses analog verlaufen und nur einen geringen Unterschied aufweisen (vgl. Tabelle 4.4). Mit Ausnahme der 100 μm DB-MHCD liegt die N_2^+ -Rotationstemperatur leicht über der OH-Rotationstemperatur. Dies könnte durch systematische Fehler in den beiden zugrundegelegten Modellen (LGR-Methode bzw. BOLTZMANN-Plot-Methode) hervorgerufen sein. Eine mögliche Ursache für den deutlichen Unterschied ($T_{\text{rot}}(\text{OH}) > T_{\text{rot}}(\text{N}_2^+)$) bei der 100 μm DB-MHCD könnte an der Abbildung des Plasmas auf den Eintrittsspalt des Echelle-Spektrographens liegen. Aufgrund des geringeren Lochdurchmessers ist eine Justage auf das Plasmazentrum wesentlich schwieriger – eine leichte Dejustage kann bereits zur vermehrten Abbildung des Plasmarandes führen, was im aufgenommenen Spektrum zu einer stärkeren Gewichtung von Plasmarandeffekten führt.

Endoh *et al.* zeigen, dass die Rotationsenergieverteilung von N_2^+ stark vom Ionisierungsmechanismus abhängt. Die Rotationstemperatur ist für die Penning-Ionisierung, Gleichung (4.2), wesentlich geringer als für die Ionisierung mittels Ladungstransfer

über He_2^+ , Gleichung (4.5).¹⁰⁴ Die N_2^+ -Rotationstemperatur über Ladungstransfer ist dabei höher als die Gastemperatur und nur die N_2^+ -Rotationstemperatur über Penning-Ionisierung stellt eine adäquate Abschätzung der Gastemperatur dar.^{95,105} Da OH- und N_2^+ -Rotationstemperatur hier identisch sind, kann daraus geschlossen werden, dass bei den untersuchten MHCDs die Population der N_2^+ -Rotationszustände durch Penning-Ionisierung dominiert wird und der Betrieb der DB-MHCD im homogenen Modus erfolgt^{97,105}.

Der analoge Verlauf und geringe Unterschied der beiden Rotationstemperaturen zeigt weiterhin, dass eine ausreichende Thermalisierung der Rotationszustände mit dem Hintergrundgas bei beiden Spezies gegeben ist. Eine Abschätzung der Gastemperatur über die Rotationstemperatur ist für die hier untersuchten MHCDs folglich gerechtfertigt. Im weiteren Verlauf der Untersuchung von MHCDs wird die OH-Rotationstemperatur als Gastemperatur verwendet.

4.5 Abschätzung der Elektronendichte

Eine häufig verwendete Technik zur Abschätzung der Elektronendichte n_e ist die Untersuchung der Starkverbreiterung $\delta\lambda_S$ von Emissionslinien, vgl. Abschnitt 3.3.3. Üblicherweise wird hierfür die H_β -Balmerlinie verwendet ($\delta\lambda_S(n_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}) = 0,95 \text{ nm}$; $\delta\lambda_S(n_e = 10^{15} \text{ cm}^{-3}) = 0,20 \text{ nm}$), da insgesamt die Balmerlinien die größten Starkverbreiterungen bei nur geringer Abhängigkeit von der Elektronentemperatur T_e aufweisen.^{61,106} In Plasmen, die keine ausreichende Wasserstoffemission zeigen, wird daher häufig dem Plasmagas zusätzlich Wasserstoff hinzugefügt, um die Starkverbreiterung zu bestimmen und eine Abschätzung der Elektronendichte vorzunehmen. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass durch die Zugabe von Wasserstoff die Gaszusammensetzung und somit das Plasma verändert wird. Insbesondere bei Mikroplasmen ist kritisch zu prüfen, ob die derart erhaltenen Ergebnisse auf eine Gaszusammensetzung ohne Wasserstoffzugabe übertragbar sind. Um dieses Problem zu umgehen oder in Fällen, wo eine Wasserstoffzugabe nicht möglich ist, kann auch die Starkverbreiterung von anderen atomaren Emissionslinien herangezogen werden, vgl. Refs. 107–109. Voraussetzung ist, neben der Verfügbarkeit von Referenzdaten, ein spektral hochauflösendes Spektrometer, um das Linienprofil zu ermitteln, sowie die Kenntnis über die Instrumentenverbreiterung.

Bei den untersuchten MHCD-Varianten kann eine Auswertung der H_β -Balmerlinie nicht erfolgen, da H_β zwar nachweisbar ist, jedoch eine derart geringe Intensität aufweist, dass eine Auswertung der Profilform nicht möglich ist. Als Alternative bietet sich hier die Verwendung der H_α -Balmerlinie bei 656,28 nm an, da diese eine hohe Intensität besitzt. Ohne dem Plasmagas zusätzlich Wasserstoff beizumengen lässt sich bei den untersuchten MHCD-Varianten über die Auswertung des H_α -Profils die Elektronendichte bestimmen. Dadurch wird die oben aufgeführte Problematik der Plasmaveränderung umgangen.

4.5.1 Angewandte Methodik

Die Profilform der H_α -Linie zeigt eine Konvolution aus verschiedenen Verbreiterungsmechanismen (vgl. Abschnitt 3.3.5) und lässt sich mit einem VOIGT-Profil der Form

$$f_V(\lambda) = I_0 + A \frac{2 \ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{\delta \lambda_L}{\delta \lambda_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\{-t^2\}}{\left(\sqrt{\ln 2} \frac{\delta \lambda_L}{\delta \lambda_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln 2} \frac{\lambda - \lambda_c}{\delta \lambda_G} - t\right)^2} dt \quad (4.13)$$

beschreiben, wobei I_0 den Intensitätsoffset, λ_c die Zentralwellenlänge, A die Peakfläche sowie $\delta \lambda_G$ und $\delta \lambda_L$ die volle Halbwertsbreite (FWHM) des gauß'schen und lorentz'schen Anteils bezeichnet. Der gauß'sche Anteil $\delta \lambda_G$ setzt sich aus der Instrumentenverbreiterung ($\delta \lambda_I(656,3 \text{ nm}) \simeq 0,0367 \text{ nm}$, siehe Anhang A.2.1) und der Dopplerverbreiterung $\delta \lambda_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{T_g}$ (Gleichung (3.23) mit $M = 1$ für Wasserstoff und T_g in K) zusammen. Für die Gastemperatur wird die in Abschnitt 4.3 bestimmte OH-Rotationstemperatur $T_{\text{rot}}(\text{OH})$ angesetzt. Der gauß'sche Anteil lässt sich damit über

$$\delta \lambda_G = \sqrt{\delta \lambda_D^2 + \delta \lambda_I^2} \quad (4.14)$$

ermitteln und liegt zwischen 0,0377 nm und 0,0385 nm. Die Anpassung des VOIGT-Profiles an das gemessene Linienprofil erfolgt mittels OriginPro unter Verwendung eines nicht-linearen LEVENBERG-MARQUARDT Minimierungsalgorithmus. Bei der Anpassung wurden λ_c sowie $\delta \lambda_G$ fixiert und die Lorentzbreite $\delta \lambda_L$ ermittelt.

Zu berücksichtigende Komponenten der Lorentzbreite $\delta \lambda_L$ sind die Starkverbreiterung $\delta \lambda_S$, die für die Bestimmung der Elektronendichte benötigt wird, sowie die VAN DER WAALS-Verbreiterung $\delta \lambda_{\text{vdW}}$ (Fremddruckverbreiterung zwischen H_α und He, vgl. Abschnitt 3.3.3). Die natürliche Linienbreite $\delta \lambda_N$ wie auch weitere Verbreiterungsmechanismen brauchen aufgrund ihres vernachlässigbaren Einflusses auf die Lorentzbreite nicht

berücksichtigt werden. Die Gesamtlorentzbreite ergibt sich somit nach Gleichung (3.25) zu

$$\delta\lambda_L = \delta\lambda_S + \delta\lambda_{\text{vdW}}. \quad (4.15)$$

Die VAN DER WAALS-Verbreiterung lässt sich über

$$\delta\lambda_{\text{vdW}} = \gamma_{\text{He};\text{H}_\alpha}^\lambda n_{\text{He}} \quad (4.16)$$

mit dem Stoßverbreiterungsparameter $\gamma_{\text{He};\text{H}_\alpha}^\lambda$ und der Teilchendichte n_{He} des Hintergrundgases bestimmen. Für den Stoßverbreiterungsparameter gibt Horvatic *et al.* im Frequenzmaß $\gamma_{\text{He};\text{H}_\alpha}^\nu = 1,56 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ an}^{105}$, im Wellenlängenmaß folgt somit

$$\delta\lambda_{\text{vdW}} = \frac{\lambda_{\text{H}_\alpha}^2}{c} \gamma_{\text{He};\text{H}_\alpha}^\nu n_{\text{He}} \quad (4.17)$$

mit der H_α -Emissionswellenlänge $\lambda_{\text{H}_\alpha} = 656,279 \text{ nm}$. Über die ideale Gasgleichung

$$p = n_{\text{He}} k_B T_g \quad (4.18)$$

kann die Teilchendichte des Hintergrundgases abgeschätzt werden, wobei ein Druck von $p = 1050 \text{ mbar}$ und $T_g = T_{\text{rot}}(\text{OH})$ angesetzt wurde. Als Relation zwischen Starkbreite $\delta\lambda_S$ und Elektronendichte n_e gibt Gigosos *et al.* für H_α

$$\delta\lambda_S^{\text{FWHA}} = 0,549 \text{ nm} \left(\frac{n_e}{10^{17} \text{ cm}^{-3}} \right)^{0,67965} \quad (4.19)$$

an, wobei FWHA die volle Halbwertsbreite bei halber Fläche bezeichnet.¹¹⁰ $\delta\lambda_S^{\text{FWHA}}$ und $\delta\lambda_S^{\text{FWHM}}$ sind unter den hier gegebenen Bedingungen praktisch identisch, da die Differenz zwischen beiden Halbwertsbreiten im Bereich 10^{-4} nm liegt und kleiner-gleich der Unsicherheit bei der Bestimmung der Lorentzbreite ist.

4.5.2 Ergebnisse und Diskussion

Bei allen gemessenen Spektren lässt sich ein VOIGT-Profil in sehr guter Übereinstimmung mit den gemessenen Daten anpassen, wobei das korrigierte Bestimmtheitsmaß R^2 bei über 99 % liegt, mit Ausnahme von zwei Anpassungen (98,3 % und 98,9 %). Abbildung 4.13 zeigt beispielhaft eine Anpassung des Voigt-Profiles an die gemessene Profilform einer DB-MHCD. Der Fehler der aus der Profilanpassung erhaltenen Lorentzbreite $\delta\lambda_L$ liegt bei maximal 1,8 pm, für die DB-MHCD unterhalb von 1 pm.

Während DC- sowie RF-MHCD unter Erhöhung der Betriebsspannung einen Anstieg der Gastemperatur aufweisen (vgl. Abbildung 4.6), zeigt die DC-MHCD einen geringen

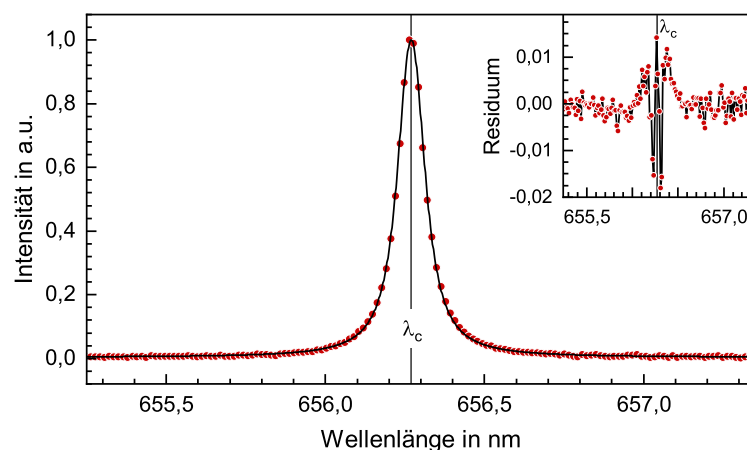


Abbildung 4.13: Beispiel der Anpassung eines Voigt-Profiles an die gemessenen Linienintensität. Gezeigt wird das Linienprofil der DB-MHCD mit 100 μm Durchmesser bei 50 mL min^{-1} He-Gasfluss und 1,7 kV. Das Inset zeigt die Residuen der Profilanpassung, λ_c kennzeichnet die Zentralwellenlänge.

linearen Abfall der Elektronendichte von $1,34 \cdot 10^{15} \text{ cm}^3$ bei 300 V auf $1,23 \cdot 10^{15} \text{ cm}^3$ bei 500 V (Abfall von $(0,05 \pm 0,01) 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ je 100 V), während die Elektronendichte der RF-MHCD konstant bei $(0,75 \pm 0,01) 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ($p \ll 0,001$) bleibt, siehe Abbildung 4.14 (a, b). Bei der DB-MHCD zeigt sich hingegen ein differentes Bild für die beiden untersuchten Strukturen. Die DB-MHCD mit 250 μm Lochdurchmesser steigt zunächst von $0,93 \cdot 10^{15} \text{ cm}^3$ bei 1300 V_{pp} auf $1,00 \cdot 10^{15} \text{ cm}^3$ bei 1500 V_{pp} und sinkt anschließend wieder auf $0,97 \cdot 10^{15} \text{ cm}^3$ bei 1700 V_{pp} . Im Gegensatz hierzu weist die DB-MHCD mit 100 μm Lochdurchmesser einen linearen Anstieg um $(0,06 \pm 0,01) 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ je 100 V_{pp} bei einer um etwa Faktor 3,5 höheren Elektronendichte auf, siehe Abbildung 4.14 (c, d).

Unter Variation des He-Gasflusses, siehe Abbildung 4.15, weist die DC-MHCD ein Maximum der Elektronendichte von $1,41 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei 75 mL min^{-1} auf und sinkt bei zunehmenden Gasfluss deutlich auf $0,81 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei 250 mL min^{-1} – T_g und n_e zeigen eine unterschiedliche Abhängigkeit vom Gasfluss (siehe Abbildung 4.7). Dahingegen zeigt die RF-MHCD einen kontinuierlichen Abfall von n_e , analog zum Verlauf von T_g . Bei der DB-MHCD mit 100 μm Lochdurchmesser steigt zunächst, analog zu T_g , n_e von $3,12 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei 10 mL min^{-1} auf $3,38 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei 30 mL min^{-1} . Anders als bei T_g , wo die Temperatur bei weiterer Erhöhung des Flusses wieder sinkt, bleibt n_e jedoch konstant. Für die DB-MHCD mit 250 μm stehen leider nur drei Messungen für die Auswertung zur Verfügung – tendenziell zeigen diese für Flusserrhöhung zwischen 50 mL min^{-1} und 100 mL min^{-1} einen Anstieg der n_e , wohingegen T_g kontinuierlich sinkt.

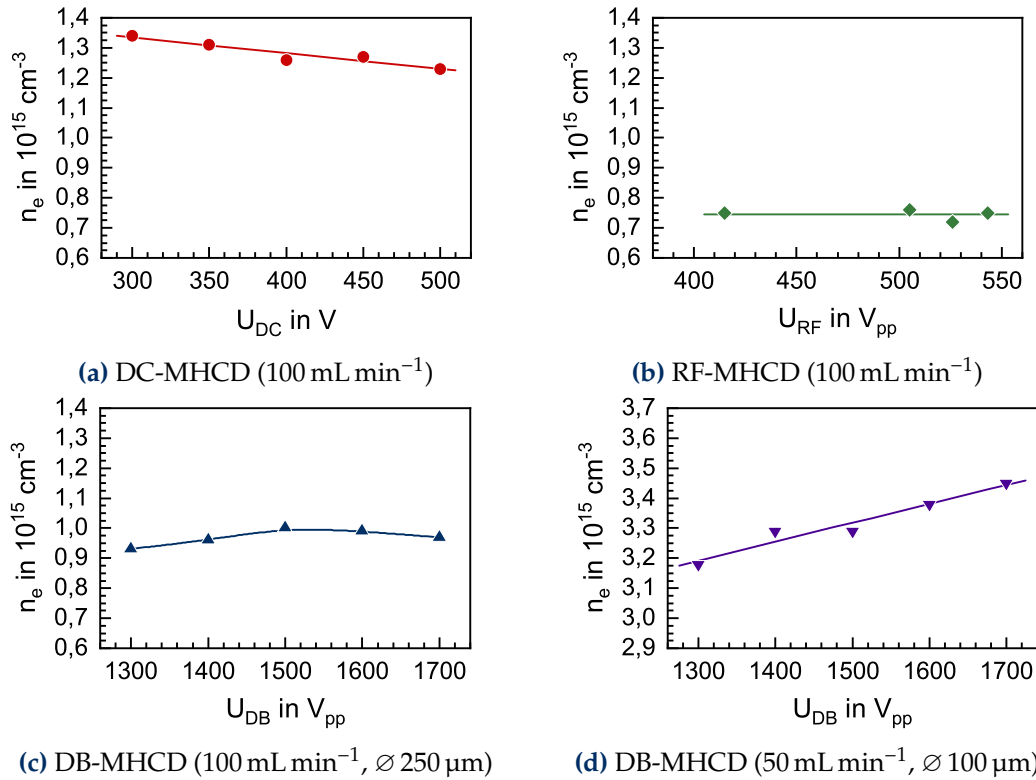


Abbildung 4.14: Abhängigkeit der Elektronendichte n_e von der angelegten Hochspannung für DC-, RF- und DB-MHCD bei konstant gehaltenem Helium-Gasfluss. Weitere Parameter: $I_{DC} = 1 \dots 3,4$ mA, $f_{RF} = 8,89$ MHz und $f_{DB} = 50$ kHz.

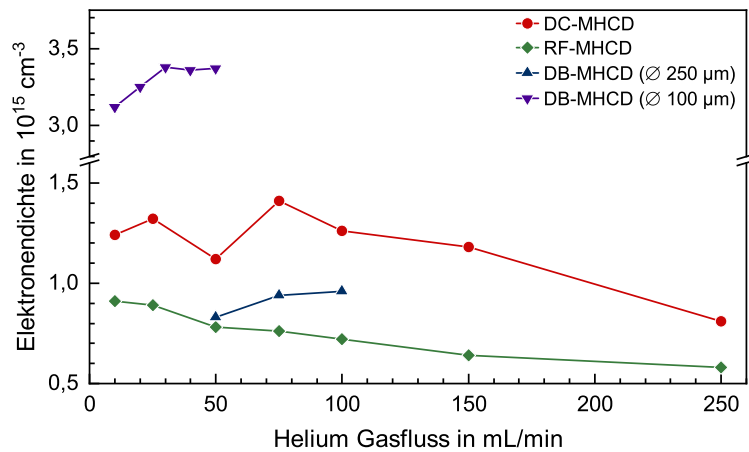


Abbildung 4.15: Elektronendichte n_e in Abhängigkeit vom Helium-Gasfluss und Typ der MHCD. Weitere Parameter: $U_{DC} = 400$ V, $I_{DC} = 2$ mA, $U_{RF} = 530$ V_{pp}, $f_{RF} = 8,89$ MHz, $U_{DB} = 1,5$ kV und $f_{DB} = 50$ kHz.

Ein Vergleich der erhaltenen Elektronendichten mit ähnlichen MHCD-Entladungen in der Literatur ist nur sehr eingeschränkt möglich, da für die in der Literatur beschriebenen MHCD-Entladungen mit Helium unter Atmosphärendruck selten die Elektronendichten bestimmt wurden. Für eine sehr vergleichbare He-DC-MHCD (40 μm Pt-Elektroden, 250 μm Al_2O_3 -Isolator, ~ 120 μm Lochdurchmesser) geben Miclea *et al.*²⁷ eine obere Grenze für die Elektronendichten von $n_e \leq 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ an, die mittels Laserspektroskopie und einem Kollisions-Strahlungs-Model ermittelt wurden. Beim Betrieb dieser Struktur als Ar-DC-MHCD steigt die Elektronendichte auf $n_e = 9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, wobei auch die Gastemperatur der He-DC-MHCD mit $T_g \leq 800 \text{ K}$ geringer ist als die der Ar-DC-MHCD mit 2000 K.²⁷ Vergleichbare Elektronendichten berichten Du *et al.*⁸⁸ für die Ar- μTCD (100 μm und 1 mm Mo-Elektroden, 100 μm Al_2O_3 -Isolator, 200 μm Lochdurchmesser) mit $n_e \simeq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Um eine Größenordnung niedrigere Elektronendichten bei Atmosphärendruck erhielt hingen Moselhy *et al.* für eine Ar-DC-MHCD (100 μm Mo-Elektroden, 250 μm Al_2O_3 -Isolator, 130 μm Lochdurchmesser) von $n_e = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei einer Elektronentemperatur von $T_e = 1 \text{ eV}$.⁷⁸ Fukuhara *et al.* untersuchten eine DC-MHCD (Lochdurchmesser 1 mm) in einer Gasmischung bestehend aus Helium mit 5% Wasserdampf, bei der die Elektronendichte ebenfalls über die Starkverbreiterung von H_α bestimmt wurde. Die Elektronendichte bei 0,1 bar wurde mit $n_e = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ermittelt und steigt bei Atmosphärendruck auf 10^{15} cm^{-3} .⁸⁶

Insgesamt zeigt sich somit für die DC-MHCD eine gute Übereinstimmung der in der Literatur angegebenen Elektronendichten mit den hier ermittelten. Die verwendete Methodik liefert korrekte Größenordnungen der Elektronendichte bei der DC-MHCD, so dass auch die Elektronendichten für RF- und DB-MHCD als plausibel angesehen werden können. Bei den hier ermittelten Elektronendichten muss noch berücksichtigt werden, dass der Druck, der die VAN DER WAALS-Verbreiterung $\delta\lambda_{\text{vdW}}$ proportional beeinflusst, als konstant angesetzt wurde. Höhere Gasflüsse sowie geringere Durchmesser der MHCD-Struktur könnte jedoch zu einer Erhöhung des Drucks im Entladungsvolumen führen, was zu einer Überschätzung der hier ermittelten Elektronendichten führen würde. Dies könnte ein Grund für die höhere Elektronendichte der 100 μm DB-MHCD im Vergleich zur 250 μm DB-MHCD sein.

4.6 Betrachtung von Helium-Linienverhältnissen

Aus der Betrachtung der Verhältnisse der Emissionsintensitäten verschiedener Heliumlinien lassen sich weitere Informationen über den Anregungszustand und dessen Än-

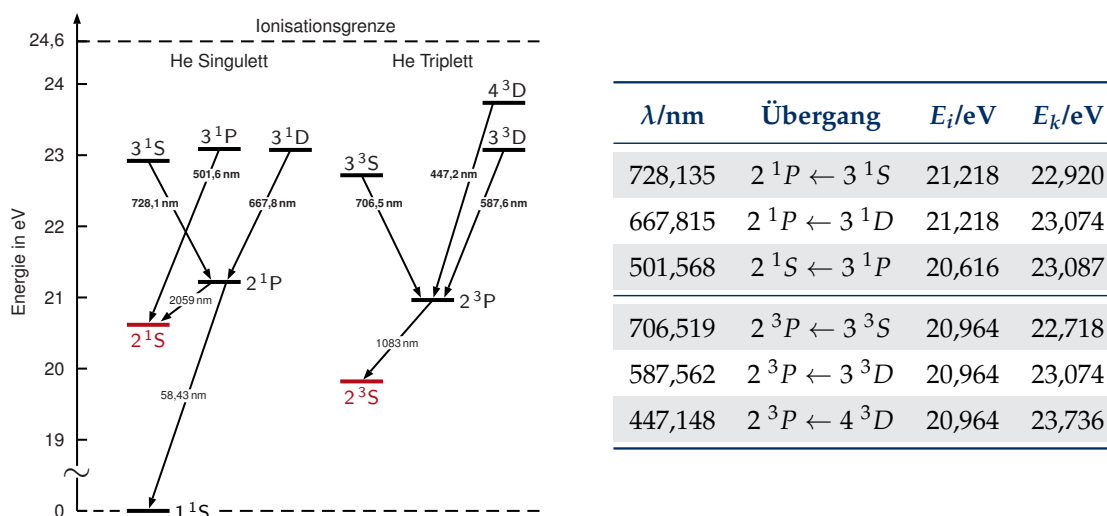
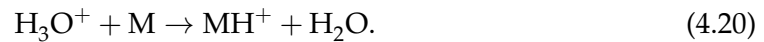


Abbildung 4.16: Helium-Termschema und spektroskopische Daten der untersuchten Helium-Übergänge. Rot gekennzeichnet sind die beiden metastabilen Zustände 2^1S_0 und 2^3S_1 ; Werte aus Kramida *et al.*⁶².

derung bei Betriebsparametervariation (Spannung bzw. Gasfluss) gewinnen. Aus dem Termschema von Helium, Abbildung 4.16, geht hervor, dass dieses in zwei unabhängige Untertermschemata aufgeteilt ist – das Singulett-System mit Gesamtspin $S = 1$ und das Triplet-System mit $S = 3$, auch als Para- und Orthohelium bezeichnet. Aufgrund der Auswahlregeln für elektronische Dipolübergänge, vgl. Abschnitt 3.1.2, existiert kein elektronischer Übergang zwischen diesen beiden Systemen – Übergänge zwischen beiden System sind nur über inelastische Stöße möglich und daher bei Atmosphärendruckplasmen wesentlich wahrscheinlicher als bei Niederdruckplasmen.

Neben dem Grundzustand 1^1S_0 , der zum Singulett-System gehört, existieren die beiden metastabilen Zustände 2^1S_0 und 2^3S_1 . Da diese Helium-Metastabile (He_m) aufgrund der Auswahlregeln nicht in niedrigere Energielevel relaxieren können, kommt diesen für die Anwendung von Mikroplasmen in der analytischen Chemie eine besondere Bedeutung zu. Wird das Mikroplasma als Anregungsquelle für den Elementnachweis mittels OES eingesetzt, können He_m wichtige Reaktionspartner für Dissoziation, Ionisierung und Anregung des Analyten darstellen. Beim Einsatz eines Mikroplasmas als weiche Ionierungsquelle stellen He_m die notwendige Energie für die Ionisierung von Wasser und Bildung von H_3O^+ bereit, siehe Gleichung (4.2)–(4.6), die als Protonenquelle für die weiche Ionisierung agieren. Bei der weichen Ionisierung, die in der Massenspektrometrie

von Biomolekülen eingesetzt wird, entstehen durch Protonierung von Analytmolekülen M einfach positiv geladene Analytionen, z. B. über



Vorteil gegenüber beispielsweise Elektronenstoßionisierung ist, dass bei der weichen Ionisierung der Fragmentierungsgrad des Analytmoleküls wesentlich geringer ist und vornehmlich ein Signal bei der um eins erhöhten Masse des Analytmoleküls detektiert wird.

Im Folgenden werden jeweils zwei Intensitätsverhältnisse von VIS-Linien aus dem Singulett-, dem Triplett-System sowie der Interkombination aus Singulett- und Triplett-System näher betrachtet. Aus dem Singulett-System wurden hierfür die Verhältnisse der Linien 728,1 nm zu 667,8 nm (Übergänge mit gleichem unterem Term 2^1P) und 728,1 nm zu 501,6 nm (Übergänge, bei denen die oberen Term 3^1S und 3^1P ein identisches Energieniveau aufweisen) verwendet, vgl. Abbildung 4.16. Innerhalb des Triplett-Systems wurden die Verhältnisse 706,5 nm zu 587,6 nm sowie 706,5 nm zu 447,1 nm betrachtet – Übergänge, die alle auf den unteren Term 2^3P relaxieren. Eine Verringerung der Verhältnisse bedeutet jeweils eine höhere Anregung der Entladung. Zur Untersuchung der Populationsänderung von Singulett- und Triplett-System wurden die Verhältnisse 728,1 nm zu 706,5 nm und 667,8 nm zu 587,6 nm gebildet, wobei bei letzterem die beiden oberen Terme 3^1D und 3^3D ein identisches Energieniveau aufweisen. Hier weist eine Verringerung des Verhältnisses auf eine höhere Population des Triplett-Systems hin.¹¹¹

Unter Variation der Betriebsspannung, siehe Abbildung 4.17, weisen die drei MHCD-Typen ein unterschiedliches Verhalten auf. Bei der DC-MHCD zeigen die Linienverhältnisse innerhalb des Singulett- und Triplett-Systems einen kontinuierlichen Abfall. Hier führt eine Erhöhung der Betriebsspannung zu einer gesteigerten Besetzung höherer Energiezustände. Jedoch führt eine Erhöhung der Spannung auch zu einer vermehrten Besetzung des Singulett-Systems, gekennzeichnet durch einen Anstieg der beiden Intersystem-Linienverhältnisse. Im Gegensatz hierzu zeigt die RF-MHCD ein Maximum der Linienverhältnisse bei etwa 510 V_{pp} , was am ausgeprägtesten beim Linienverhältnis 706,5 nm zu 587,6 nm des Triplett-Systems erkennbar ist.

Keine Abhängigkeit der Linienverhältnisse von der angelegten Hochspannung zeigen hingegen die beiden DB-MHCDs. Mit Ausnahme des Verhältnisses 667,8 nm zu 587,6 nm bei der $100 \mu\text{m}$ DB-MHCD ist, unter Annahme eines linearen Modells, die Steigung nicht signifikant von 0 verschieden. Für das Verhältnis 667,8 nm zu 587,6 nm bei der $100 \mu\text{m}$ DB-MHCD lässt sich ein konstantes Modell ebenfalls nicht zurückweisen ($p \ll 0,001$),

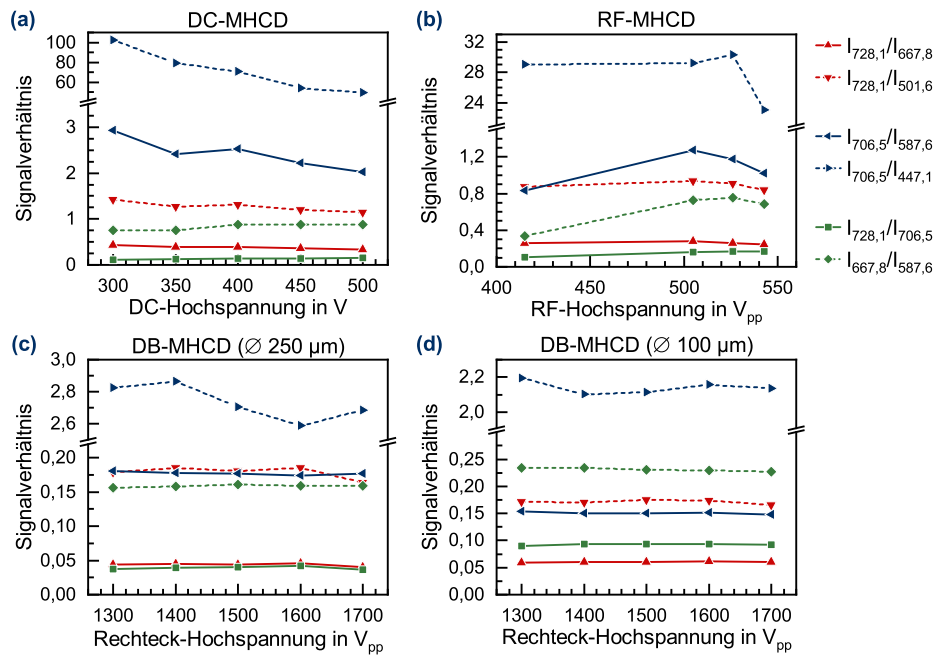
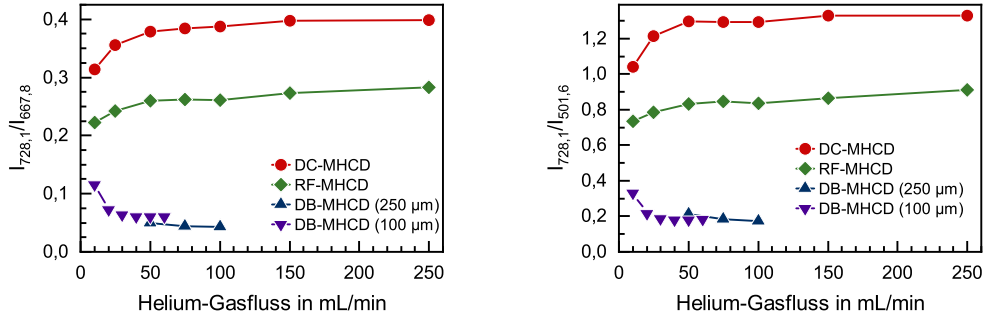


Abbildung 4.17: Helium-Linienverhältnisse bei Variation der angelegten Hochspannung bei konstantem Gasfluss für (a) DC-, (b) RF- und (c,d) DB-MHCD. Weitere Parameter: $I_{DC} = 1 \dots 3,4 \text{ mA}$, $f_{RF} = 8,89 \text{ MHz}$ und $f_{DB} = 50 \text{ kHz}$; Gasfluss von 100 mL min^{-1} für DC-, RF- und DB-MHCD ($\varnothing 250 \mu\text{m}$) sowie 50 mL min^{-1} für DB-MHCD ($\varnothing 100 \mu\text{m}$).

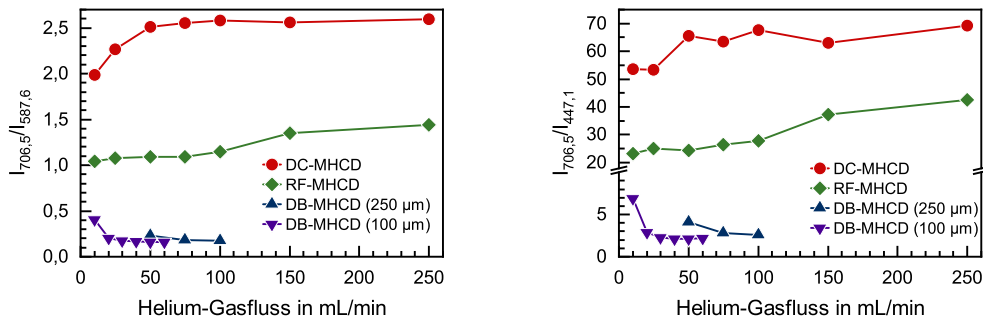
wobei das konstante Modell vom AIC um Faktor 12 gegenüber dem linearen Modell präferiert wird. Betrachtet man die einzelnen Verhältnisse der beiden DB-MHCDs, zeigt die DB-MHCD mit $100 \mu\text{m}$ Durchmesser im Triplett-System eine starke Anregung höherer Energielevel – jedoch beim Vergleich der Intersystem-Linienverhältnisse eine signifikant niedrigere Population des Triplett-Systems im Verhältnis zum Singulett-System (2 Stichproben t -Test, $p \ll 0,001$).

Vergleicht man den Verlauf der Linienverhältnisse mit dem Verlauf der Elektronendichte, siehe Abbildung 4.14, so fällt auf, dass für RF- und DB-MHCD die Verläufe nicht miteinander korrespondieren – Änderungen von n_e scheinen keinen direkten Einfluss auf die Besetzungsverteilung auszuüben. Bei der DC-MHCD weisen die Intrasystem-Linienverhältnisse und n_e einen abfallenden Verlauf bei zunehmender Spannung auf – dies lässt sich nur durch eine höhere Elektronentemperatur bei zunehmender Spannung erklären.

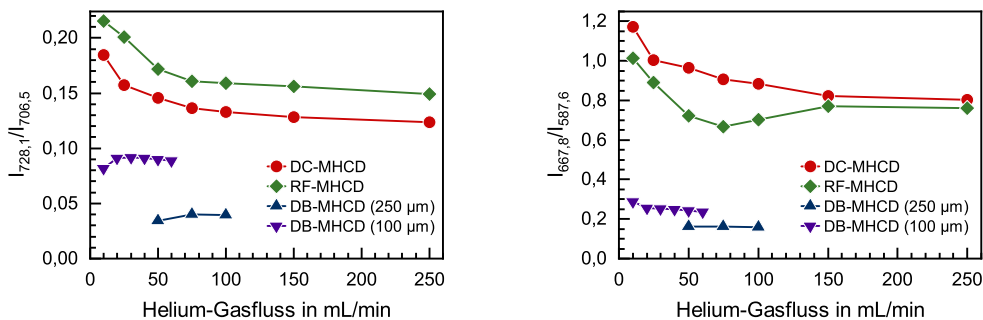
Unter Variation des Gasflusses, siehe Abbildung 4.18, zeigen DC- und RF-MHCD ein ähnliches Verhalten. Innerhalb des Singulett-Systems steigen die Verhältnisse zunächst



(a) Intrasystem-Verhältnisse im Singulett-System der Linien 728,1 nm zu 667,8 nm (links) und 728,1 nm zu 501,6 nm (rechts).



(b) Intrasystem-Verhältnisse im Triplett-System der Linien 706,5 nm zu 587,6 nm (links) und 706,5 nm zu 447,1 nm (rechts).



(c) Intersystem-Verhältnisse zwischen Singlet- und Triplet-System der Linien 728,1 nm zu 706,5 nm (links) und 667,8 nm zu 587,6 nm (rechts).

Abbildung 4.18: Helium-Linienverhältnisse in Abhängigkeit vom Helium-Gasfluss und Typ der MHCD. Weitere Parameter: $U_{DC} = 400 \text{ V}$, $I_{DC} = 2 \text{ mA}$, $U_{RF} = 523 \text{ V}$, $f_{RF} = 8,89 \text{ MHz}$, $U_{DB} = 1,5 \text{ kV}$ und $f_{DB} = 50 \text{ kHz}$.

an und bleiben anschließend bei weiterer Gasflusszunahme annähernd konstant. Im Triplettsystem zeigt die DC-MHCD einen analogen Verlauf wie im Singulett-System, die RF-MHCD zeigt hingegen eine stetige Zunahme des Verhältnisses – der Gleichgewichtsbereich scheint im untersuchten Gasflussbereich noch nicht erreicht zu sein. Zunehmender Gasfluss führt bei diesen beiden MHCD-Typen zu einer niedrigeren Besetzung der He-Energiezustände und korreliert mit der Abnahme der Gastemperatur (vgl. Abbildung 4.7). Dahingegen steigt mit zunehmendem Gasfluss die Besetzung des Triplettsystems im Verhältnis zum Singulett-System. Da ein Übergang zwischen Singulett- und Triplettsystem nur über inelastische Stöße erfolgen kann, ist naheliegend, dass aufgrund der höheren Stoßrate bei zunehmendem Gasfluss eine stärkere Besetzung des Triplettsystems erfolgt.

Sowohl die DB-MHCD mit 250 μm als auch mit 100 μm Durchmesser zeigen, analog zur Variation der Spannung, keine wesentliche Abhängigkeit vom Gasfluss. Hier scheint der Gleichgewichtsbereich bereits bei wesentlich geringen Gasflüssen als bei DC- und RF-MHCD erreicht zu werden – zudem ist die Abhängigkeit entgegengesetzt zu DC- und RF-MHCD, d. h. bei sehr kleinen Gasflüssen ist die Besetzung energetisch niedriger. Wie bereits bei der Variation der Spannung zeigt die DB-MHCD mit 100 μm Durchmesser auch bei Variation des Gasflusses eine deutlich stärkere Besetzung des Singulett-Systems im Verhältnis zum Triplettsystem – der bei der Variation der Betriebsspannung gefundene Unterschied der beiden DB-MHCDs liegt also nicht in den unterschiedlichen Gasflüssen begründet.

Oben wurde angeführt, dass eine Veränderung der Intersystem-Verhältnisses (Singulett zu Triplettsystem) mit der Besetzung der Systeme korreliert. Eine Änderung der Energieverteilung derjenigen Teilchen, die zur Anregung der Helium-Atome beitragen, könnte eine weitere Ursache für den obigen Sachverhalt sein – im Wesentlichen Elektronen und Neutralteilchen mit Elektronen- und Gastemperatur als Parameter der Energieverteilung. Da die Energieniveaus 2^3P und 3^3S des Triplettsystems etwas niedriger als die entsprechenden Energieniveaus 2^1P und 3^1S des Singulett-Systems liegen (vgl. Abbildung 4.16), ist zu erwarten, dass bei unveränderter Teilchendichte im Singulett- und Triplettsystem das Intersystemverhältnis 726,1 nm zu 706,5 nm sinkt, wenn T_e und/oder T_g sinken. Der Verlauf des Linienverhältnisses bei Variation der Betriebsspannung bzw. des Gasflusses müsste, wenn dies der dominierende Einflussfaktor ist, dem Verlauf der Gastemperatur entsprechen. Dies wird jedoch nicht beobachtet. Auf das Intersystemverhältnis 667,8 nm zu 587,6 nm, wo die beiden oberen Energiezustände 3^1D und 3^3D ein identisches Energieniveau (23,074 eV) aufweisen, sollten T_e und T_g nur einen, wenn überhaupt, marginalen Einfluss ausüben.

Daher scheint die obige Annahme, dass die Intersystemverhältnisse die Teilchendichten in den beiden Systemen widerspiegeln, plausibel. Weiter gestützt wird diese Annahme, wenn man die Intersystemverhältnisse der unterschiedlichen MHCD-Typen vergleicht. Bei der DB-MHCD können sowohl Elektronen als auch Ionen dem elektrischen Wechselfeld im kHz-Bereich folgen, wohingegen bei der DC-MHCD eine gerichtete Bewegung der (positiven) Ionen in Richtung Kathode vorliegt. Zu erwarten ist, dass die Stoßrate des Hintergrundgases mit den Ionen bei der DB-MHCD im Vergleich zur DC-MHCD höher ist und zu einer stärkeren Besetzung des Triplett-Systems führt. Hieraus folgt, dass die Intersystemverhältnisse für die DB-MHCD geringer sein sollten als für die DC-MHCD und stimmt mit den hier durchgeführten Messungen überein. Plausibel mit der obigen Annahme ist auch bei der DB-MHCD die stärkere Besetzung des Triplett-Systems bei größeren Durchmessern, da hierdurch die dem Wechselfeld folgenden Ionen eine größere Fläche (axial zur MHCD orientierten Ebene) durchwandern.

4.7 Auswirkungen auf den Einsatz von MHCDs in der instrumentellen analytischen Chemie

Aus den dargestellten Messungen wird offensichtlich, dass Gastemperatur, Elektronendichte und Besetzung der angeregten Helium-Zustände bei den verschiedenen MHCD-Typen und Strukturgeometrien ein nicht einheitliches Verhalten bei Veränderung der Betriebsparameter Spannung und Gasfluss aufweisen. Aus der Änderung einer Plasmeeigenschaft lässt sich nicht generell die Auswirkung auf die anderen Plasmeeigenschaften schließen.

Die Gastemperatur, die einen wichtigen Einfluss auf die Dissoziation von Molekülen ausüben kann, lässt sich bei DC- und RF-MHCD linear über die angelegte Spannung modellieren. Dies kann zumindest teilweise zur Kompensation der reduzierten Gastemperatur bei höheren Gasflüssen eingesetzt werden. Bei der DB-MHCD wird hingegen deutlich, dass sich eine Steigerung der Temperatur nicht über die Spannung regeln lässt – vielmehr scheint hier die Strukturgeometrie mit dem Lochdurchmesser eine Modifikation der Gastemperatur zu ermöglichen. Da für den Einsatz als Anregungs- oder Ionisierungsquelle eine hohe Dichte an Helium-Metastabilen förderlich ist, muss bei der DB-MHCD der Gasfluss berücksichtigt werden, um einen Betrieb im He-Modus zu gewährleisten. Die in diesem Modus annähernde Unabhängigkeit der N_2^+ -Emission vom Gasfluss, siehe Abbildung 4.8b, lässt den Schluss zu, dass das Ionisierungsvermögen über weite Gasflussbereiche konstant ist. Dies stellt eine wichtige Eigenschaft bei der

Kopplung eines Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer dar, bei der eine DB-MHCD als Ionisierungsquelle genutzt werden soll, da sich durch das üblicherweise verwendete GC-Temperaturprogramm der Gasfluss während der Messung ändert. Hinzu kommt noch die geringe Temperaturabhängigkeit vom Gasfluss, so dass der Einsatz einer DB-MHCD in einem solchen Szenario wesentliche Vorteile gegenüber DC- und RF-MHCD bieten sollte.

Bei Anwendungen, bei denen eine hohe Gastemperatur notwendig ist (z. B. bei schwerflüchtigen Analyten), erscheint eine RF-MHCD mit niedrigem Gasfluss am besten geeignet. Berücksichtigt werden muss, dass Dissoziations-, Anregungs- und Ionisierungsreaktionen, bei denen (schwere) Ionen als Stoßpartner agieren, bei der RF-MHCD gegenüber DC- und DB-MHCD reduziert sind, weil die Ionen dem RF-Feld nicht folgen können und die verfügbare Stoßenergie nur aus der Gastemperatur bezogen werden kann. Da die für die weiche Ionisierung notwendige Reaktionskaskade, siehe Gleichungen (4.2) bis (4.8), von der He-Metastabilenbesetzung abhängt und hier insbesondere der 2^3S Triplett-Zustand aufgrund des geringeren Energieabstandes zum $N_2^+(B^2\Sigma)$ -Zustand effektiver ist, erscheint die RF-MHCD für dieses Einsatzszenario, ebenso wie die DC-MHCD, schlechter geeignet, wie die Intersystemverhältnisse in Abbildung 4.17 und 4.18 zeigen. Hingegen sollte die RF-MHCD als Anregungsquelle für die OES bessere Nachweisgrenzen als die anderen beiden MHCD-Typen liefern, wie auch die Messungen von Miclea *et al.*²⁷ und Meyer *et al.*^{29,30} nahelegen. Insbesondere bei der Element-OES, bei der die Analyten bereits atomar vorliegen und nicht zunächst Moleküle dissoziiert werden müssen, wird erwartet, dass die RF-MHCD eine effektive Anregungsquelle über die Elektronenstoßanregung darstellt.

Insgesamt zeigt sich, dass einige der untersuchten Plasmaeigenschaften einfache funktionale Abhängigkeiten von den Betriebsparametern Betriebsspannung bzw. Gasfluss aufweisen und die gezielte Optimierung dieser Eigenschaften für ein Einsatzszenario ermöglichen. Erschwert wird dies jedoch durch den Umstand, dass Ergebnisse von einem MHCD-Typ nicht unbedingt auf einen anderen MHCD-Typ oder eine andere Strukturgeometrie übertragen werden können. Eigenschaften, die bei einem MHCD-Typ einen einfachen funktionalen Zusammenhang von einem Betriebsparameter aufweisen, können sich bei einem anderen Typ oder einer anderen Strukturgeometrie anders darstellen. Dies erschwert den Optimierungsprozess für konkrete Anwendungsfelder. Dieser Nachteil kann jedoch auch für die Anwendung ein Vorteil sein, weil durch Änderung des MHCD-Typs oder der Strukturgeometrie gezielt die Kombination an Plasmaeigenschaften eingestellt werden kann, die für das jeweilige Anwendungsfeld optimal ist.

KAPITEL 5

Das LE-DBD als Plasmasystem zur Untersuchung flüssiger Proben

In der chemischen Analytik liegen die Proben häufig in flüssiger Form vor. Eine etablierte Technik zur Untersuchung von flüssigen Proben ist u. a. die Kopplung von Flüssigkeitschromatographie zur Trennung der Probenbestandteile und Massenspektrometrie zur anschließenden Detektion (LC/MS). Die für die MS notwendige Ionisierung der Probenbestandteile erfolgt entweder nach dem Versprühen des LC-Eluenten mittels chemischer Ionisierung bei Atmosphärendruck oder einer Corona-Entladung, sowie direkt mittels Elektrospray-Ionisierung (ESI). Bei der GC wird die flüssige Probe direkt im Injektor verdampft und kann, nach der Trennung in der GC-Säule, z. B. mittels der im vorherigen Kapitel behandelten MHCD emissionsspektroskopisch detektiert werden. In der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) muss ebenfalls die Probe zunächst verdampft werden, eine direkte und kontinuierliche Untersuchung von flüssigen Proben ist hiermit nicht möglich.

Für die Untersuchung einer flüssigen Probe mittels optischer Emissionsspektroskopie (OES) muss die Probe zunächst in den gasförmigen Zustand überführt und anschließend elektronisch angeregt werden, so dass die bei der Strahlungsrelaxation emittierte Linienstrahlung für die Detektion und Quantifizierung genutzt werden kann. Als Anregungsquelle können hierfür Plasmen eingesetzt werden, wobei zusätzlich die

Auszüge dieses Kapitels sind publiziert in:

T. KRÄHLING, A. MICHELS, S. GEISLER, S. FLOREK und J. FRANZKE: Investigations into modelling and further estimation of detection limits of the Liquid Electrode Dielectric Barrier Discharge. *Anal. Chem.* 86 (2014), Nr. 12, S. 5822–5828. doi:10.1021/ac500583h.

T. KRÄHLING, S. GEISLER, M. OKRUSS, S. FLOREK und J. FRANZKE: Spectroscopic Measurements of the Electron Number Density, Electron Temperature and OH(A) Rotational Distribution in a Liquid Electrode Dielectric Barrier Discharge. *Spectrochim. Acta B* 114 (2015), S. 20–26. doi:10.1016/j.sab.2015.09.018.

Dissoziation von Molekülen ausgenutzt wird, die die Detektion atomarer Bestandteile ermöglicht (auch als Atomemissionsspektroskopie – AES – bezeichnet). Insbesondere für kompakte, miniaturisierte Analysensysteme (μ TAS) sind Techniken von Interesse, die sowohl die Plasmaerzeugung als auch die Überführung der flüssigen Probe von einem Trennsystem in das Plasma integrieren.

Tombrink *et al.* entwickelte hierfür einen innovativen Plasmareaktor auf Basis einer dielektrisch behinderten Entladung (DBD), bei der eine Flüssigkeit, bestehend aus der zu analysierenden Probe und einer Elektrolytlösung, selbst eine der beiden Elektroden der Entladung darstellt.^{32,33} Dieses Design ermöglicht einen direkten Transfer der Flüssigkeit in das Plasma und lässt sich mit einem kontinuierlichen Fluss betreiben. Zusätzlich unterbindet die dielektrische Barriere elektrolytische Prozesse, da kein direkter Kontakt zwischen Flüssigkeit und Elektrode vorliegt. Die für den Einsatz als Nachweissystem in der chemischen Analytik nachteiligen Folgen elektrolytischer Prozesse, wie die unerwünschte Veränderungen der Probe sowie die Ausbildung von Gasblasen, die zu Störungen des Plasmas führen können, werden hierdurch effektiv verhindert.

In einer vorhergehenden Masterarbeit wurde das Design modifiziert und eine wesentliche Verbesserung der Nachweisgrenze sowie der Langzeitstabilität im kontinuierlichen Flussbetrieb erreicht.^{34,35} Die weitere Charakterisierung dieses als *Liquid Electrode Dielectric Barrier Discharge* (LE-DBD) bezeichneten modifizierten Designs ist Gegenstand des zweiten Teils der vorliegenden Arbeit.

5.1 Analytische Mikroplasmen im Kontakt mit Flüssigkeiten

In der Literatur sind unterschiedlichste Konzepte von Mikroplasmareaktoren für die Analyse von Flüssigkeiten beschrieben.^{112–124} Nachfolgend werden zunächst drei häufig eingesetzte Konfigurationen vorgestellt, bevor im Abschnitt 5.2 eine Beschreibung des eingesetzten LE-DBDs erfolgt. Für weitere Konzepte sei auf die Übersichtsarbeiten von Webb und Hieftje²⁴, Franzke *et al.*²⁵, Liu *et al.*¹²⁵ sowie Pohl *et al.*¹²⁶ verwiesen.

Eine von verschiedenen Forschergruppen untersuchte Konfiguration sind Entladungen vom ELCAD-Typ (*Electrolyte as a Cathode Discharge*)^{24,112–116}, deren analytischer Einsatz zuerst von Cserfalvi *et al.*¹¹² berichtet wurde. Grundprinzip dieses Entladungstyps ist, dass zwischen einer metallischen Anode und einer fließenden Elektrolytlösung ein DC-Plasma gezündet wird, wobei der in der Elektrolytlösung enthaltene Analyt in das Plasma übergeht und nachgewiesen werden kann. Diskutierte Mechanismen für diesen

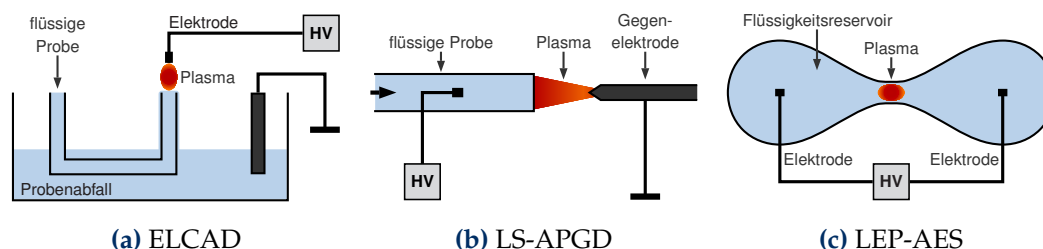


Abbildung 5.1: Prinzipielles Design verschiedener Mikroplasmasyysteme zur Analyse von Flüssigkeiten.

Übergang sind Kathodensputtering, thermisches Verdampfen oder Elektrospray.¹²⁷ Durch ein spezielles Design wird zusätzlich die für die Analytik nachteilige Elektrolyse verhindert (siehe Abbildung 5.1a). Nachteil dieser Methode ist der verhältnismäßig hohe Proben- und Elektrolytbedarf (typische Flussraten liegen im Bereich einiger ml/min) sowie die Notwendigkeit, überschüssige Elektrolytlösung aufzufangen. Modifikationen einzelner Forschergruppen werden auch als SCGD (*Solution-Cathode Glow Discharge*)^{24,117} oder μ APGD-OES¹¹⁶ bezeichnet.

Konfigurationen, bei denen eine metallische Elektrode in direktem Kontakt mit einer fließenden Elektrolytlösung steht, werden u. a. als LS-APGD (*Liquid Sample Atmospheric Pressure Glow Discharge*) bezeichnet, siehe Abbildung 5.1b.^{118–120} Bei dieser Konfiguration stellt, abhängig von der elektrischen Konnektierung, die Flüssigkeit entweder die Kathode oder Anode dar. Typische Flussgeschwindigkeiten liegen im Bereich 0,01 ml/min bis 1 ml/min. Im Vergleich zum ELCAD wird somit ein geringeres Elektrolytlösungs- und Probevolumen benötigt. Im Gegensatz zum ELCAD wird die gesamte Flüssigkeit in das Plasma überführt, so dass keine überschüssige Elektrolytlösung aufgefangen werden muss. Das LS-APGD zeigt jedoch ein schlechteres Detektionslimit als das ELCAD.¹²⁸ Ebenso wie das ELCAD kann das LS-APGD in Umgebungsluft oder einer Gasatmosphäre (d. h. He, Ar, N₂) betrieben werden. Neben der Verwendung als Anregungsquelle für die OES sind auch Einsatzszenarien als Ionisierungsquelle für die Massenspektrometrie beschrieben worden.¹²⁹ Einen umfassenden Überblick und Vergleich der verschiedenen ELCAD- und LS-APGD-Konfigurationen gibt Jamróz *et al.* in einer Übersichtsarbeit.¹²⁸

Ein Ansatz, der bereits von Micro Emission (Japan) in einem kommerziell erhältlichen, mobilen Analysesystem^a umgesetzt wurde, wird als LEP-AES (*Liquid Electrode Plasma – Atomic Emission Spectrometry*) bezeichnet.^{121–124} Der mittels Mikrostrukturtechnik hergestellte Plasmareaktor besteht aus zwei Flüssigkeitsreservoirs, die über einen Mikrokanal

^a Micro Emission Ultra Compact Elemental Analyzer MH-5000, www.micro-emission.com

verbunden sind (siehe Abbildung 5.1c). Wird zwischen den beiden Reservoirs über eingebrachte Elektroden eine Hochspannung angelegt, entsteht in dem Mikrokanal aufgrund JOULE'scher Heizung eine Gasblase, in der ein Plasma zündet. Dies ermöglicht die emissionsspektroskopische Detektion von Elementen, die von der umgebenden Flüssigkeit in das Plasma übergehen. Im Gegensatz zum ELCAD und LS-APGD ist bei diesem Design keine kontinuierliche Analyse im Flussbetrieb möglich, jedoch ein gepulster, quasi-kontinuierlicher Modus.¹²³ Van Khoai *et al.* zeigten, dass durch die Kombination des LEP-AES-Chips mit Festphasenextraktion (*Solid Phase Extraction, SPE*) zur Aufkonzentrierung der Probe, die Nachweisgrenze für Blei um etwa einen Faktor 2 auf 10 ppb herabgesetzt werden kann.¹²⁴

5.2 Beschreibung und experimenteller Aufbau des LE-DBDs

Das LE-DBD ist dem LS-APGD sehr ähnlich. Es unterscheidet sich von diesem durch die dielektrische Einkopplung der Hochspannung sowie der Zündung des Plasmas innerhalb der Kapillare. Im Folgenden wird zunächst das grundsätzliche Funktionsprinzip des LE-DBD vorgestellt, bevor anschließend eine Beschreibung des eingesetzten Aufbaus und der verwendeten Parameter erfolgt.

5.2.1 Design und prinzipielles Funktionsprinzip

Der Plasmareaktor des LE-DBDs besteht aus einer etwa 80 mm langen polyimidbeschichteten Quarzglas-Kapillare, an deren einem Ende über ein Zuleitungssystem aus Silikon-schlauch eine pulsationsfreie Präzisions-spritzenpumpe (neMESYS, Centoni GmbH) angeschlossen ist. Diese versorgt das LE-DBD mit einer konstanten Flussrate an Elektrolytlösung ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$), die auch die Analyten enthält. Am anderen Ende wird die Polyimidbeschichtung abgeflämmt, um eine emissionsspektroskopische Untersuchung des Plasmas zu ermöglichen, und eine Wolframelektrode, deren Durchmesser kleiner als der Kapillarinnendurchmesser ist, in die Kapillare eingebracht. Die Wolframelektrode wird über einen Lastwiderstand elektrisch auf Masse gelegt. 11 mm von dem ansonsten gegenüber der Umgebung offenem Kapillarende ist eine 24 mm lange und 200 nm dicke Kupferbeschichtung als Ringelektrode aufgebracht, die mit einem Hochspannungspeakgenerator im kHz-Bereich verbunden wird, siehe Abbildung 5.2. Die Verbindung zwischen Kupferbeschichtung und Zuleitung vom Hochspannungsgenerator erfolgt über eine Aluminiumfolie. Eine U-förmige PTFE-Halterung sorgt für die gegenseitige

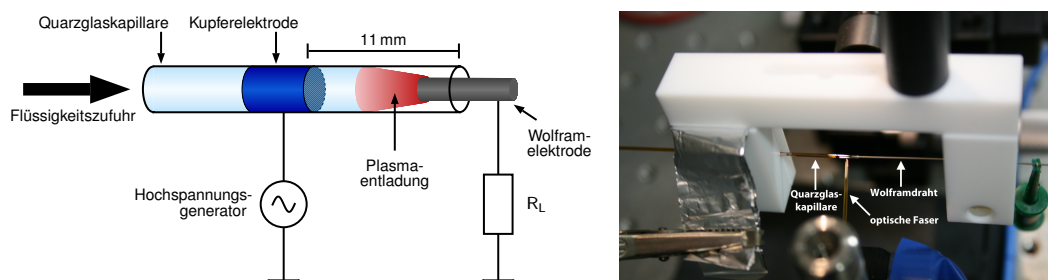


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau der Liquid Electrode Dielectric Barrier Discharge (links) und Photographie des Aufbaus mit PTFE-Halterung (rechts).

Ausrichtung von Kapillare und Wolframelektrode. Durch diesen Aufbau stellt die Elektrolytlösung selbst eine der beiden Elektroden der Entladung dar, wobei die Hochspannung über die Kupfer-Ringelektrode kapazitiv in die Flüssigkeit eingekoppelt wird und die Quarzglas-Kapillare als dielektrische Barriere agiert.

Die Entladung zündet, wenn der Abstand zwischen Flüssigkeitsmeniskus und Wolframelektrode hinreichend klein ist. Nach der Zündung wird Flüssigkeit durch einen Phasenübergang von flüssig nach gasförmig in das Plasma überführt. Für stabile Entladungen muss die Transferrate von Flüssigkeit in das Plasma, also der Rate des Phasenübergangs flüssig-gasförmig, der Flussrate entsprechen. In diesem Fall erhält man eine Entladung, bei der der Abstand zwischen Flüssigkeitsmeniskus und Flüssigkeit und somit das Plasmavolumen konstant bleibt. Wird bei gezündeter Entladung mehr Flüssigkeit in das Plasma transferiert als durch die konstante Flussrate bereitgestellt wird, vergrößert sich das Plasmavolumen zunehmend und die Entladung bricht zusammen, sobald der Abstand zwischen Flüssigkeitsmeniskus und Wolframelektrode zu groß wird. In diesem Fall erhält man ein pulsierendes Plasma, da die Entladung zwischen gezündetem und ungezündetem Zustand alterniert.

Die von Tombrink *et al.*³² eingeführte Version verwendete eine Quarzglas-Kapillare mit 250 μm Innen- und 350 μm Außendurchmesser, eine Wolframelektrode mit 80 μm bis 100 μm Durchmesser, einen Lastwiderstand von 680 $\text{k}\Omega$ und einen Fluss von 1 $\mu\text{L min}^{-1}$. Der von Heming⁹⁰ entwickelte Hochspannungsgenerator (EFD30) liefert Pulse mit einem positiven Spannungsspeak von 2,3 kV bei einer Frequenz von 40 kHz .³² Bei dieser Entladung war die Fluss- und Transferrate im Gleichgewicht, so dass ein längenstabiles Plasma erhalten wurde. Jedoch konnte diese Entladung nicht über längere Zeit aufrechterhalten werden, da Störungen durch Gasblasen, die sich in der Flüssigkeit bildeten, die Entladung zum Erliegen brachten. Die erreichten Nachweisgrenzen lagen für Sr, Pb und Hg bei 18, 40 und 42 mg L^{-1} .³²

5.2.2 Beschreibung des verwendeten LE-DBDs

Das als LE-DBD bezeichnete modifizierte Design^{34,35}, das in der vorliegenden Arbeit emissionsspektroskopisch untersucht wird, verwendet eine Kapillare und Wolframelektrode mit größeren Durchmessern sowie eine höhere Flussrate als das ursprüngliche Design von Tombrink *et al.*³². Als Hochspannungsgenerator wird eine Entwicklungsversion eines Philips DBD-Lampentreibers eingesetzt, der eine ähnliche Spannungsform wie der EFD30-Generator liefert; als Lastwiderstand wird ein $100\ \Omega$ induktionsarmer Widerstand (Caddoc) verwendet. Für die Justage und direkte Beobachtung der Entladung wurde eine CCD-Mikroskopkamera (DFC420 C, Leica Microsystems) eingesetzt. Wenn im Folgenden keine anderweitigen Messparameter angegeben sind, werden die in Tabelle 5.1 aufgeführten Standardparameter verwendet, die für den analytischen Einsatz optimale Ergebnisse liefern.

Für die Beschichtung der Kapillaren mit Kupfer wurde eine Halterung konstruiert, um die wesentlichen geometrischen Parameter wie Länge der Elektrode und Abstand zum Kapillarende einfacher und, im Vergleich zu dem in Ref. 34 verwendeten Verfahren, reproduzierbarer herstellen zu können. Während die Wolframelektrode in Ref. 34 noch aus Draht zugeschnitten wurden, werden hier industriell zugeschnittene Wolframstifte mit einer planaren Schnittfläche verwendet.

Unter Standardparametern zeigt die modifizierte Version gegenüber dem ursprünglichen Design von Tombrink *et al.* eine verbesserte Langzeitstabilität und Nachweisgrenze (Faktor 5 auf $3,5\ \text{mg L}^{-1}$ für Strontium) – jedoch ist die Flussrate wesentlich geringer als die Transferrate der Flüssigkeit in das Plasma, was ein Pulsieren der Entladung bedingt (vgl. Abbildung 5.3 und Refs. 34,35). Dies führt dazu, dass bei Standardbedingungen der Anteil der Brennphase ($\sim 0,5\ \text{s}$) nur etwa ein Drittel des gesamten Pulsationszyklus ($\sim 1,7\ \text{s}$) beträgt. Dieses Pulsieren des Plasmas – d. h. eine kontinuierliche Veränderung

Tabelle 5.1: Standardbedingungen des LE-DBDs.

Kapillardurchmesser:	ID: $700\ \mu\text{m}$, AD: $850\ \mu\text{m}$
Wolframelektrode:	$400\ \mu\text{m}$ Durchmesser, $\sim 900\ \mu\text{m}$ Einschublänge
Flüssige Elektrode:	$1\ \text{mol L}^{-1}\ \text{HNO}_3$
Angelegte Hochspannung:	$3,2\ \text{kV}_{\text{pp}}$
Generatorfrequenz:	$87\ \text{kHz}$
Flussrate:	$20\ \mu\text{L min}^{-1}$

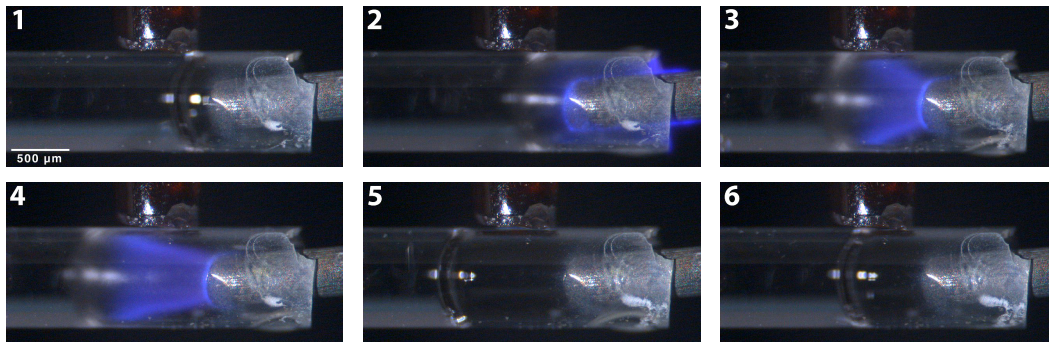


Abbildung 5.3: Pulsieren des LE-DBDs. Beträgt der Abstand zwischen Flüssigkeits- und Wolframelektrode etwa $200\ \mu\text{m}$ (1), so zündet die Entladung zunächst um die Wolframelektrode (2). Da mehr Flüssigkeit in das Plasma überführt wird als durch die konstante Flussrate nachgeliefert wird, vergrößert sich der Abstand von Flüssigkeitsmeniskus und Wolframelektrode – das Plasma brennt zwischen den beiden Elektroden mit einer typischen trapezoiden Form (3,4). Bei einem Elektrodenabstand von $\sim 900\ \mu\text{m}$ erlischt das Plasma (5) und der Abstand zwischen Flüssigkeitsmeniskus und Wolframelektrode verringert sich (6,1) bis zur erneuten Zündung; aus Krähling³⁴.

des Elektrodenabstandes – beeinflusst wesentlich die Langzeitstabilität der Entladung, da in der Flüssigkeit gebildete Gasblasen durch den zurücklaufenden Flüssigkeitsmeniskus aufgesammelt werden und nicht zu derart starken Störungen führen, welche das Plasma zum Kollabieren bringen würden. Daraus folgt, dass das LE-DBD und dessen Plasma-prozesse eine hohe Dynamik aufweisen – ein zeitlich stabiler Entladungszustand wird nicht erreicht.

Verwendete Spektrometer für OES-Messungen

Je nach Anforderung wurden bei den emissionsspektroskopischen Messungen drei unterschiedliche Spektrometer verwendet, deren technische Daten und Beschreibung in Anhang A aufgeführt sind. Für zeitaufgelöste und analytische Messungen wurde ein kommerzielles, portables Gitterspektrometer (Ocean Optics USB4000) mit einem Wellenlängenbereich von $200\ \text{nm}$ bis $900\ \text{nm}$ eingesetzt. Die Plasmaemission wurde über eine optische Faser mit $600\ \mu\text{m}$ Kerndurchmesser (Ocean Optics P-600-SR) dem Spektrometer zugeführt. Das Faserende wurde dabei derart justiert, dass dieses direkt an der und senkrecht zur Kapillare des LE-DBD auflag (siehe Abbildungen 5.3 und 5.4a). Durch diesen Aufbau kann bei maximaler Plasmaausdehnung annähernd die Emission über das gesamte Entladungsvolumen dem Spektrometer zugeführt werden,

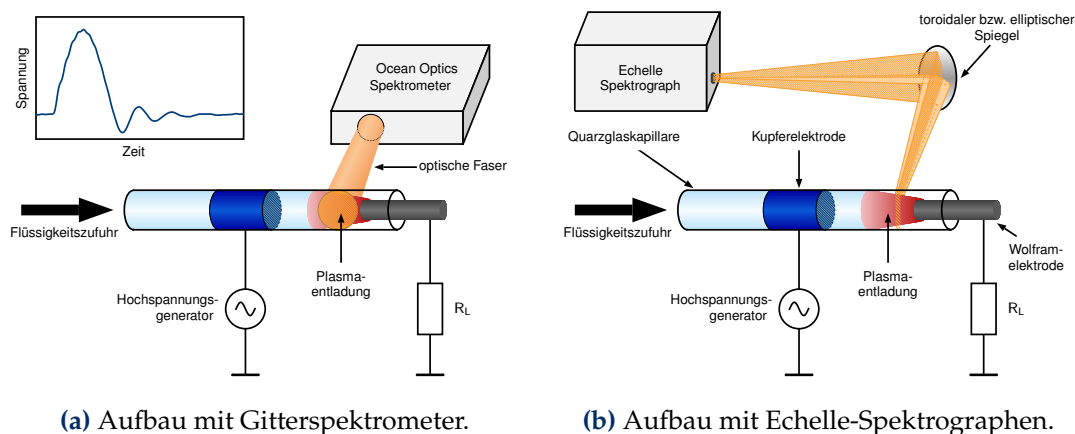


Abbildung 5.4: Schematischer Aufbau des LE-DBD für emissionspektroskopische Messungen. Beim Aufbau (a) wird die Emission des gesamten Entladungsvolumens über eine optische Faser dem Ocean Optics USB4000 Spektrometer zugeleitet. Beim Aufbau (b) wird hingegen ein Teilbereich der Plasmaentladung über einen toroidalen bzw. elliptischen Spiegel auf den Eintrittspalt des TwinCompass bzw. MOSES abgebildet. In Abbildung (a) ist zusätzlich der Spannungsverlauf des verwendeten Hochspannungsgenerators dargestellt.

was zu einer höheren Intensität und verbessertem Signal-Rausch-Verhältnis führt. Des Weiteren gewährleistet diese Anordnung eine geringere Intensitätsvariabilität aufgrund der Positionierung entlang der Längsachse.

Für räumlich aufgelöste Messungen mit hoher spektraler Auflösung wurde ein in der Gruppe von S. Florek am ISAS Berlin entwickelter kompakter Echelle-Spektrograph (TwinCompass) eingesetzt (siehe Abbildung 5.4b). Die Besonderheit dieses Spektrographen ist ein umschaltbarer Paraboloid-Spiegel, über den ein Wechsel zwischen den beiden Messbereichen UV-VIS (191 nm bis 459 nm) und VIS-NIR (357 nm bis 830 nm) erfolgen kann. Die unvergrößerte (1:1) Abbildung des Plasmas auf den 50 μm breiten Eintrittspalt des TwinCompass erfolgt mittels toroidalem Spiegel ($f = 300 \text{ nm}$). Zur Justage in den Fokus des toroidalen Spiegels wurde das LE-DBD auf einen x-y-z-Mikroverfahrtisch aufgebaut.

Zur Untersuchung der OH-Rotationsverteilung reicht die spektrale Auflösung des TwinCompass nicht aus. Hier wurde ein weiterer am ISAS Berlin entwickelter Echelle-Spektrograph (MOSES) eingesetzt, dessen Instrumentenbreite nur wenige pm beträgt und die Untersuchung einer großen Anzahl an Rotationslinien des OH(A-X)-Systems ermöglicht. Hier erfolgt die unvergrößerte (1:1) Abbildung des Plasmas auf den 70 μm breiten Eintrittspalt über einen elliptischen Spiegel.

Eingesetzte Chemikalien

Die Probenlösungen wurden im Folgenden, falls nicht anders angegeben, aus Element-Standardlösungen für die AAS (Carl Roth, Deutschland, Elementmassenkonzentration 1 g L^{-1}) durch entsprechende Verdünnung mit deionisiertem Wasser (Millipore System) und konzentrierter Salpetersäure (Carl Roth, Deutschland) hergestellt. Die HNO_3 -Konzentration der Probenlösungen wurde auf 1 mol L^{-1} eingestellt.

5.3 Anwendung des LE-DBDs als analytisches Nachweissystem

Bereits in den vorherigen Arbeiten^{34,35} wurde die Nachweisgrenze (*Limit of Detection*, LOD) des LE-DBDs für mehrere in der flüssigen Elektrode gelöste Alkali- und Erdalkalimetalle sowie für Silber als Vertreter der Übergangsmetalle beschrieben. Die erreichten Nachweisgrenzen lagen zwischen $0,020 \text{ mg L}^{-1}$ für Kalium und $6,9 \text{ mg L}^{-1}$ für Barium, wobei die Nachweisgrenze für die Erdalkalimetalle um bis zu zwei Größenordnungen höher lagen als diejenigen der in derselben Periode liegenden Alkalimetalle. Zur Evaluierung der analytischen Leistungsfähigkeit des LE-DBDs für einen weiten Anwendungsbereich wurden zunächst die Nachweisgrenzen für 23 metallische Elemente unter standardisierten Bedingungen ermittelt. Durch die bestimmten LODs lassen sich mögliche Einsatzszenarien und -grenzen des LE-DBDs abschätzen. In einem *Proof of Principle* wurde anschließend eine mögliche Anwendung des LE-DBDs zum Elementnachweis in einer komplexen Matrix untersucht. Hierzu wurde handelsübliches Mineralwasser mit Strontium versetzt.

Vor dem Hintergrund, dass das LE-DBD ein mobiles und kostengünstiges Nachweissystem darstellt, wurde bei den durchgeführten analytischen Messungen das portable Spektrometer Ocean Optics USB4000 eingesetzt. Dieses eignet sich aufgrund seiner Abmessungen und einfachen Handhabung sehr gut für ein mobiles Einsatzszenario. Als Betriebsparameter für das LE-DBD wurden die in Tabelle 5.1 aufgeführten Standardbedingungen verwendet.

5.3.1 Bestimmung der Nachweisgrenze für verschiedene Metalle

Für jedes Element wurde eine Massenkonzentrationsreihe mit 10 Massenkonzentrationen angesetzt und einmalig gemessen, wobei der zu verwendende Massenkonzentrations-

bereich über Vormessungen abgeschätzt wurde (siehe Tabelle 5.2). Dies war notwendig, da der messbare Konzentrationsbereich für die einzelnen Elemente sehr unterschiedlich ist und sichergestellt werden sollte, dass möglichst viele der untersuchten Konzentrationen bei der Nachweisgrenzenbestimmung berücksichtigt werden konnten.

Jede Messreihe für ein Element wurde mit einer neuen Kapillare durchgeführt, wobei zunächst der Blindwert (flüssige Elektrode bestehend aus $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$) und anschließend die Massen-Konzentrationsreihe in aufsteigender Reihenfolge gemessen wurde. Die Messdauer je Probe betrug 45 s, in der kontinuierlich Spektren mit einer Integrationszeit von $t_{\text{int}} = 100 \text{ ms}$ akquiriert wurden. Ausnahme bilden hier die Elemente Silber, Kobalt und Nickel mit $t_{\text{int}} = 25 \text{ ms}$ sowie Palladium mit $t_{\text{int}} = 50 \text{ ms}$ – diese Anpassung war notwendig, um störende Interferenzen mit anderen Emissionslinien zu verhindern (vgl. Ref. 34). In Anhang B.1 wird zu allen untersuchten Elementen ein am LE-DBD aufgenommenes Spektrum mit Kennzeichnung der wichtigsten Emissionslinien gezeigt.

Da in dem Akquisitionsfenster, d. h. innerhalb der Messdauer je Konzentrationsprobe, mehrere Pulsationszyklen (≈ 25) enthalten sind, wurden in der nachgelagerten Auswertung die Intensitätsmaxima der untersuchten Elementemissionslinie je Pulsationszyklus bestimmt. Ausreißer wurden mittels einem HAMPEL-Test eliminiert¹³⁰ und das arithmetische Mittel der Intensitätsmaxima als Intensitätssignal verwendet, wobei dieses auf die maximale Spektrometerintensitätsskala normiert wurde. In der Regel wurde für den Elementnachweis und die Bestimmung des Detektionslimits eine neutrale Atomemissionslinie verwendet. Ausnahme bilden hier die Erdalkalimetalle Barium, Calcium und Strontium. Hier wurde die emissionsstärkste Linie des einfach geladenen Ions verwendet, da hiermit im Gegensatz zu atomaren Emissionslinien eine verbesserte Nachweisgrenze erreicht werden kann. Bei Magnesium konnte die intensive Ionenlinie bei 279,5 nm nicht verwendet werden, da diese mit der OH-Emission zu stark überlappt und eine adäquate Intensitätsbestimmung nicht möglich war.

Die Ermittlung des Detektionslimits erfolgte über die Beziehung

$$I_L(\lambda) = I_B(\lambda) + k\sigma_B(\lambda) \quad (5.1)$$

mit der Emissionswellenlänge λ , der Emissionsintensität am Detektionslimit I_L , der Intensität der Blind-Messung I_B , der Intensitätsstandardabweichung σ_B und einem konstanten Faktor k , der auf $k = 3$ gesetzt wurde^{130,131} (3σ -Kriterium). Die Kalibrationskurven für die einzelnen Elemente wurde mit einer Power-Funktion der Form

$$I = I_L + A|c - c_L|^\alpha \quad (5.2)$$

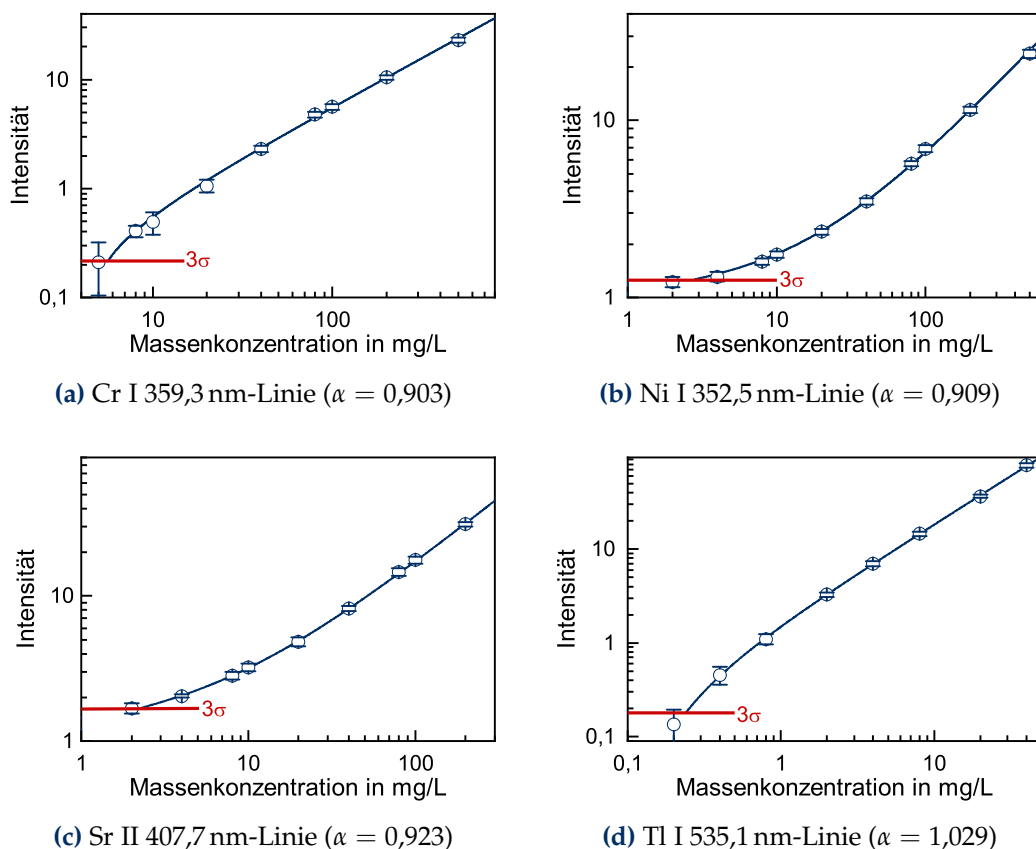


Abbildung 5.5: Kalibrationskurven von (a) Chrom, (b) Nickel, (c) Strontium und (d) Thallium unter Standard-Betriebsbedingungen des LE-DBDs.

angepasst, wobei c die Elementkonzentration, c_L das Detektionslimit sowie A und α Anpassungsparameter der Power-Funktion bezeichnen. Exemplarisch sind in Abbildung 5.5 die Kalibrationskurven für Chrom, Nickel, Strontium und Thallium wiedergegeben. Im linearen Messbereich sollte $\alpha \approx 1$ betragen, beim Verlassen des linearen Bereichs wird die Intensität normalerweise geringer ansteigen. Solange sich das System noch nicht in der Sättigung befindet, kann dies mit $\alpha < 1$ beschrieben werden.

Der Fit-Parameter α liegt bei den betrachteten Elementen zwischen 0,58 für Ag und 1,13 für Co, wobei für 19 Elemente $0,8 < \alpha < 1,1$ ermittelt wurde. Werte von $\alpha > 1$ bedeuten, dass die Antwort des LE-DBD auf Konzentrationserhöhungen überproportional ansteigt. Ein möglicher Grund hierfür könnten Aufkonzentrierungen des Analyten in der flüssigen Elektrode sein, wenn beim Transfer von der flüssigen Elektrode in das Plasma eine Diskriminierung des Analyten erfolgt oder Analytablagerungen an der Kapillarinnenwand bei Folgezyklen wieder in der flüssigen Elektrode gelöst werden. Eine weitere

Tabelle 5.2: Nachweisgrenzen des LE-DBDs für verschiedene Metalle, gelöst in 1 mol L⁻¹ HNO₃ und einer Flussrate der flüssigen Elektrode von 20 µL min⁻¹. Die Nachweisgrenze in ppm bezeichnet das Teilchenverhältnis Analyt zu Flüssigkeit (molarer Anteil), zusätzlich ist die Anzahl an Konzentrationen angegeben, die bei der Anpassung mit der Power-Funktion berücksichtigt wurden.

Element	λ/nm	Gemessener Konzen-			Anzahl Konzentrationen	Nachweisgrenze	
		trationsbereich/mg L ⁻¹				mg L ⁻¹	ppm
Ag	338,3	0,5	–	100	10	0,39	0,072
Au	267,6	2	–	900	9	34	3,5
Ba	493,4	5	–	900	9	9,6	1,4
Bi	472,3	40	–	950	10	41	3,9
Ca	393,4	1	–	200	8	0,83	0,41
Cd	508,6	1	–	950	6	13	2,3
Co	345,4	5	–	950	6	31	11
Cr	359,0	5	–	500	9	5,7	2,2
Cs	852,1	1	–	70	9	1,18	0,18
Cu	521,8	5	–	950	7	18	5,7
Fe	374,6	2	–	200	7	5,4	1,9
Hg	253,7	20	–	200	8	11	1,1
In	451,1	0,2	–	10	6	0,16	0,028
K	766,5	0,01	–	10	7	0,044	0,023
Li	670,8	0,02	–	3	10	0,016	0,046
Mg	518,4	1	–	200	8	0,94	0,77
Mn	403,1	5	–	500	7	6,5	2,4
Ni	352,5	2	–	500	10	2,8	1,0
Pb	405,8	5	–	200	6	2,6	0,25
Pd	363,5	2	–	400	9	1,5	0,28
Sr	407,8	2	–	200	9	2,3	0,52
Tl	535,1	0,2	–	40	7	0,24	0,023
Zn	481,1	20	–	950	10	18	5,5

Ursache könnte sein, dass höhere Analytkonzentration eine nicht mehr vernachlässigbare Störung für das Plasma bedeuten und zu Veränderung von Anregungsmechanismen, Energietransfer und Plasmazusammensetzung führen.

In Tabelle 5.2 sind die ermittelten Nachweisgrenzen aufgelistet. Es ist auch angegeben, wie viele Konzentrationen bei der Anpassung der jeweiligen Kalibrationskurve berücksichtigt wurden. Verworfen wurden Konzentrationen, die unter dem Detektionslimit lagen sowie hohe Konzentrationen, bei denen eine Anpassung mit dem Power-Modell nicht möglich war. Dies konnte auftreten, wenn die Emissionsintensität die Messbereichsgrenze des Spektrometers überschritt oder der Sättigungsbereich erreicht wurde, bei dem eine Konzentrationserhöhung zu keiner Erhöhung der Emissionsintensität führte. Trotz der durchgeführten Vormessung zur Bestimmung des Konzentrationsbereichs konnte dies nicht in allen Fällen verhindert werden. Bei der überwiegenden Anzahl der Elemente konnten mindestens 7 Konzentrationen für die Kalibration genutzt werden.

Vergleich mit anderen Plasmasystemen

Auf den ersten Blick erscheint das LE-DBD gegenüber dem von Webb *et al.*¹³² genutzten SCGD eine um etwa drei Größenordnungen geringere Leistungsfähigkeit aufzuweisen^b, siehe Tabelle 5.3. Bezogen auf das von Quarles *et al.*¹²⁰ beschriebene LS-APGD mit Nickel-Elektrode ist keine eindeutige Richtung festzustellen – während bei Ag und Mg vergleichbare LODs erreicht werden, ist die Nachweisgrenze des LS-APGD bei Cu und Zn deutlich besser.

Berücksichtigt man jedoch das benötigte Probenvolumen, zeigt sich, dass das LE-DBD bei einigen Elementen im gleichen Bereich wie das SCGD liegt. Beim SCGD wurden bei einem Elektrolytfluss von 2,46 ml/min 10 Messungen à 10 s durchgeführt¹³², was einem Gesamtprobenvolumen von 4,1 ml entspricht, wohingegen beim LE-DBD bei einem Fluss von 20 $\mu\text{L min}^{-1}$ eine Messzeit von 45 s angewendet wurde – dies entspricht einem Probenvolumen von nur 15 μL . Für das LS-APGD wurde von Quarles *et al.* ein Probenvolumen von 50 μL angegeben.¹²⁰ Das benötigte Probenvolumen des LE-DBD könnte durch Verringerung der Messzeit weiter reduziert werden. Bei 45 s sind mehr

^b Bei den von Webb *et al.* publizierten LODs ist mit ppb nicht das Teilchenverhältnis (molarer Anteil), sondern der Gewichtsanteil gemeint ($\text{ppb}_{\text{w/w}}$). Zusätzlich nimmt diese Gruppe, wie aus anderen Publikationen ersichtlich ist, für die Elektrolytlösung eine Dichte von 1 kg L^{-1} an, was ein zu niedriger Ansatz für eine HNO_3 -Elektrolytlösung mit pH 1 ist. Durch diesen systematischen Fehler sind die für das SCGD angegebenen LODs zu niedrig abgeschätzt. Beim LE-DBD hingegen wurde das relative LOD in ppm auf die Teilchenzahl der 1 mol L^{-1} HNO_3 -Elektrolytlösung bezogen.

Tabelle 5.3: Vergleich der Nachweisgrenzen zwischen LE-DBD, SCGD¹³² und LS-APGD¹²⁰ sowie der absoluten Nachweisgrenzen, bei denen das benötigte Probenvolumen V berücksichtigt wurde.

Element	LOD in mg L ⁻¹			Absolutes LOD in ng		
	LE-DBD	SCGD	LS-APGD	LE-DBD ($V = 15 \mu\text{l}$)	SCGD ($V = 4,1 \text{ mL}$)	LS-APGD ($V = 50 \mu\text{l}$)
Ag	0,39	0,0003	0,54	5,9	1,2	27
Cd	13	0,002		195	8,2	
Cu	18	0,004	0,77	270	16	39
Hg	11	0,022		165	90	
Li	0,016	0,000 06		0,24	0,25	
Mg	0,94	0,0002	0,93	14	0,82	46
Pb	2,6	0,006		39	25	
Zn	18		0,44	270		22

als 20 Pulsationszyklen enthalten, durch Reduktion der Messzeit um Faktor 2 sind immer noch mehr als 10 Zyklen enthalten, die für eine adäquate Intensitätsbestimmung ausreichen würden. Für Ag, Hg, Li und Pb zeigen danach LE-DBD und SCGD eine vergleichbare absolute Nachweisgrenze.

Zusätzlich müssen bei einem Vergleich der Nachweisgrenzen verschiedener Plasmasysteme die verwendeten Spektrometer berücksichtigt werden. Beim LE-DBD wurden die Nachweisgrenzen mit einem kompakten, portablen Gitterspektrometer bestimmt. Die Wahl des Spektrometers erfolgte dabei vor dem Hintergrund des zukünftigen Anwendungsgebiets eines portablen und kostengünstigen Analysesystems. Die spektrale Auflösung dieses Spektrometers ist gering, was insbesondere bei der Untersuchung von Elementen mit einem linienreichen Spektrum oder intensiven Linien im Bereich der emissionsstarken OH(A-X)-Bande zu einer schlechteren Nachweisgrenze führt. Eine Verwendung von Spektrometern mit höherer spektraler Auflösung oder Monochromatoren könnte die mit dem LE-DBD erreichbaren Nachweisgrenzen wesentlich verbessern, steht aber im Widerspruch mit dem anvisierten Anwendungsbereich. Für sehr spezialisierte mobile Anwendungsbereiche, bei denen nur einzelne Emissionslinien bzw. ein sehr kleiner Wellenlängenbereich spektroskopisch detektiert werden müssen, wären jedoch über entsprechende kleine und robuste Spektrometerdesigns Verbesserungen der Nachweisgrenze möglich.

Im Gegensatz hierzu werden bei den in der Literatur beschriebenen Plasmasystemen zur Flüssigkeitsuntersuchung überwiegend Spektrometer und Monochromatoren mit höherer spektraler Auflösung für die Bestimmung der Nachweisgrenze verwendet, obwohl von den Autoren ein mobiles Anwendungsszenario propagiert wird. Beispiel hierfür sind das hier für den Vergleich herangezogene SCGD von Webb *et al.*¹³² (0,5 m Czerny-Turner Monochromator) und LS-APGD von Quarles *et al.*¹²⁰ (0,5 m Paschen-Runge Polychromator). Quarles *et al.* weisen in der Zusammenfassung zumindest darauf hin, dass für einen mobilen Einsatz die Kopplung mit einem anderen Spektrometer erfolgen muss. Es ist davon auszugehen, dass die berichteten LODs für mobile Einsatzszenarien bei Verwendung entsprechend mobiler Spektrometer nicht eingehalten werden können.

5.3.2 Anwendung bei komplexer Matrix

Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen wurden nur Einzelelementproben untersucht, bei denen die gemessenen Spektren nur Emissionslinien des entsprechenden Elements sowie der Bestandteile der Elektrolytflüssigkeit enthalten. In einem *Proof of Principle* Experiment soll ein erster Schritt zum Elementnachweis in komplexer Flüssigkeitsmatrix erfolgen. Mineralwasser stellt bereits durch die enthaltenen Kationen und Anionen eine solche komplexe Flüssigkeitsmatrix dar. Hierfür wurde handelsübliches Mineralwasser (ja! natürliches Mineralwasser) mit deionisiertem Wasser im Verhältnis 1:3 verdünnt und mit konzentrierter HNO_3 auf $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ eingestellt. Die nach Herstellerangabe sowie nach Verdünnung und Ansäuerung enthaltene Konzentration an Kationen sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Als nachzuweisendes Element wurde Strontium in den Massenkonzentrationen 88 mg L^{-1} und 7 mg L^{-1} zugesetzt.

Im Unterschied zur Bestimmung der Nachweisgrenze im vorherigen Abschnitt wurden bei diesem *Proof of Principle* Experiment für die drei Proben (nur Mineralwasser sowie die beiden mit unterschiedlichen Konzentrationen an Strontium versetzten Lösungen) nur jeweils ein Spektrum zum Ende eines Pulsationszyklus mit einer Integrationszeit von 100 ms aufgenommen. Abbildung 5.6 zeigt das erhaltene Spektrum von Mineralwasser, dem 88 mg L^{-1} Strontium zugesetzt wurde. Deutlich ist das eingebrachte Strontium im Spektrum zu erkennen. Auch bei einer Strontium-Konzentration von 7 mg L^{-1} , dem $2^{1/2}$ -fachen der Nachweisgrenze, ist Strontium deutlich im Mineralwasserspektrum zu erkennen (die Spektren ohne eingebrachtes Strontium sowie mit $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Sr}$ sind in Anhang B.2 wiedergegeben).

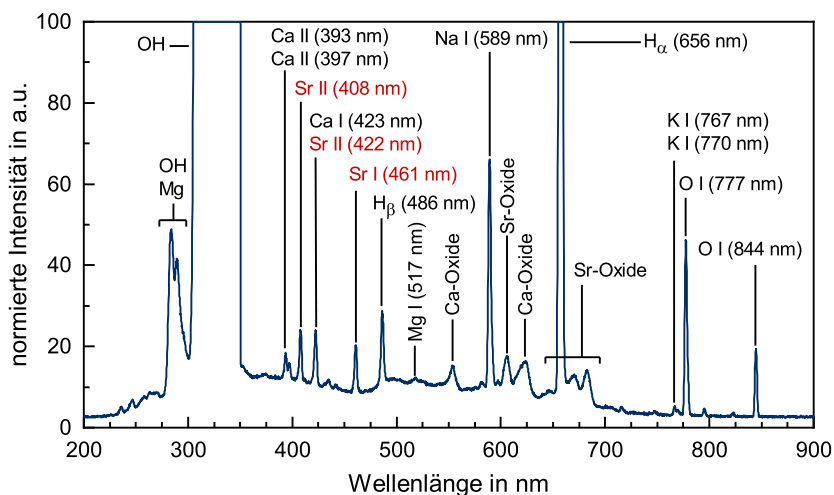


Abbildung 5.6: Spektrum von Mineralwasser, dem 88 mg L^{-1} Sr zugesetzt und auf 1 mol L^{-1} HNO_3 eingestellt wurde.

Tabelle 5.4: Konzentration der Kationen des verwendeten Mineralwassers, nach Herstellerangabe der amtlich anerkannten Analyse sowie der nach Verdünnung und Ansäuerung enthaltenen Kationen-Konzentration.

Kation	Konzentration in mg L^{-1}	
	nach Herstellerangabe	in Elektrolytlösung
Na^+	4,2	0,98
K^+	1,9	0,44
Mg^{2+}	8,6	2,00
Ca^{2+}	71,5	16,7

Aus den Emissionslinienintensitäten lässt sich mit den Kalibrationskurven die Konzentration der Kationen K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} sowie des eingebrachten Strontiums ermitteln. Während dies bei der Probe ohne zugesetztem Strontium für Kalium und Magnesium eine um 43 % bzw. 15 % zu hohe und für Kalzium eine um 23 % zu niedrige Konzentration liefert, sind die ermittelten Konzentrationen beim Zusatz von 88 mg L^{-1} Sr bei allen drei Kationen zu niedrig (39 %, 30 % und 25 %). Bemerkenswert ist, dass sowohl für die 88 mg L^{-1} Sr- als auch für die 7 mg L^{-1} Sr-Probe die Konzentrationsbestimmung über die Sr I-Linie bei $460,7 \text{ nm}$ eine geringere Abweichung liefert (–2 % bzw. –21 %) als die Verwendung der bei der Bestimmung der Nachweisgrenze verwendeten Sr II-Linie bei $407,8 \text{ nm}$ (–22 % bzw. –61 %).

Bei der Bewertung dieser Werte muss berücksichtigt werden, dass jeweils nur ein Spektrum herangezogen wurde, wobei der Start der Messaufnahme manuell erfolgte. Aufgrund des Pulsierens des LE-DBDs sollten für eine reproduzierbare Konzentrationsbestimmung kontinuierlich Spektren akquiriert und die Signalmittelung über die Pulsationsmaxima erfolgen. Bei der 7 mg L^{-1} Sr-Probe war insgesamt die Spektrenintensität geringer, was vermuten lässt, dass die Messung nicht zum Ende eines Pulsationszyklus erfolgte – dies würde auch die sehr hohen Abweichungen erklären.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass ein Elementnachweis auch in komplexer Flüssigkeitsmatrix mit dem LE-DBD und einem einfachen Spektrometer möglich ist. Für ein solches Anwendungsfeld ist es jedoch notwendig, den Einfluss der verschiedenen Bestandteile bei Multielementproben oder komplexer Matrix auf die Emissionsintensität und Kalibrierkurven zu bestimmen. Hierzu gehört auch die Festlegung der in dem konkreten Anwendungsfall geeigneten Emissionslinien. Beispielsweise ist bei einer Probe, die sowohl Ca als auch Sr enthält, die Verwendung der Ca I-Linie bei 423 nm bei Spektrometern mit geringer spektraler Auflösung nicht möglich, da diese mit der Sr II-Linie bei 422 nm überlappt.

5.3.3 Einsatz eines Rechteck-Hochspannungsgenerators und dessen Einfluss auf die Nachweisgrenze

Der Standardaufbau des LE-DBDs verwendet als Hochspannungsquelle eine Entwicklungsversion eines Philips DBD-Lampentreibers mit der in Abbildung 5.4 dargestellten Pulsform, vgl. Abschnitt 5.2.2. Der Hochspannungspuls hat bei einer Frequenz von 87 kHz und einer Spitze-Spitze-Spannung von $3,2 V_{pp}$ eine Breite von etwa $4 \mu\text{s}$, wobei der Generator eine negative Vorspannung von etwa -400 V aufweist. Die Flankensteilheit des Pulses liegt symmetrisch bei $1,7 \text{ kV}/\mu\text{s}$. Entsprechend der Theorie zu dielektrisch behinderten Entladungen hängt der Verschiebungsstrom, und daraus folgend die in das Plasma eingekoppelte Energie, von der Änderungsrate dU/dt der Wechselspannung ab, vgl. Abschnitt 2.4.3. Bei Verwendung einer Hochspannungsquelle mit höheren Flankensteilheit ist daher zu erwarten, dass sich dies positiv auf die Nachweisgrenze des LE-DBDs auswirkt.

Um diese Hypothese zu untersuchen, wird die Philips Hochspannungs-Pulsquelle durch einen Rechteck-Hochspannungsgenerator ersetzt und beispielhaft die Nachweisgrenze für Strontium bestimmt – am Plasmareaktor, sowie an der Flussgeschwindigkeit und Zusammensetzung der flüssigen Elektrode wurden keine Änderungen vorgenommen.

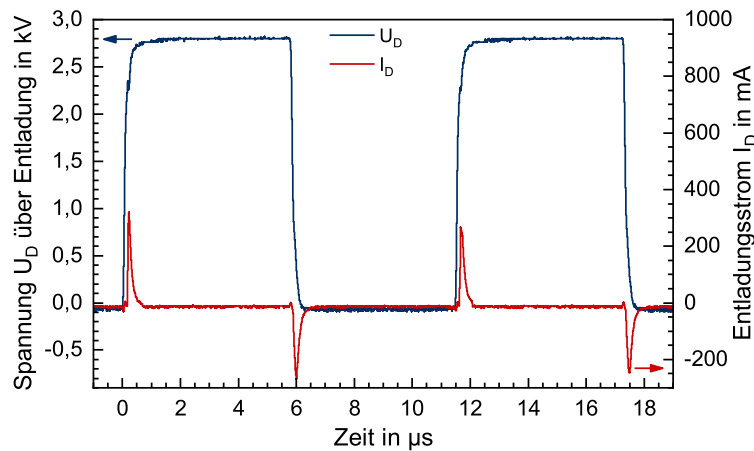


Abbildung 5.7: Verlauf der Spannung U_D über Entladung und des Entladungsstroms I_D beim modifizierten LE-DBD in gezündeten Zustand mit dem SWG-Rechteckgenerator bei einer Frequenz von 87 kHz und einer DC-Hochspannung von 2,91 kV. Weitere Parameter wie in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Der verwendete Rechteckgenerator ist ein von Günther Jestel am ISAS selbst entwickelter Generator (Modell SWG-3-100v) und erzeugt aus einer extern bereitgestellten DC-Hochspannung eine Rechteckspannung im Frequenzbereich von 10 bis 100 kHz bei einer maximalen Spannung von 3 kV_{pp} . Das grundlegende Funktionsprinzip des Generators basiert auf einem »Zerhacken« der DC-Hochspannung, was im Wesentlichen durch eine Schaltung von schnellen Hochleistungstranistoren realisiert wird. Dies führt zu einer zeitlich symmetrischen Rechteckspannung (*duty cycle* von 50 %) mit hoher Flankensteilheit (Anstiegsflanke $18,5 \text{ kV}/\mu\text{s}$, Abfallflanke $14,5 \text{ kV}/\mu\text{s}$), siehe Abbildung 5.7. Als DC-Hochspannungsquelle wurde das Modell T1EP-040-406p von iseg (Radeberg, Deutschland) eingesetzt. Dieses liefert eine maximale positive Hochspannung von 4 kV bei einer Leistung von 150 W.

Notwendige Anpassungen und Eigenschaften des modifizierten Systems

Ohne zusätzlichen Widerstand auf der Hochspannungsseite, d. h. nur mit dem Lastwiderstand $R_L = 100 \Omega$, war unabhängig von Hochspannung und Frequenz kein stabiler Betrieb des LE-DBDs möglich. Abhilfe brachte die Einbringung eines zusätzlichen Lastwiderstandes $R_B = 500 \Omega$ (Parallelschaltung von zwei $1 \text{ k}\Omega$ Rosenthal Hochlastdrahtwiderständen) auf der Hochspannungsseite. Hierdurch kann das LE-DBD bei ansonsten unveränderter Plasmareaktorgeometrie sowie Zusammensetzung und Flussrate der flüs-

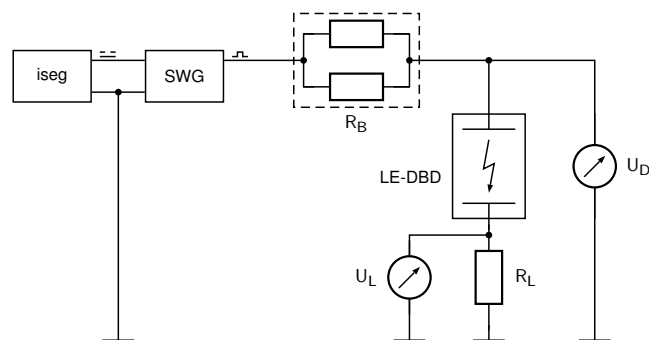


Abbildung 5.8: Elektrischer Aufbau des LE-DBDs mit der iseg DC-Hochspannungsquelle und dem SWG-3-100v Rechteckgenerator sowie zusätzlichem Lastwiderstand R_B auf Hochspannungsseite.

sigen Elektrode, siehe Tabelle 5.1, mit der bekannten Pulsation der Entladung stabil bei einer DC-Hochspannung von 2,91 kV sowie in einem Frequenzbereich zwischen 30 und 100 kHz betrieben werden. Der elektrische Aufbau ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Die Spannung U_D wurde über einen 1 : 1000 Tastkopf sowie U_L über einen 1 : 10 Tastkopf mit einem Agilent DSO-X 3012A-Oszilloskop erfasst. Aus U_L lässt sich anschließend der Entladungsstrom $I_D = U_L / R_L$ bestimmen.

Abbildung 5.7 zeigt den typischen Strom- und Spannungsverlauf im gezündeten Zustand. Wie bereits beim LE-DBD mit der Standard-Hochspannungsquelle, vgl. Ref. 34, findet sowohl bei der ansteigenden als auch bei der abfallenden Flanke des Rechteckimpulses eine Entladung, gekennzeichnet durch den Entladungsstrompeak, statt. Im Gegensatz zum ursprünglichen System sind diese sehr ähnlich bezüglich Breite und absoluter Höhe, was durch den symmetrischen Spannungsverlauf plausibel ist. Anders als beim Standard-Generator zeigten sich keine zusätzlichen Entladungspeaks, die eine filamentierte Entladung kennzeichnen. Insgesamt scheint der Einsatz einer symmetrischen Rechteckspannung eine homogenere Entladung zu fördern.

Die Abhängigkeit der Intensität verschiedener Emissionslinien von der Generatorfrequenz wird in Abbildung 5.9 gezeigt. Die Spektren wurden mit dem Ocean Optics-Spektrometer bei einer Integrationszeit von 100 ms und einem Fluss der flüssigen Elektrode von $20 \mu\text{L min}^{-1}$ ($45 \text{ mg L}^{-1} \text{ Sr}$ in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$) aufgenommen. Während das Sauerstofftriplekt bei 777 nm ab 50 kHz eine konstante Emission aufweist, zeigen die H_β -Balmerlinie wie auch die beiden Strontiumlinien eine Zunahme der Intensität bei steigender Frequenz. Ein analoges Verhalten weist auch die hier nicht dargestellte OH-Emission auf. Nachvollziehbar ist, dass eine Erhöhung der Frequenz zu einer

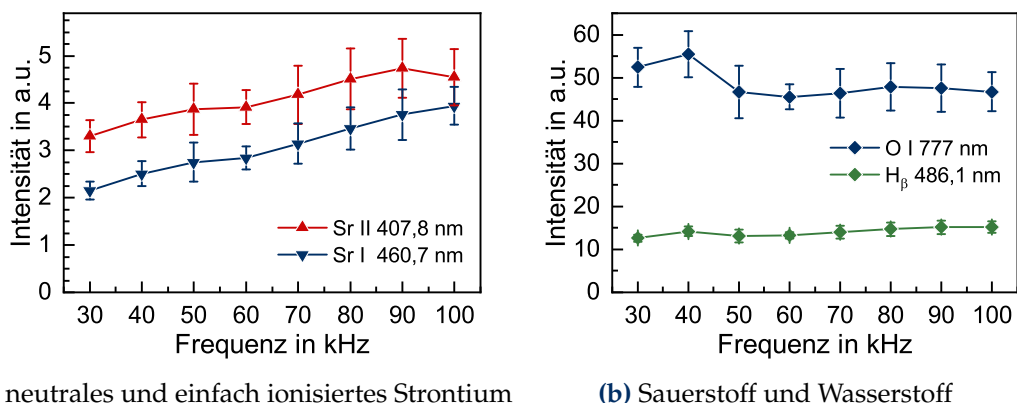


Abbildung 5.9: Abhängigkeit der Intensität mehrerer Emissionslinien von der Frequenz der Rechteck-Hochspannung ($45 \text{ mg L}^{-1} \text{ Sr}$ in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ mit einem Fluss von $20 \mu\text{L min}^{-1}$).

Emissionszunahme führt, weil bei jeder Flanke des Rechtecksignals eine Entladung auftritt (siehe Abbildung 5.7). Nicht plausibel zu erklären ist daher der Verlauf des Sauerstofftripletts bei 777 nm.

Insgesamt wird die Stabilität des Plasmas bei Frequenzen über 90 kHz geringer. Zur besseren Vergleichbarkeit des LE-DBDs mit dem Puls- bzw. Rechteckgenerator wird für die nachfolgende Bestimmung der Nachweisgrenze bei einer Frequenz von 87 kHz durchgeführt. Im Gegensatz zum ursprünglichen LE-DBD mit einem Pulsationszyklus von $\sim 1,7 \text{ s}$ und einer Brennphase von $\sim 0,5 \text{ s}$ dauert ein Pulsationszyklus bei Verwendung des Rechteckgenerators nur noch 1 s bei einer Brennphase von $\sim 0,4 \text{ s}$. Da die maximale Plasmaausdehnung annähernd identisch geblieben ist, bedeutet dies einerseits, dass die Zündung des Plasmas bereits bei einem größeren Abstand zwischen Flüssigkeitsmeniskus und Wolframelektrode erfolgt und andererseits, dass das ins Plasma überführte Flüssigkeitsvolumen je Brennphase geringer ist, was jedoch durch die höhere Pulsationsfrequenz ausgeglichen wird.

Bestimmung und Vergleich der Nachweisgrenze

Zur Evaluierung, ob durch den Wechsel auf eine Rechteckquelle mit höherer Flankensteilheit eine verbesserte Nachweisgrenze erreicht werden kann, wurde beispielhaft für Strontium analog zu Abschnitt 5.3.1 eine Konzentrationskurve aufgenommen und die Nachweisgrenze abgeschätzt. Im Vergleich zu der in Abbildung 5.10 dargestellten Kalibrationskurve für Strontium mit derjenigen des ursprünglichen LE-DBDs mit Pulsgenerator, Abbildung 5.5c, sind zwei wesentliche Unterschiede offensichtlich. Sowohl die

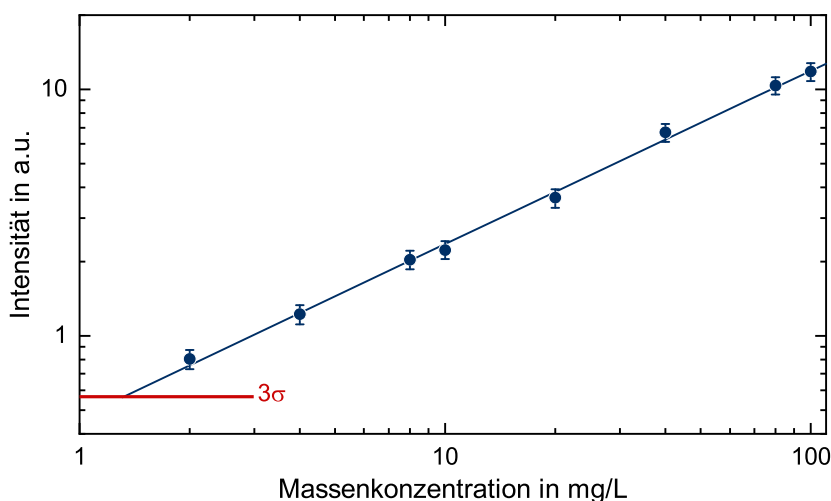


Abbildung 5.10: Kalibrationskurve für Strontium (Sr II-Linie bei 407,8 nm) beim modifizierten Aufbau mit dem SWG-Rechteckgenerator. Weitere Parameter: $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ -Elektrolytlösung, Fluss der Elektrolytlösung von $20 \mu\text{L min}^{-1}$, Frequenz der Rechteckspannung von 87 kHz bei einer Spannung der DC-Hochspannungsquelle von 2,91 kV, 45 s Akquisitionszeit.

Intensität der Strontium-Linie als auch der Hintergrund und die Standardabweichung (3σ -Kriterium) sind um etwa Faktor 2 geringer. Des Weiteren folgt die Kalibrationskurve nicht einer Power-Funktion gemäß Gleichung (5.2), sondern in doppelloarithmischer Darstellung einer Geraden der Form

$$\log(I) = a \log(c) + b. \quad (5.3)$$

mit den Parametern a und b . Die Konzentration am Detektionslimit c_L ergibt sich folglich über

$$\log(c_L) = \frac{1}{a} [\log(I_L) - b] \quad (5.4)$$

und liegt für die Sr II-Linie 407,8 nm bei $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ – eine Verbesserung des LODs um weniger als Faktor 2 (vgl. Tabelle 5.2).

Insgesamt lässt sich die Hypothese, dass eine höhere Flankensteilheit der Generatorspannung, d. h. eine höhere Änderungsrate dU/dt , einen positiven Einfluss auf die Nachweisgrenze des LE-DBDs ausübt, nur bedingt bestätigen. Die Verbesserung des LODs liegt mit nicht mal 50 % deutlich unter den Erwartungen. Da die Emissionsintensität insgesamt mit dem Rechteckgenerator geringer ist, erfolgt durch den Rechteckgenerator folglich keine höhere Energieeinkopplung in das LE-DBD, die zu einem höheren Anregungsgrad und zu einer wesentlichen Verbesserung der Nachweisgrenze führen würde. Ursächlich

für die geringe Verbesserung des LODs ist vielmehr, dass die Hintergrundintensität und Streuung (I_L) um mehr als Faktor 2 reduziert wird. Einziger Vorteil der Rechteckspannung gegenüber dem ursprünglichen System mit Pulsgenerator stellt der Verlauf der Kalibrationskurve dar – diese folgt in der doppellogarithmischen Darstellung einer Geraden, womit die aufwändigere Anpassung einer Power-Funktion entfällt.

Für den avisierten Einsatz des LE-DBDs als einfaches und mobiles Analysesystem stellt der komplexere Aufbau des modifizierten LE-DBDs mit DC-Hochspannungsquelle und Rechteckgenerator keine Verbesserung dar – die Vorteile überwiegen nicht die Nachteile des komplexeren Aufbaus. Zusätzlich zeigte das modifizierte System qualitativ eine schlechtere Langzeitstabilität. Für einzelne analytische Messungen war das modifizierte System zwar stabil (Größenordnung mehrere Minuten), für ein mögliches Einsatzszenario als Prozessüberwachung ist dies jedoch nicht ausreichend – das ursprüngliche LE-DBD mit dem Pulsgenerator zeigte hier eine wesentlich bessere zeitliche Stabilität (>30 min).

5.4 Bestimmung der Anregungstemperatur von Wasserstoff

Um die Population von angeregten atomaren Zuständen im LE-DBD zu beschreiben, wurde die Anregungstemperatur von Wasserstoff mittels der Methode der Linienverhältnisse (vgl. Abschnitt 3.2.2) zweier Wasserstofflinien bestimmt. Der zeitliche Verlauf während einer Brennphase gibt Informationen darüber, ob das LE-DBD trotz des Pulsierens und dem damit einhergehenden dynamischen Plasmavolumen einen stabilen Anregungszustand erreicht. Durch die Untersuchung der Anregungstemperatur bei unterschiedlichen Flussraten und durch die Modifikation der flüssigen Elektrode durch Einbringen von Analyten soll eruiert werden, ob dies wesentlich die Plasmaeigenschaften beeinflusst, die zu Einschränkungen bei der Anwendung als analytisches Nachweissystem führen würden.

Betrachtet wurden die beiden Balmer-Linien bei 656,46 nm (H_α) und 486,27 nm (H_β) mit den in Tabelle 5.5 aufgeführten Liniendaten, im Folgenden als $H_{\alpha\beta}$ -Anregungstemperatur $T_{\alpha\beta}$ bezeichnet. Als Spektrometer wurde das Ocean Optics USB4000-Spektrometer verwendet. Die Intensitätskalibrierung der erfassten Spektren wurden gemäß der Beschreibung in Anhang A.3.3 durchgeführt.

Tabelle 5.5: Verwendete Liniendaten für die Berechnung von $T_{\alpha\beta}$, entnommen aus Wiese und Fuhr¹³³. λ_{vac} bezeichnet die Vakuum-Wellenlängen, A_{ki} die Übergangswahrscheinlichkeit (Einstein-Koeffizient), g_k das statistische Gewicht und E_k das Energielevel des oberen Zustandes des Übergangs.

	Übergang	
	$H_{\alpha} (n : 2 \leftarrow 3)$	$H_{\beta} (n : 2 \leftarrow 4)$
$\lambda_{\text{vac}} / \text{nm}$	656,464	486,270
$A_{ki} / 10^8 \text{ s}^{-1}$	$4,410 \cdot 10^{-1}$	$8,419 \cdot 10^{-2}$
g_k	18	32
E_k / eV	12,0875	12,7485

5.4.1 Zeitlicher Verlauf der Anregungstemperatur

Abbildung 5.11 zeigt die typische Entwicklung von $T_{\alpha\beta}$ während einer Brennphase des Plasmas, wobei als flüssige Elektrode $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ mit einer Flussrate von $40 \mu\text{L min}^{-1}$ und einer Integrationszeit von 25 ms verwendet wurde. Bedingt durch die hier verwendete höhere Flussrate als bei Standardbedingungen beträgt die Brennphase des Plasmas innerhalb eines Pulsationszyklus etwa 1,4 s. Kurz nach der Zündung der Brennphase wird $T_{\alpha\beta}$ maximal – anschließend sinkt $T_{\alpha\beta}$ kontinuierlich bis zum Erlöschen des Plasmas, ohne dass ein stabiler Zustand erreicht wird.

Die zeitliche Entwicklung von $T_{\alpha\beta}$ lässt sich mittels einem Modell des exponentiellen Abfalls in der Form

$$T_{\alpha\beta} = T_0 + A \exp \left\{ -\frac{t - t_0}{\tau} \right\} \quad (5.5)$$

gut beschreiben ($R_{\text{kor}}^2 = 93,4\%$). Bei einer Flussrate von $40 \mu\text{L min}^{-1}$ erhält man für die Abklingrate τ einen Wert von $(0,5 \pm 0,1) \text{ s}$. Dies zeigt, dass das LE-DBD keinen stabilen Status am Ende der Brennzeit erreicht, weil die Brennphase wesentlich kleiner als 5τ ist.

Allein die Vergrößerung des Plasmavolumens während der Brennphase kann diese exponentielle Abhängigkeit der Anregungstemperatur nicht verursachen, wie die nachfolgende Abschätzung zeigt. Aufgrund der visuellen Beobachtung kann angenommen

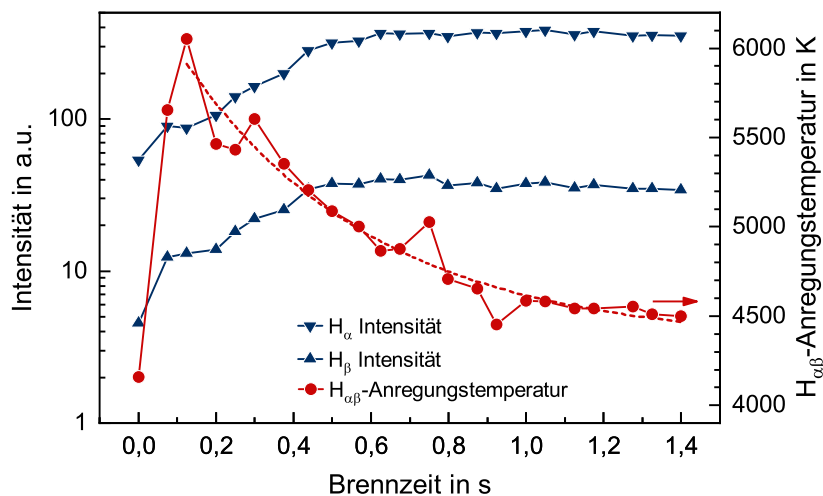


Abbildung 5.11: Typische Entwicklung der $H_{\alpha\beta}$ -Anregungstemperatur während einer Brennphase bei Verwendung von $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ mit einer Flussrate von $40 \mu\text{L min}^{-1}$ als flüssige Elektrode. Die gestrichelte Linie kennzeichnet den Fit der Anregungstemperatur mit einem Modell der Form $T_{\alpha\beta} = T_0 + A \exp \{-(t - t_0)/\tau\}$.

werden, dass die Vergrößerung des Abstandes zwischen Flüssigkeitsmeniskus und Wolframelektrode während des überwiegenden Teils der Brennphase mit gleichbleibender Geschwindigkeit erfolgt, d. h. es liegt eine konstante Transferrate vor – Ausnahme bildet die Start- und Endphase der Brennphase. Die zeitabhängige Länge $d(t)$ des Plasmas lässt sich dann in der Form $d(t) \simeq d_0 + v_{\text{FM}}t$ mit dem Zündungsabstand d_0 und der Geschwindigkeit v_{FM} des Flüssigkeitsmeniskus (entgegengesetzt zur Flussrichtung) beschreiben. Dominierende Prozesse zur Bildung von Wasserstoff im angeregten Zustand sind Stoßprozesse mit Elektronen.

Analog zum 1. Townsend Koeffizienten α lässt sich aus Gleichung (2.30) und (2.31) die Wahrscheinlichkeit p_k für die Anregung des Wasserstoffs über Elektronenstoßprozesse abschätzen über

$$p_k(t) \approx \sigma_t n \exp \left\{ -\frac{E_k d(t) \sigma_t n}{eU} \right\}, \quad (5.6)$$

wobei n die Teilchendichte von Wasserstoff im Grundzustand, U ein geeigneter effektiver Wert der gepulsten Spannung sowie σ_t den totalen Wirkungsquerschnitt über alle möglichen Reaktionen, die über Elektronenstoßprozesse zur Bildung von angeregtem Wasserstoff beitragen, bezeichnet. Wenn nun angenommen wird, dass die zeitliche Entwicklung nur durch die Vergrößerung des Plasmavolumens verursacht wird, bedeutet

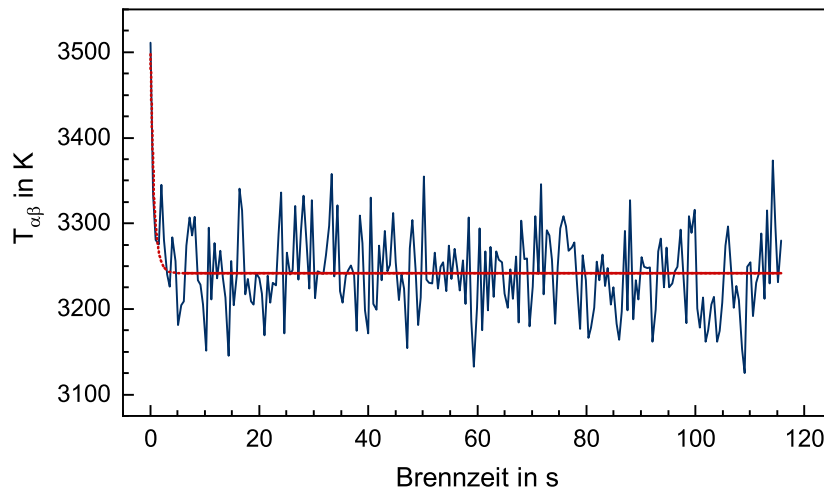


Abbildung 5.12: Typische Entwicklung der $H_{\alpha\beta}$ -Anregungstemperatur bei der früheren, kleineren Version des LE-DBDs.

dies, dass sowohl σ_t als auch n konstant sind. Aufgrund von $n_k \propto p_k$ folgt mit Gleichung (3.10) und (5.6), dass die Anregungstemperatur eine zeitliche Abhängigkeit der Form $v_{FM}t$ enthält, was im Widerspruch zum beobachteten Verlauf steht. Dies bedeutet, dass σ_t bzw. n eine Zeitabhängigkeit aufweisen. Somit verändern sich während der Brennphase die Anteile der wesentlich zur Produktion von angeregtem Wasserstoff beteiligten Prozesse sowie die Zusammensetzung des Plasmas.

Vergleicht man die $H_{\alpha\beta}$ -Anregungstemperatur des LE-DBDs mit der früheren, kleineren Version ohne Pulsationsverhalten, zeigt sich, dass die kleinere Version einen stabilen Anregungszustand erreicht (siehe Abbildung 5.12).^c Nach der Zündphase wird eine konstante Anregungstemperatur bei etwa 3250 K erreicht. Das LE-DBD weist somit eine wesentlich höhere Anregungstemperatur auf, was eine mögliche Ursache für die verbesserte analytische Performanz des LE-DBDs bezogen auf die frühere Version darstellt. Der Vergleich dieser beiden Konfigurationen zeigt jedoch auch, dass bei hinreichender Brenndauer ein stabiler Anregungszustand erreicht werden kann. Dieser wird beim LE-DBD aufgrund der höheren Flüssigkeitstransferrate und der hierdurch bedingten Pulsation der Entladung aber nicht ausgebildet.

^c Der verwendete Plasmareaktor bestand aus einer Quarzglas-Kapillare mit 250 μm Innendurchmesser, einer Wolfram-Elektrode mit 50 μm Durchmesser und einer Einschublänge von 750 μm . Als flüssige Elektrode wurde eine Elektrolytlösung bestehend aus 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ Sr in 1 mol L^{-1} HNO_3 bei einem Fluss von 1 $\mu\text{L min}^{-1}$ eingesetzt. Die vom EFD30-Hochspannungsgenerator gelieferte gepulste Hochspannung betrug $U_{pp} \approx 2,5 \text{ kV}$ bei einer Frequenz von 40 kHz. Aufgenommen wurde das Spektrum mit einem Ocean Optics USB2000 Spektrometer mit einer Integrationszeit von 250 ms und der Mittlung über zwei Integrationszeiten.

5.4.2 Einfluss der Flussgeschwindigkeit und Zusammensetzung der flüssigen Elektrode auf die Anregungstemperatur

In Abbildung 5.13 ist die minimale und maximale $T_{\alpha\beta}$ bei verschiedenen Betriebsparametern dargestellt. Hierbei wurde die Anregungstemperatur für alle Brennphasen innerhalb eines Zeitfensters von 45 s ermittelt und die mittlere minimale und maximale Temperatur sowie die Standardabweichung bestimmt. Die Anzahl der Brennphasen, die in dem untersuchten Zeitfenster auftreten, hängt von den Betriebsparametern ab und liegt zwischen 16 und 32.

Einfluss der Flussgeschwindigkeit

Sowohl die maximale $T_{\alpha\beta}$ zu Beginn der Brennzeit als auch die minimale $T_{\alpha\beta}$ am Brennphasenende sind unabhängig von der Flussrate der flüssigen Elektrode (siehe Abbildung 5.13a). Da die Brennphasendauer des LE-DBDs mit zunehmender Flussrate der flüssigen Elektrode ansteigt und der maximale Abstand am Ende der Brennphase unabhängig von der Flussrate ist, folgt, dass die Abklingrate τ invers proportional zur Flussrate ist.

Die Abklingrate τ kann daher als charakteristische Zeit des Systems interpretiert werden. Für plasmadiagnostische und chemisch-analytische Messungen bedeutet dies, dass LE-DBDs mit unterschiedlichen Flussraten vergleichbar sind, wenn die charakteristische Zeit des Systems bei allen zeitabhängigen Messparametern berücksichtigt wird. Bei einer Erhöhung der Flussrate könnte somit die für analytische Messungen maximal nutzbare Integrationszeit erhöht werden, um eine verbesserte analytische Performanz zu erreichen, ohne dass sich wesentliche Plasmaeigenschaften ändern (vgl. hierzu auch Ref. 34). Zu berücksichtigen dabei ist jedoch, dass das benötigte Probenvolumen entsprechend ansteigt und die Stabilität des LE-DBDs für den Langzeitbetrieb negativ beeinflusst wird.

Einfluss der Zusammensetzung der flüssigen Elektrode

Die Änderung der Zusammensetzung der flüssigen Elektrode durch Zugabe von gelösten Metallen zeigt nur einen geringfügigen Einfluss auf $T_{\alpha\beta}$, siehe Abbildung 5.13b. Untersucht wurden Elektrolytlösungen mit Silber und Palladium in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, da die Emissionsspektren von beiden Elementen nicht mit den Wasserstoffemissionslinien

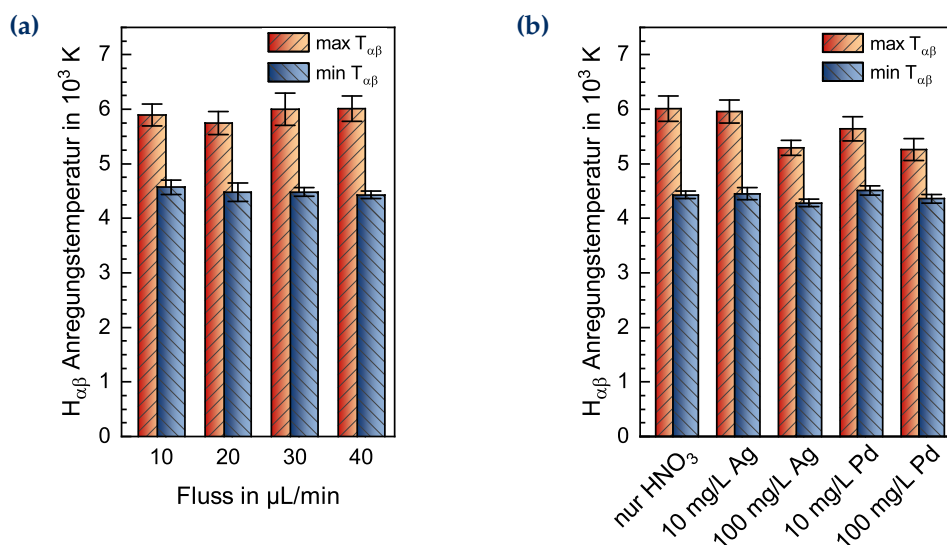


Abbildung 5.13: Minimale und maximale $H_{\alpha\beta}$ -Anregungstemperaturen bei (a) Variation der Flussrate bei Verwendung von $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ HNO₃ als flüssige Elektrode und (b) Variation der flüssigen Elektrode mittels zusätzlich eingebrachter gelöster Metalle bei einer Flussrate von 40 µL min^{-1} . Die Temperatur wurde gemittelt über alle Brennphasen innerhalb eines Zeitfensters von 45 s, die Fehlerbalken kennzeichnen die entsprechenden Standardabweichungen.

H_{α} und H_{β} interferieren. Die maximale $T_{\alpha\beta}$ ist niedriger bei höheren Konzentrationen der gelösten Metalle, wohingegen die minimale Anregungstemperatur hierdurch nicht beeinflusst wird.

Das Plasma wird durch die zusätzlich gelösten Metalle zu Beginn der Brennphase gestört. Diese Störung kann jedoch zum Ende der Brennphase, d. h. bei maximaler Ausdehnung des Plasmavolumens, vernachlässigt werden. Für die analytische Anwendung bedeutet dies, dass auch bei einer Änderung der Zusammensetzung der flüssigen Elektrode durch das Einbringen von Analyten die erzeugten Plasmen zum Ende der Brennphase vergleichbar sind.

Insgesamt zeigt das LE-DBD nicht nur von seinem visuellen Erscheinungsbild, sondern auch von den inneren Prozessen ein dynamisches Verhalten, ohne dass innerhalb einer Brennphase ein statischer Zustand erreicht wird. Jedoch können bei der Betrachtung mehrerer Pulsationszyklen und von Spektren, die am Ende der jeweiligen Brennphase akquiriert werden, stabile Bedingungen für qualitative und quantitative analytische Untersuchungen erreicht werden.

5.5 Mechanismus zum Transfer der flüssigen Elektrode ins Plasma

Für den Flüssigkeitstransfer von der flüssigen Elektrode in das Plasma und dem Phasenübergang von flüssig zu gasförmig ist in den Vorarbeiten zum LE-DBD^{34,35} ein erstes Transfermodell vorgestellt worden. In diesem Modell erfolgt der Transfer über zwei parallel verlaufenden Prozesse, einerseits aus einer thermalen Verdampfung der Flüssigkeit, andererseits aus einem elektroprayartigen Prozess. Diese beiden Prozesse werden ebenfalls bei Entladungen vom ELCAD-Typ (siehe Abbildung 5.1a) diskutiert, zusätzlich wird beim ELCAD Kathodensputtern als dritter Mechanismus vorgeschlagen (vgl. Schwartz *et al.*¹²⁷). Im Gegensatz zum ELCAD-System kann dies beim LE-DBD keinen primären Transferprozess darstellen. Dies liegt in der Polarität der flüssigen Elektrode begründet, die beim LE-DBD im Wesentlichen positiv ist.

5.5.1 Prozess des thermischen Verdampfens

Aus der AAS ist bekannt, dass die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium in wässriger Lösung bei thermaler Verdampfung Erdalkalioxide bilden.^{134–136} Eben solche Erdalkalioxide sind auch beim LE-DBD mittels Emissionsspektroskopie nachweisbar (vgl. Abbildung 5.6 und Anhang B.1.2). Sie stellen ein deutliches Indiz für ein solchen thermischen Prozess dar. In Ref. 34 wird berichtet, dass bei Ersetzung der Wolframelektrode durch eine Elektrode aus medizinischem Stahl diese während der Brennphase des Plasmas zu glühen beginnt und teilweise Temperaturen erreicht werden, die zum Schmelzen der Stahlelektrode führen.

Die mit dem LE-DBD erreichbaren Temperaturen an der festen Elektrode erreichen in Einzelfällen die Schmelztemperatur von Wolfram ($\sim 3400\text{ °C}$), wie die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen in Abbildung 5.14 zeigen. Deutlich ist die Strukturänderung erkennbar, die durch ein kurzzeitiges Schmelzen der Elektrodenoberfläche hervorgerufen wird. Diese hohen Temperaturen sind zwar nur sehr vereinzelt bei größeren Störungen durch Lufteinschlüsse im Zuleitungssystem des LE-DBDs zu erreichen und stellen nicht den Regelbetriebsmodus des LE-DBDs dar^d, jedoch ist davon auszugehen, dass im regulären Betrieb Temperaturen oberhalb der Siedetemperatur der Elektrolytlösung erreicht werden.

^d Bei normalen Betriebsverhalten des LE-DBDs wurden in den Emissionsspektren keine Wolframemissionen detektiert, ein Erreichen entsprechend hoher Temperaturen für den Übergang von Wolfram in die Gasphase kann daher, ebenso wie ein wesentlicher Abtrag der Wolframelektrode und Überführung in das Plasma über Sputtern der Elektrode, ausgeschlossen werden.

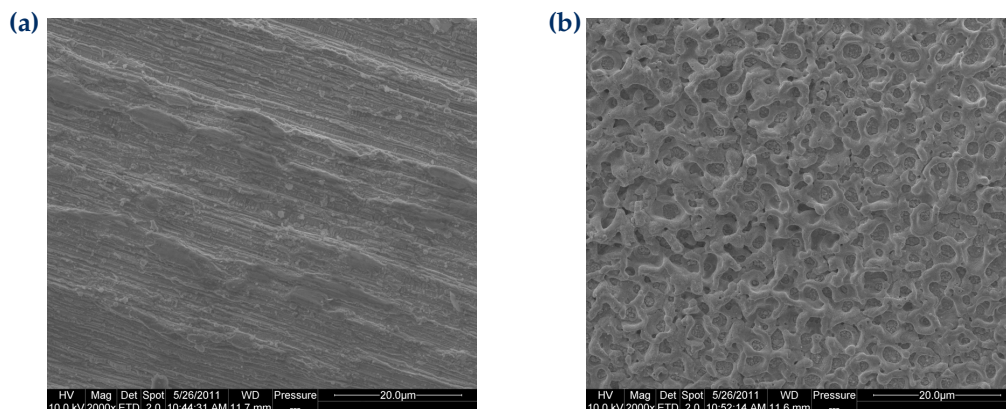


Abbildung 5.14: Rasterelektronenaufnahme der Oberfläche einer (a) unbenutzten Wolframelektrode und (b) einer Wolframelektrode nach starker Plasmastörung. In (b) zeigt sich eine deutliche Oberflächenmodifikation durch kurzzeitiges Schmelzen und Erstarren, die durch eine starke Störung des LE-DBDs aufgrund von Lufteinschlüssen im Zuleitungssystem hervorgerufen wurden.

Eine lokal begrenzte Temperaturerhöhung der flüssigen Elektrode konnte durch den Einsatz von Thermochrom-Partikeln nachgewiesen werden. Hierzu wurden der 1 mol L^{-1} HNO_3 -Elektrolytlösung WorléeTherm BT-31 Pigmente (Worlée-Chemie GmbH, Hamburg, Pigmentgrößen $1 \dots 10 \mu\text{m}$) zugesetzt, die bei einer Temperatur von $31 \text{ }^\circ\text{C}$ einen reversiblen Farbumschlag von Blau nach Transparent aufweisen. Bei Flussraten bis $10 \mu\text{L min}^{-1}$ konnte trotz der Partikel ein Plasma mit dem typischen pulsierenden Charakter aufrecht erhalten werden. Der Farbumschlag von Blau nach Transparent erfolgte nur während der Brennphase des LE-DBDs und in der Flüssigkeitssäule nur in einem Bereich bis etwa $600 \mu\text{m}$, ausgehend vom Flüssigkeitsmeniskus. Dies zeigt, dass trotz der kontinuierlichen Zufuhr von (kalter) Elektrolytlösung eine lokal und zeitlich begrenzte Aufheizung der flüssigen Elektrode erfolgt.

5.5.2 Nachweis eines elektroprayartigen Prozesses

Einen Hinweis auf einen zweiten Transfermechanismus, der auf einem elektroprayartigen Prozess basiert^{137,138}, gab in den Vorarbeiten^{34,35} die hohe Intensität der einfach geladenen Ionenlinien bei der Untersuchung von Erdalkalimetallen (siehe Anhang B.1.2). Die emissionsstärkste Ionenlinie zeigt unter Berücksichtigung der wellenlängenabhängigen Sensitivität des Spektrometers eine vergleichbare oder höhere Intensität als die Emissionslinie von neutralen Erdalkaliatomen, vgl. Abschnitt 5.3.1. Für Strontium ist

Tabelle 5.6: Übersicht der wichtigsten Emissionsübergänge von neutralem und einfach geladenen Strontium (Sr I bzw. Sr II; Werte entnommen aus Ref. 62).

	Sr I	Sr II	Sr II
Übergang	$5s^2 \ ^1S_0 \leftarrow 5s5p \ ^1P_1^o$	$4p^65s \ ^2S_{1/2} \leftarrow 4p^65p \ ^2P_{3/2}^o$	$4p^65s \ ^2S_{1/2} \leftarrow 4p^65p \ ^2P_{1/2}^o$
λ_{ik} / nm	460,7331	407,7714	421,5524
$A_{ki} / 10^8 \text{ s}^{-1}$	2,01	1,41	1,26
E_i / eV	0,0	0,0	0,0
E_k / eV	2,690	3,040	2,940
g_i	1	2	2
g_k	3	4	2

beispielsweise der Einsteinkoeffizient A_{ki} der Sr II-Linie bei 407,77 nm um etwa $\frac{1}{3}$ geringer als für die Sr I-Linie bei 460,73 nm (siehe Tabelle 5.6). Mit Gleichung (3.2) kann folglich abgeschätzt werden, dass die Teilchendichte von angeregten Sr-Ionen mindestens 25 % über derjenigen von angeregten Sr-Atomen liegt.

Unter der Annahme, dass der Transferprozess der Flüssigkeit in das Plasma nur durch thermisches Verdampfen hervorgerufen wird, müsste zunächst eine Dissoziation von SrO bzw. SrOH erfolgen (Dissoziationsenergie $D_0[\text{SrO}] = 4,06 \text{ eV}$, $D_0[\text{SrOH}] = 4,36 \text{ eV}$)^{139,140}, gefolgt von einer Ionisierung ($E_{\text{IP}}[\text{Sr}] = 5,69 \text{ eV}$)⁶² und Anregung des Sr-Ions. Aus energetischer Betrachtung ist ein solcher Reaktionsweg zur Erzeugung von angeregten Sr-Ionen möglich, jedoch ist die Reaktionsrate sehr gering. Eine wesentlich höhere Rate zur Bildung von angeregtem, neutralem Strontium (Sr I-Linien) wäre hier zu erwarten und widerspricht der obigen Abschätzung zur Teilchendichte. Thermisches Verdampfen kann somit nicht das Emissionsverhalten der Erdalkalimetalle erklären. Vielmehr wird ein weiterer Transferprozess in Form eines elektroprayartigen Mechanismus benötigt, der direkt Ionen produziert.

Eine Möglichkeit, einen solchen elektroprayartigen Mechanismus messtechnisch nachzuweisen, ist die Untersuchung von Elementen, bei denen die Bildung von Ionen über plasmachemische und Stoßprozesse energetisch unwahrscheinlich ist, hingegen über ein Elektropray gebildet werden können. Ein hierfür geeignetes Element stellt Lanthan (La) dar, welches zur Gruppe der Lanthanoide gehört und in verdünnten Säuren La^{3+} -Ionen bildet. Untersucht wurde eine Lanthanlösung mit einer Konzentration von 1 g L^{-1} $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ in 1 mol L^{-1} HNO_3 . Für die Erfassung des Spektrums wurde der TwinCompass Echelle-Spektrograph eingesetzt, um die notwendige spektrale Auflösung zu erhalten.

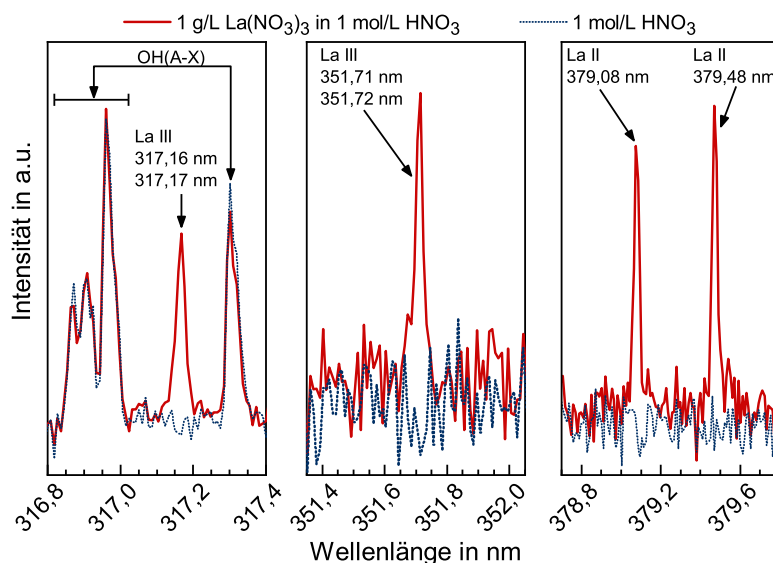


Abbildung 5.15: Ausschnitte aus dem Spektrum einer 1 g L^{-1} La-Lösung in 1 mol L^{-1} HNO₃, gemessen mit dem TwinCompass Echelle-Spektrographen. Aufnahmeparameter: $3,2 \text{ kV}_{\text{pp}}$, $20 \mu\text{L min}^{-1}$, Beobachtungsposition etwa $200 \mu\text{m}$ von der Wolframelektrode in Richtung der Flüssigkeit, 32 s Integrationszeit.

Im Emissionsspektrum sind neben den Emissionen von neutralem (La I) und einfach ionisiertem (La II) Lanthan zusätzlich Emissionslinien vom zweifach ionisierten Lanthan (La III) nachweisbar. Ausschnitte des Emissionsspektrums mit La II und La III-Linien zeigt Abbildung 5.15. Die beiden La III-Linien bei $317,2 \text{ nm}$ gehörten zum Übergang $6s \ ^2S_{1/2} \leftarrow 6p \ ^2P_{3/2}^o$ und bei $351,7 \text{ nm}$ zum Übergang $6s \ ^2S_{1/2} \leftarrow 6p \ ^2P_{1/2}^o$. Das untere Energielevel der Übergänge liegt bei $1,685 \text{ eV}$, die oberen Level bei $5,594 \text{ eV}$ bzw. $5,210 \text{ eV}$.¹⁴¹

Beim thermischen Verdampfung von Lanthan wird Lanthanmonoxid LaO gebildet und nicht das Sesquioxid La₂O₃.¹⁴³ Ein Reaktionsschema zur Anregung von La²⁺ über thermisches Verdampfen ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Im Verhältnis zur obigen Betrachtung bei Erdalkalimetallen sind die hier benötigten Energien zur Dissoziation von LaO und LaO⁺ sowie der weiteren Ionisierung von La⁺ nochmals höher. Für ein Plasma, welches in einer Wasser- und Hydroxylatmosphäre betrieben wird, ist die Wahrscheinlichkeit für solche Prozessketten aufgrund des Quenchings durch Energietransfer zur Anregung des OH(A-X) Bandes (Anregungsenergien $3 \dots 6 \text{ eV}$) vernachlässigbar. Nur der direkte Transfer von ionisierten Atomen oder Molekülen aus der Flüssigkeit in das Plasma über einen elektro sprayartigen Prozess kann die beobachteten La III-Emissionslinien erklären.

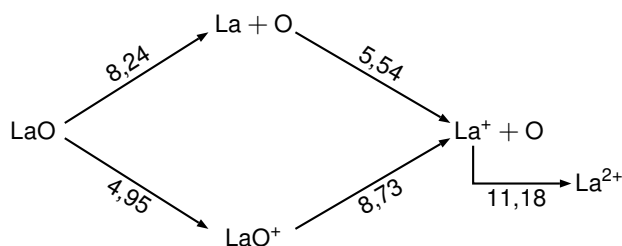
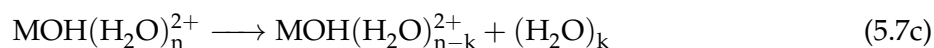
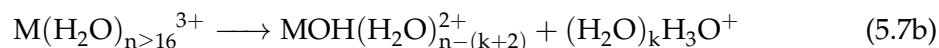
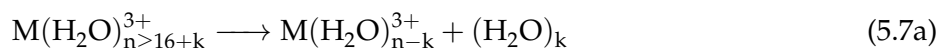
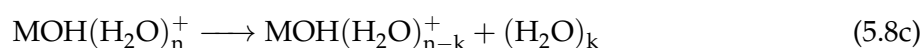
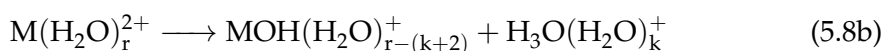
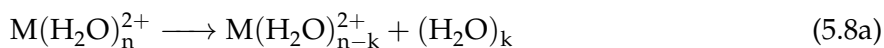


Abbildung 5.16: Reaktionsschema zur Bildung von La^{2+} über thermisches Verdampfen (modifiziert nach Ref. 142; angegebene Energien in eV aus Refs. 142 und 62).

Blades *et al.* zeigten mittels Massenspektrometrie in Verbindung mit Elektrospray-Ionisierung (ESI-MS), dass dreifach geladene Ionen M^{3+} ($\text{M}=\text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$) in wässriger Lösung zu Ionen $\text{MOH}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ in der Gasphase führen, die eine um Eins verringerte Ladung aufweisen.¹⁴⁴ Für die dreiwertigen Metallionen La, Ce und Eu fanden Bush *et al.* neben den ladungsreduzierten Ionen auch dreifach geladene Ionencluster $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ für Hydrierungsstufen $n \geq 16$.¹⁴⁵ Mehrfache Dehydrierung, Gleichung (5.7a) und (5.7c), sowie Ladungsreduktion (5.7b) führt zu MOH^{2+} . Dieses kann anschließend zu einem doppelt geladenen Metallion M^{2+} dissoziiert (5.7d) und angeregt werden. Für Lanthan wird von Schröder *et al.* die Dissoziationsenergie für die Reaktion $\text{LaOH}^{2+} \rightarrow \text{La}^{2+} + \text{OH}$ mit $D_0 = 5,7 \text{ eV}$ angegeben.¹⁴⁶ Diese liegt wesentlich niedriger als die Dissoziationsenergie für LaO bzw. LaO^+ (vgl. Abbildung 5.16).



Ein vergleichbares Reaktionsschema für zweifach geladene Erdalkali- und Übergangsmetallionen in wässriger Lösung wurde ebenfalls von Blades *et al.* berichtet. Es ist in den nachfolgenden Gleichungen (5.8a)–(5.8d) dargestellt:¹⁴⁷



Die Hydrierungsstufe r , bei der eine Reaktion mit Ladungsreduzierung mittels kollisionsinduzierter Dissoziation (*collision-induced dissociation*, CID) gemäß Gleichung (5.8b)

stattfindet, hängt von dem doppelt geladenen Metalhydrat-Ion ab. Peschke *et al.* ermittelte diese für verschiedene Elemente und berichtet Hydrierungsstufen von $r[\text{Mg}] = 3$, $r[\text{Ca}] = 2$, $r[\text{Sr}] = 2$, $r[\text{Ba}] = 0$, $r[\text{Mn}] = 3$, $r[\text{Co}] = 4$ und $r[\text{Zn}] = 5$.¹⁴⁸

Aus der obigen Betrachtung folgt, dass ein elektroprayartiger Prozess die beobachteten Ionenlinien erklären kann. Beim LE-DBD ist für Lanthan die Bildung von zweifach ionisierten angeregten Zuständen aus energetischen Betrachtungen nur über diesen elektroprayartigen Prozess möglich, was den Nachweis erbringt, dass beim LE-DBD der Transferprozess aus zwei Komponenten besteht: thermisches Verdampfen und ein elektroprayartiger Prozess.

5.6 Untersuchung zur axialen Plasmazusammensetzung

Für räumlich aufgelöste Messungen mit hoher spektraler Auflösung wurde der Aufbau mit dem TwinCompass Echelle-Spektrographen verwendet, da dieses im Gegensatz zum Aufbau mit dem Ocean Optics Spektrometer mehr Informationen über die Prozesse in den verschiedenen Entladungsregionen liefert. Während beim Aufbau mit dem Ocean Optics Spektrometer durch die Glasfaser annähernd die Emission des gesamten Plasmas akkumuliert erfasst wird, wird beim TwinCompass-Aufbau durch die 1:1-Abbildung auf den Eintrittsspalt nur eine axiale Schicht von 50 μm erfasst. Da die emittierte Intensität des LE-DBDs für räumlich aufgelöste Messungen mit kleinen Integrationszeiten zu gering ist, wurde für diese Untersuchung eine Integrationszeit von 60 s verwendet. Durch die lange Integrationszeit ist eine ausreichende Intensität für die Auswertung gewährleistet. Nachteil dieser Methode ist, dass durch die Pulsation der Entladung (vgl. Abschnitt 5.2.2) nur ein über alle Phasen der Plasmaentwicklung integriertes Signal erhalten werden kann.

Abbildung 5.17 zeigt ein hochaufgelöstes Spektrum in der Nähe der Wolframelektrode, bei dem als flüssige Elektrode eine Lösung aus 100 mg L^{-1} Sr in 1,0 mol L^{-1} HNO_3 verwendet wurde. Das UV-VIS-Spektrum in Abbildung 5.17a enthält die Emissionen vom OH(A-X)-Band zwischen 280 nm und 330 nm sowie die Sr II-Linien 407,8 nm und 421,6 nm (vgl. Tabelle 5.6). Die Linie bei 347,5 nm gehört ebenfalls zum einfach ionisierten Strontium (Übergang $4p^65p^2P_{3/2}^o \leftarrow 4p^65d^2D_{3/2}$). In dem in Abbildung 5.17b gezeigten VIS-NIR-Bereich sind die prominentesten Linien die beiden Sr II-Übergänge, die Sr I-Linie bei 460,7 nm, die Wasserstoff Balmer-Linie H_α bei 656,3 nm und das Sauerstoff-triplett bei 777,2 nm (Übergänge $3s^5S_2^o \leftarrow 3p^5P_{\{1,2,3\}}$). Zusätzlich enthält das Spektrum

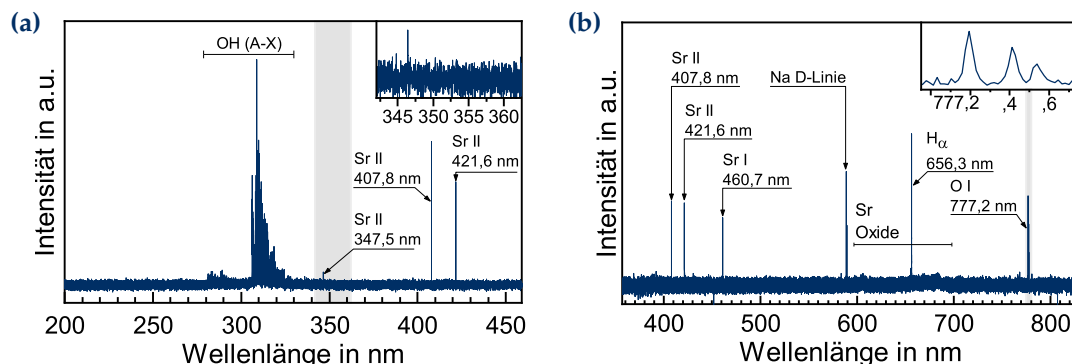


Abbildung 5.17: Hochaufgelöstes Spektrum von 100 mg L^{-1} Sr in $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 für (a) UV-VIS und (b) VIS-NIR Messbereich des TwinCompass Echelle-Spektrographs. Weitere Parameter: $3,6 \text{ kV}_{pp}$, $12 \mu\text{L min}^{-1}$, Beobachtungsposition $200 \mu\text{m}$ bezogen auf die Wolframelektrode in Richtung der Flüssigkeit.

bei 589 nm das Natrium D-Linien-Dublett, welches durch Verunreinigung der Probe nachweisbar ist. Das Inset zeigt das Auflösungsvermögen des TwinCompass mit dem vollständig aufgelösten O I Triplet bei $777,2 \text{ nm}$. Die leichte Erhöhung der Basislinie zwischen 640 nm und 690 nm wird durch Emission von Strontiumoxiden hervorgerufen. Anders als bei Messungen mit niedriger spektraler Auflösung (Ocean Optics USB 4000) ist keine Emission der H_β -Balmerlinie bei $486,1 \text{ nm}$ messbar.

Die räumliche Verteilung von verschiedenen Linien in Abbildung 5.18a zeigt, dass sich die Plasmazusammensetzung über die Ausdehnung des Plasmas ändert. Aufgrund der Pulsation der Entladung reduziert sich die effektive Messzeit für Beobachtungsvolumina, die weiter von der Wolframelektrode entfernt sind.^e Jedoch ist dieser Effekt identisch für alle Emissionslinien und kann nicht die unterschiedlichen Verteilungen hervorrufen. Beginnend von der flüssigen Elektrode aus lässt sich der maximale relative Anteil an der Gesamtemission wie folgt ordnen:

- ▶ Hydroxyl-Radikal
- ▶ Sauerstoff und Wasserstoff
- ▶ Emissionen von neutralen Metallen
- ▶ Emissionen von ionisierten Metallen (falls vorhanden)

^e Da die Zündung des Plasmas bei etwa einem Abstand von $200 \mu\text{m}$ zwischen Wolframelektrode und Flüssigkeitsmeniskus erfolgt, ist für alle Positionen $x > -0,2 \text{ mm}$ die effektive Messzeit identisch. Für die Positionen $-1,0 \text{ mm} \leq x \leq -0,2 \text{ mm}$ reduziert sich die effektive Messzeit um etwa 20 % je $0,2 \text{ mm}$.

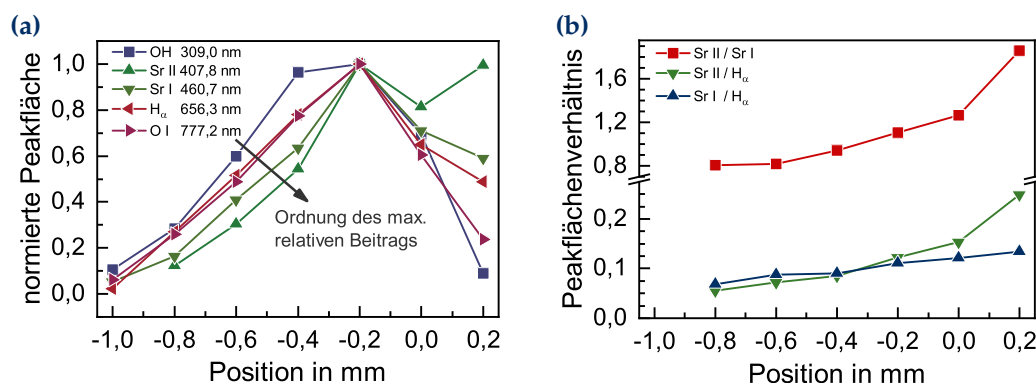


Abbildung 5.18: Räumlich aufgelöste Messung mit dem TwinCompass Echelle-Spektrographen. **(a)** Axiale Verteilung der dominanten Emissionslinien, wobei für jede Linie die Peakflächen auf die maximale Peakfläche normiert wurden. **(b)** Axiale Verteilung von verschiedenen Peakflächenverhältnissen (Sr II: 407,8 nm; Sr I: 460,7 nm; H_α: 656,3 nm). Bezugspunkt der Position ist das Ende der Wolframelektrode; negative Werte bezeichnen den Abstand in Richtung der flüssigen Elektrode. Betriebsbedingungen: 87 kHz, 3,6 kV_{pp}, 12 μL min⁻¹, flüssige Elektrode bestehend aus 100 mg L⁻¹ Sr in 1,0 mol L⁻¹ HNO₃, 60 s Integrationszeit.

Abbildung 5.18b zeigt die räumliche Verteilung verschiedener Linienvverhältnisse. Das Verhältnis zwischen neutralem Strontium und Wasserstoff zeigt einen linearen Anstieg in Richtung der Wolframelektrode, wohingegen die Verhältnisse zwischen einfach ionisiertem Strontium zu Wasserstoff bzw. neutralem Strontium eine nichtlineare Verteilung aufweisen und eher einer Exponential- oder Potenzverteilung folgen. Im Bereich der Wolframelektrode werden somit überproportional mehr angeregte Strontiumionen detektiert als im Plasmavolumen in Flüssigkeitsmeniskusnähe.

Diese axiale Verteilung und Linienvverhältnisse ist konsistent mit dem im Abschnitt 5.5 beschriebenen Transfermechanismus. Hydrierte Strontiumionen, die mittels dem elektro-sprayartigen Prozess in das Plasma transferiert werden, erfahren durch das pulsierende elektrische Feld eine zusätzliche Beschleunigung in Richtung der Wolframelektrode. Dies gilt nicht für diejenigen Strontiumatome, die über thermisches Verdampfen als Strontiumoxide in das Plasma übergehen. Zudem müssen die hydrierten Strontiumionen zunächst dehydriert werden, vgl. Gleichungen (5.8a)–(5.8c), bevor, wie auch bei den Strontiumoxiden, Dissoziation und Anregung erfolgen. In der hierfür benötigten Zeit konnten sich die Ionen bereits weiter zur Wolframelektrode bewegen, wodurch die beobachtete Verteilung zwischen neutralem und ionisiertem Strontium folgt. Die

ebenfalls beobachtete Erhöhung des Linienverhältnisses zwischen neutralem Strontium und Wasserstoff ist durch Rekombination von ionisiertem Strontium zu erklären.

Beachtet werden muss diese axiale Verteilung bei analytischen Messungen, wenn das untersuchte Volumen nicht dem gesamten Plasmavolumen entspricht. Dies ist der Fall, wenn – wie beim verwendeten TwinCompass – nur ein Teilbereich des Plasmavolumens auf den Eintrittsspalt abgebildet wird oder eine optische Faser verwendet wird, deren Durchmesser nicht annähernd der maximalen Plasmaausdehnung entspricht. Gegebenenfalls könnte dies aber genutzt werden, um die Sensitivität des LE-DBD zu erhöhen – insbesondere bei Elementen, deren Emissionslinien mit der OH-Emission interferieren. Für reproduzierbare Ergebnisse bedingt dies jedoch einen sehr stabilen Aufbau und genaue Justage.

Selbstgenerierte Plasmaatmosphäre

Normalerweise sind bei Plasmen, die unter Umgebungsluft betrieben werden, immer Emissionen vom 2. positiven System des molekularen Stickstoffs vorhanden (Übergang $N_2(B^3\Pi_g^+) \leftarrow N_2(C^3\Pi_u^+)$), z. B. das Band um 357 nm. Im Fall des LE-DBDs sind keine Emissionen vom molekularem Stickstoff sichtbar, wie das Inset in Abbildung 5.17a zeigt. Durch den Transfer der flüssigen Elektrode in das Plasma wird die Umgebungsluft in der Kapillare bereits kurz nach der Zündung der Brennphase verdrängt. Das Plasma läuft somit in einer selbstgenerierten Wasserdampf und OH-Atmosphäre (vgl. Mezei und Cserfalvi¹⁴⁹ für ein analoges Verhalten beim ELCAD).

Dies lässt sich durch die folgende Abschätzung nachvollziehen: Bei einem Fluss von $20 \mu\text{L min}^{-1}$ und einem Innendurchmesser der Kapillare von $d = 700 \mu\text{m}$ beträgt die Geschwindigkeit der Flüssigkeit in Richtung der Wolframelektrode $v_{\text{Fl}} = 870 \mu\text{m s}^{-1}$. Aus der Brenndauer ($t_{\text{B}} \simeq 0,5 \text{ s}$) und der Differenz zwischen Plasmaend- und -zündpunkt ($\sim 700 \mu\text{m}$) ergibt sich eine effektive konstante Rücklaufgeschwindigkeit des Flüssigkeitsmeniskus während der Brennphase von $v_{\text{eff}} \simeq -1400 \mu\text{m s}^{-1}$. Die Überföhrungsrate k_{trans} von Flüssigkeit ins Plasma ergibt sich über:

$$k_{\text{trans}} = \frac{\pi}{4} d^2 (v_{\text{Fl}} - v_{\text{eff}}) \simeq 0,87 \mu\text{L s}^{-1} \quad (5.9)$$

Das Plasma zündet, wenn der Abstand zwischen Flüssigkeitsmeniskus und Wolframelektrode hinreichend klein ist ($\ell_{\text{Gap}} \simeq 200 \mu\text{m}$) – für das zeitabhängige Plasmavolumen folgt daher:

$$V_{\text{P}}(t) = \frac{\pi}{4} d^2 (\ell_{\text{Gap}} + |v_{\text{eff}}|t) \quad \text{mit} \quad 0 < t \leq t_{\text{B}} \quad (5.10)$$

Für $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ in H_2O beträgt die Gesamtteilchenzahl je Volumen $N_V = 55 \text{ mol L}^{-1}$. Mit dem molaren Normvolumen $V_{\text{mn}} = 22,4 \text{ L mol}^{-1}$ lässt sich das Gasvolumen der ins Plasma überführten Flüssigkeit abschätzen zu:

$$V_{\text{trans}}(t) = k_{\text{trans}} t N_V V_{\text{mn}} \quad (5.11)$$

Bereits nach $70 \mu\text{s}$ gilt $V_{\text{trans}}(t) > V_P(t)$, bei maximaler Ausdehnung und Ende der Brennzeit nimmt die ins Plasma überführte Flüssigkeit ein Gasvolumen von $V_{\text{trans}} \simeq 540 \mu\text{L}$ ein, wohingegen das maximale Plasmavolumen V_P nur $\sim 0,35 \mu\text{L}$ beträgt. Hieraus wird ersichtlich, dass bereits kurz nach Zündung des Plasmas die Umgebungsatmosphäre durch eine selbst generierte Atmosphäre ersetzt wird.

5.7 Bestimmung der Elektronendichte und -temperatur

Experimentelle Möglichkeiten und Einschränkungen zur emissionsspektroskopischen Bestimmung der Elektronendichte wurden bereits in den Abschnitten 3.3.3 und 4.5 diskutiert. Wie in Abschnitt 5.6 dargestellt, ist beim LE-DBD bei Verwendung von spektral hochauflösenden Spektrographen mit kleinem Beobachtungsvolumen die Intensität der H_β -Balmerlinie derart gering, dass diese nicht nachweisbar ist. Da das LE-DBD während der Brennphase des Plasmas eine selbst generierte Atmosphäre erzeugt, ist eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration durch Zugabe von Wasserstoffgas nicht möglich. Durch Verwendung des Ocean Optics Spektrometers kann zwar H_β detektiert werden, jedoch ist die spektrale Auflösung für die benötigte Analyse des Linienprofils zu gering. Während bei der MHCD für die Abschätzung der Elektronendichte H_α herangezogen wurde, siehe Abschnitt 4.5, wurde beim LE-DBD die Starkverbreiterung von drei Strontiumlinien (Sr I $460,73 \text{ nm}$ sowie die beiden Sr II-Linien bei $407,77 \text{ nm}$ und $421,55 \text{ nm}$, vgl. Tabelle 5.6) verwendet. Durch die Nutzung von drei Linien lässt sich nicht nur die Elektronendichte n_e , sondern auch die Elektronentemperatur T_e abschätzen, da die Starkverbreiterung in schwachem Maße von T_e abhängt. Ein weiterer Vorteil von Strontium gegenüber Wasserstoff ist der geringere Einfluss der Gastemperatur, die für das LE-DBD nur als grobe Abschätzung bekannt ist.

Die Messung erfolgte mit dem MOSES Spektrographen (vgl. Abschnitt 5.2), wobei das Plasma etwa $200 \mu\text{m}$ von der Wolframelektrode in Richtung der flüssigen Elektrode untersucht wurde. Betrieben wurde das Plasma mit den in Tabelle 5.1 aufgeführten Standardparametern, als flüssige Elektrode wurde 100 mg L^{-1} Strontium in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$

eingesetzt. Erfasst wurden 5 aufeinander folgende Spektren mit 45 s-Integrationszeit, die zu einem Spektrum akkumuliert wurden.

5.7.1 Ermittlung der Starkverbreiterung aus den Linienprofilen

Das Profil der gemessenen Emissionslinien ist im Allgemeinen eine Konvolution aus verschiedenen Verbreiterungsmechanismen mit LORENTZ'schen und GAUSS'schen Anteilen und somit ein VOIGT-Profil (siehe Abschnitt 3.3.5). Die Dopplerverbreiterung lässt sich nach Gleichung (3.23) mit der Gastemperatur T_g und dem Atomgewicht für Strontium ($M = 88$) berechnen. Das Instrumentenprofil des MOSES Spektrographen ist ebenfalls ein reines GAUSS-Profil, dessen Instrumentenbreite $\delta\lambda_I$ mit einer Platin-Hohlkathodenlampe abgeschätzt wurde (siehe Anhang A.2.2). Aufgrund der hohen Masse des Strontiumatoms ist die DOPPLER-Verbreiterung $\delta\lambda_D$ klein. $\delta\lambda_D$ ist in einem Gastemperaturbereich von 300 K bis 2000 K um Faktor 0,5 bis 0,1 geringer als $\delta\lambda_I$. Für dielektrisch behinderte Entladungen bei Atmosphärendruck liegt die Gastemperatur üblicherweise deutlich unter 1000 K. Unter der Annahme einer Gastemperatur von 500 K beträgt die berechnete GAUSS'sche Halbwertsbreite 6,42 pm für die Sr I-Linie und 6,29 pm für die beiden Sr II-Linien, siehe Tabelle 5.7.

STARK ($\delta\lambda_S$) und natürliche ($\delta\lambda_N$) Linienverbreiterung führen zu einem LORENTZ-Profil. Die gesamte LORENTZ-Halbwertsbreite $\delta\lambda_L$ ist die lineare Summe beider Anteile (vgl. Abschnitt 3.3.5):

$$\delta\lambda_L = \delta\lambda_S + \delta\lambda_N \quad (5.12)$$

Druckverbreiterungsmechanismen wurde aufgrund ihres geringen Einflusses im vorliegenden Fall nicht berücksichtigt. Die natürliche Linienbreite kann mit dem EINSTEIN'schen Emissionskoeffizienten A_{ki} (vgl. Tabelle 5.6) unter Verwendung von Gleichung (3.15) berechnet werden.

Tabelle 5.7: Natürliche ($\delta\lambda_N$), Doppler- ($\delta\lambda_D$ bei 500 K) und Instrumentenhalbwertsbreite ($\delta\lambda_I$) sowie die aus $\delta\lambda_D$ und $\delta\lambda_I$ resultierende GAUSS-Halbwertsbreiten ($\delta\lambda_G$) für Sr-Emissionslinien.

	Emissionslinie	$\delta\lambda_N/\text{pm}$	$\delta\lambda_D/\text{pm}$	$\delta\lambda_I/\text{pm}$	$\delta\lambda_G/\text{pm}$
Sr I	460,733 nm	$2,26 \cdot 10^{-3}$	0,79	$6,37 \pm 0,07$	6,42
Sr II	407,771 nm	$1,24 \cdot 10^{-3}$	0,70	$6,25 \pm 0,07$	6,29
Sr II	421,552 nm	$1,19 \cdot 10^{-3}$	0,72	$6,25 \pm 0,07$	6,29

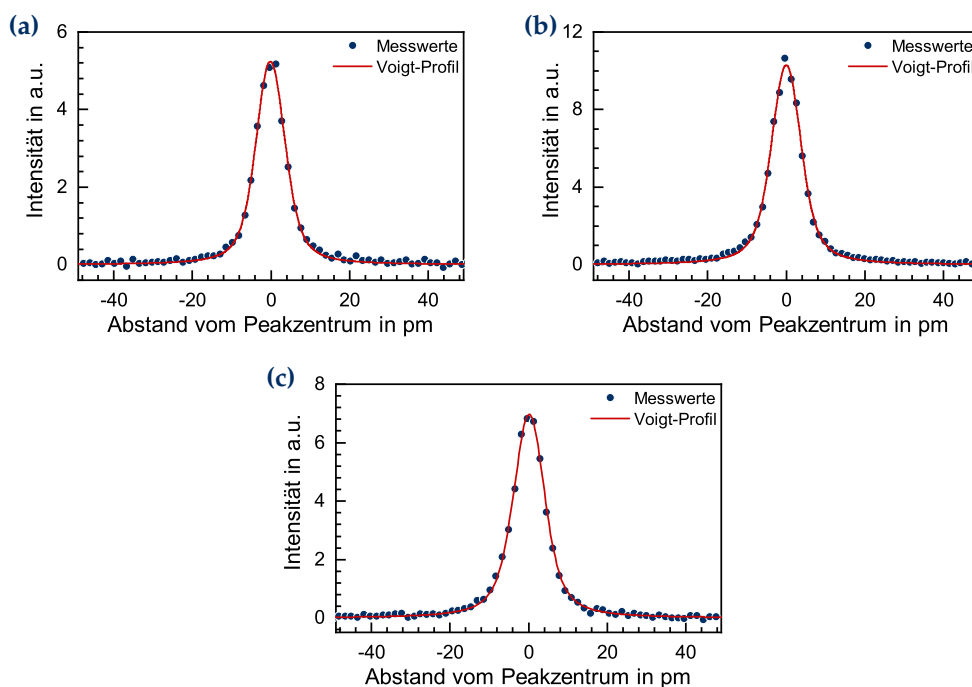


Abbildung 5.19: VOIGT-Profilanpassung an (a) Sr I-Linie bei 460,73 nm, (b) Sr II-Linie bei 407,77 nm und (c) Sr II-Linie bei 421,55 nm. Für die Anpassung wurde der GAUSS'sche Anteil entsprechend Tabelle 5.7 fixiert.

Tabelle 5.8: Erhaltene Halbwertsbreiten aus der Anpassung eines VOIGT-Profiles an die gemessenen Strontiumlinien. $\delta\lambda_V$ ist die FWHM des VOIGT-Profiles, $\delta\lambda_L$ die FWHM des LORENTZ-Anteils und R^2 der Korrelationskoeffizient der Profilanpassung. Für den fixierten GAUSS-Anteil wurde eine Gastemperatur von 500 K angenommen.

	Emissionslinie	$\delta\lambda_V/\text{pm}$	$\delta\lambda_L/\text{pm}$	$R^2/\%$
Sr I	460,73 nm	$8,88 \pm 0,05$	$4,09 \pm 0,08$	99,23
Sr II	407,77 nm	$8,97 \pm 0,04$	$4,41 \pm 0,06$	99,55
Sr II	421,55 nm	$9,48 \pm 0,04$	$5,15 \pm 0,06$	99,58

Aus dem aufgenommenen Spektrum wurde die LORENTZ-Halbwertsbreite der drei Strontiumlinien über eine Anpassung eines VOIGT-Profiles bestimmt (siehe Abbildung 5.19 und Tabelle 5.8), wobei als Anpassungsmethode ein nicht-linearer LEVENBERG-MARQUARDT Minimierungsalgorithmus verwendet wurde. Der GAUSS'sche Anteil wurde hierfür auf die in Tabelle 5.7 angegebenen Werte fixiert. Wird die angenommene Gastemperatur für den Dopplerbeitrag von 500 K auf 2000 K erhöht, so verringert sich die angepasste

LORENTZ-Halbwertsbreite um nicht mehr als 3,3 %. Die Gastemperatur beeinflusst $\delta\lambda_L$ folglich nur gering. Im Folgenden wird die so erhaltene LORENTZ-Halbwertsbreite $\delta\lambda_L$ als STARK-Halbwertsbreite $\delta\lambda_S$ verwendet, da die natürliche Linienbreite $\delta\lambda_N$ um mehr als drei Größenordnungen geringer ist als $\delta\lambda_L$ und vernachlässigt werden kann.

5.7.2 Abschätzung der Elektronendichte und -temperatur

Zur Abschätzung der Elektronendichte und -temperatur werden entsprechende Referenzwerte für die untersuchten atomaren und ionischen Strontiumlinien benötigt. Dimitrijević und Sahal-Bréchet berechneten mit einem semiklassischen Ansatz für Übergänge des neutralen Strontiums die Starkverbreiterung für n_e zwischen 10^{15} bis 10^{18} cm^{-3} sowie T_e zwischen 2500 bis 50 000 K.¹⁵⁰ Für mehrere Sr II-Übergänge berechneten Duan *et al.* die Starkverbreiterung beim Stoß mit Elektronen unter Verwendung von quantenmechanischen Berechnungen innerhalb des Modells der *Impact Approximation Theory* ($n_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T_e = 10000 - 40\,000 \text{ K}$).¹⁵¹

Aus den tabellierten Werten in Refs. 150 und 151 wurde auf den logarithmierten Werten eine polynomische Anpassung zweiten Grades der Form

$$\log(\delta\lambda_S) = a_0 + a_1 \log(T_e) + a_2 \log^2(T_e) + \log(n_e) \quad (5.13)$$

durchgeführt. Hierbei wurde berücksichtigt, dass für Ionenlinien die Starkverbreiterung linear von n_e abhängt und für neutrale Atomlinien in guter Näherung ein linearer Zusammenhang angesetzt werden kann.¹⁰⁷ Mit Gleichung (5.13) lässt sich die Starkbreite $\delta\lambda_S$ (in nm) in Abhängigkeit der Elektronentemperatur T_e (in K) und Elektronendichte n_e (in 10^{17} cm^{-3}) bestimmen, wobei die ermittelten Polynomkoeffizienten a_0 , a_1 und a_2 in Tabelle 5.9 aufgeführt sind.

Tabelle 5.9: Ermittelte Polynomkoeffizienten zur Berechnung der Elektronendichte n_e aus der Starkverbreiterung, basierend auf den Werten aus Refs. 150 und 151.

Emissionslinie		a_0	a_1	a_2
Sr I	460,73 nm	-0,22 ± 0,07	-0,80 ± 0,04	0,113 ± 0,004
Sr II	407,77 nm	2,11 ± 0,08	-1,34 ± 0,04	0,127 ± 0,004
Sr II	421,55 nm	2,13 ± 0,05	-1,310 ± 0,024	0,122 ± 0,003

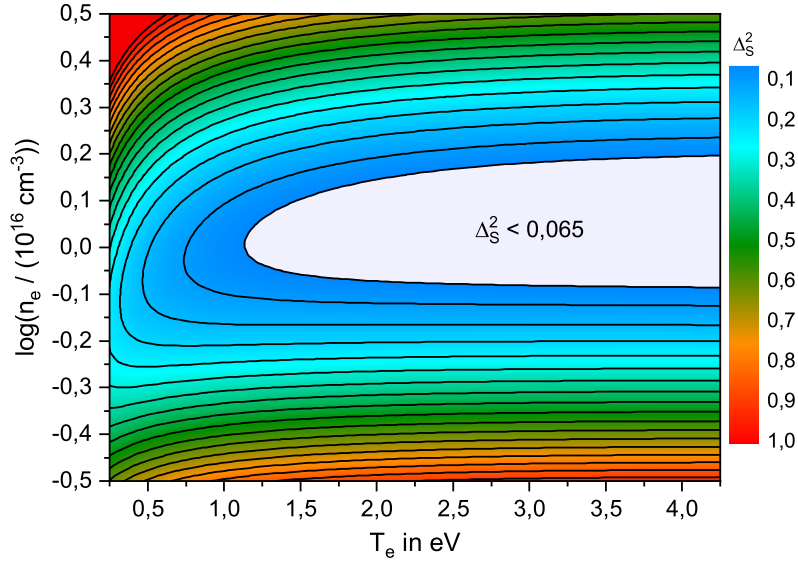


Abbildung 5.20: Summe der Abweichungsquadrate Δ_S^2 zwischen theoretischer und gemessener Starkverbreiterung für die drei betrachteten Strontiumlinien in Abhängigkeit von Elektronendichte n_e und -temperatur T_e . Mögliche Werte für n_e und T_e sind durch den hellen Bereich gekennzeichnet, für den die Beziehung $\Delta_S^2 < 0,065$ erfüllt ist.

Durch Variation der Elektronendichte und -temperatur wurde für jede der drei Strontiumlinien die theoretische Starkverbreiterung nach Gleichung (5.13) bestimmt und die Differenz

$$\Delta(n_e, T_e) = \log(\delta\lambda_S)|_{\text{theoretisch}} - \log(\delta\lambda_S)|_{\text{gemessen}} \quad (5.14)$$

zwischen theoretischer und gemessener Starkverbreiterung ermittelt. Abschließend wurde für die Abschätzung von n_e und T_e analog zur Methode der kleinsten Quadrate die Summe der Abweichungsquadrate

$$\Delta_S^2(n_e, T_e) = \sum_i \Delta_i^2(n_e, T_e) \quad (5.15)$$

der drei untersuchten Strontiumlinien i bestimmt, siehe Abbildung 5.20. Unter Berücksichtigung, dass bei semiklassischen Berechnungen der Starkverbreiterung die abgeschätzte Genauigkeit bei neutralen Atomen im Bereich von $\pm 20\%$ und bei einfach geladenen Ionen um $\pm 30\%$ liegt,¹⁰⁷ muss für mögliche Werte von n_e und T_e die Bedingung

$$\Delta_S^2(n_e, T_e) < 0,065 \quad (5.16)$$

erfüllt sein. Aus Abbildung 5.20 ist offensichtlich, dass der Bereich der Elektronendichte eindeutig definiert ist, jedoch Δ_S^2 nur die Angabe einer unteren Grenze für die Elektronentemperatur zulässt. Für das LE-DBD lässt sich somit eine untere Grenze der

Elektronentemperatur von $T_e > 1,1 \text{ eV}$ ($\simeq 13\,000 \text{ K}$) und für die Elektronendichte ein Bereich von $n_e = (0,8 - 1,6) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ angeben.

5.7.3 Vergleich mit anderen Plasmen

Die abgeschätzte Elektronentemperatur ist mehr als doppelt so hoch wie für Entladungen vom ELCAD-Typ berichtet wird (siehe Mezei und Cserfalvi¹⁴⁹ und die dort enthaltenen Referenzen). Für eine Atmosphärendruck-Glimmentladung (DC-APGD) mit Wasserelektrode unter Verwendung von Helium als Betriebsgas berichten Verreycken *et al.* eine erste Abschätzung für die Elektronentemperatur von 1 bis 2 eV.¹⁰² Wird bei einer MHCD vom DC-Betriebsmodus auf gepulsten Modus gewechselt, so wird eine Erhöhung der Elektronentemperatur um mehr als Faktor zwei beobachtet.⁷⁸ Dieser Effekt wird durch die zusätzliche Elektronenheizung bei gepulsten Betrieb begründet und führt, neben der Erhöhung der Elektronentemperatur, zu einer Erhöhung der Elektronendichte.⁹³

Bei Plasmen in Flüssigkeiten oder mit Kontakt zu Flüssigkeiten ist die publizierte Datenlage zur Elektronendichte uneinheitlich und umfasst bis zu fünf Größenordnungen. Für Entladungen vom Typ ELCAD liegen die berichteten Werte zwischen 10^{11} cm^{-3} und 10^{14} cm^{-3} (siehe Mezei und Cserfalvi¹⁴⁹ und die dort enthaltenen Referenzen). Bruggeman *et al.* schätzte die Elektronendichte für eine DC-APGD mit flüssiger Elektrode im Bereich $(5,5 - 8,0) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ab.¹⁵² Die selbe Arbeitsgruppe berichtete für Plasmen in Flüssigkeiten Elektronendichten von 10^{14} cm^{-3} bis 10^{15} cm^{-3} für DC-Entladungen sowie von 10^{15} cm^{-3} bis 10^{17} cm^{-3} für gepulste Betriebsmodi.¹⁰⁶ Eine Erhöhung der Elektronendichte wurde ebenfalls von Moselhy *et al.* beim Wechsel von DC auf gepulsten Betrieb einer MHCD beobachtet, wobei Elektronendichten im DC-Betrieb in der Größenordnung von 10^{15} cm^{-3} und für den gepulsten Betrieb von über 10^{16} cm^{-3} angegeben wurden.⁷⁸

Dielektrisch behinderte Entladungen mit einem zum LE-DBD vergleichbaren Aufbau und ermittelter Elektronendichte und -temperatur sind nicht berichtet worden. Im Vergleich mit den publizierten Ergebnissen für andere Mikroentladungen und Betriebsbedingungen, erscheint die hier durchgeführte Abschätzung für die untere Grenze der Elektronentemperatur und Bereich der Elektronendichte plausibel und in einer realistischen Größenordnung. Der Peakstrom liegt mit bis zu 1 A beim LE-DBD wesentlich höher als bei anderen Entladungen vom ELCAD- oder APGD-Typ. Hierdurch ist davon auszugehen, dass T_e ebenfalls höher liegt – ein Ansatz von $T_e = 2 \text{ eV}$ für nachfolgende Berechnung sollte daher eine gute Abschätzung darstellen.

5.8 Untersuchung der OH-Rotationsdistribution

Bereits in Abschnitt 4.3 wurde für die MHCD das UV-System zwischen 280 nm und 355 nm des OH-Radikals beschrieben. Während bei der MHCD aufgrund der Auflösung des verwendeten TwinCompass-Spektrographen nur 4 OH(A-X)-Linien aufgelöst werden konnten und daher die LGR-Methode für OH-Rotationstemperaturbestimmung verwendet wurde, wird für das LE-DBD der hochauflösende MOSES-Spektrograph eingesetzt und die BOLTZMANN-Plot-Methode angewendet, siehe Abschnitt 3.2.1. Das verwendete Spektrum ist dasselbe, welches auch bei der Abschätzung der Elektronendichte und -temperatur verwendet wurde – für die verwendeten Betriebsparameter und Zusammensetzung der flüssigen Elektrode sei daher auf Abschnitt 5.7 verwiesen. Einziger Unterschied ist die durchgeführte Intensitätskalibrierung mit einer D₂-Lampe, vgl. Anhang A.3.2.

Die spektrale Auflösung des MOSES-Spektrographen ermöglicht die Einbeziehung von 81 spektral vollständig aufgelösten Emissionslinien aus den P₁, P₂, Q₁, Q₂, R₁ und R₂-Zweigen für die Analyse der OH(A-X)-Rotationsdistribution. Abbildung 5.21 zeigt das intensitätskorrigierte Spektrum für den OH(A-X)-Bereich und in Tabelle 5.10 sind

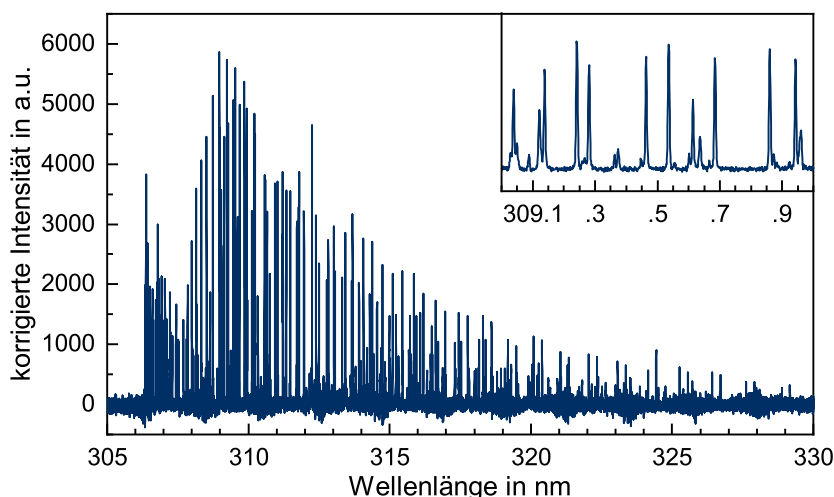


Abbildung 5.21: Intensitätskorrigiertes Spektrum für den OH(A-X)-Bereich zwischen 305 und 330 nm, der für die Untersuchung der OH-Rotationsdistribution verwendet wurde. Typischerweise ist das Hintergrundrauschen invers proportional zur Blaze-Funktion der aufeinanderfolgenden Beugungsordnungen des Echelle-Spektrographens. Das Inset zeigt den Wellenlängenbereich zwischen 309 und 310 nm und verdeutlicht die Auflösung, die mit dem MOSES-Spektrographen erreicht wird.

Tabelle 5.10: Liniendaten der mit dem MOSES-Spektrographen vollständig auflösbaren OH(A-X)-Übergänge. $\lambda_{K'K''}$ bezeichnet die Wellenlänge, $E_{K'}$ das obere Energielevel sowie $A_{K'K''}$ die auf $P_1(K'' = 1) = 1000$ normierte Übergangswahrscheinlichkeit; das Design kennzeichnet den Branch und die Quantenzahl K' ; Werte entnommen aus Dieke und Crosswhite⁶⁷ sowie Chidsey und Crosley⁹¹.

$\lambda_{K'K''}/\text{nm}$	Design	$E_{K'}/\text{eV}$	$A_{K'K''}$	$\lambda_{K'K''}/\text{nm}$	Design	$E_{K'}/\text{eV}$	$A_{K'K''}$
306,3565	R ₁ (10)	4,250 55	314	311,3361	Q ₂ (13)	4,396 36	697
306,4950	R ₁ (7)	4,139 21	290	311,4622	R ₁ (26)	5,377 74	189
306,5976	R ₁ (6)	4,110 09	272	311,4769	Q ₁ (14)	4,452 87	668
306,6318	R ₁ (14)	4,452 87	309	311,7759	Q ₂ (14)	4,452 47	682
306,7240	R ₁ (5)	4,085 07	247	311,7886	P ₁ (7)	4,139 21	449
306,9177	R ₂ (8)	4,172 12	316	311,9668	Q ₁ (15)	4,512 61	650
306,9675	R ₂ (14)	4,452 47	320	312,4929	Q ₁ (16)	4,575 82	623
306,9913	R ₁ (16)	4,575 82	297	312,7682	Q ₂ (16)	4,575 38	645
307,1145	R ₂ (15)	4,512 19	315	313,0276	P ₁ (9)	4,209 49	421
307,3028	R ₂ (16)	4,575 38	309	313,0567	Q ₁ (17)	4,642 45	607
307,4369	R ₂ (5)	4,084 91	269	313,3225	Q ₂ (17)	4,641 99	624
307,5123	R ₁ (18)	4,712 38	281	313,4339	P ₂ (9)	4,209 22	410
307,5334	R ₂ (17)	4,641 99	301	313,6588	Q ₁ (18)	4,712 38	585
307,7028	R ₂ (4)	4,064 01	239	313,9166	Q ₂ (18)	4,711 89	603
307,8071	R ₂ (18)	4,711 89	293	314,0731	P ₂ (10)	4,250 26	401
308,0231	R ₂ (3)	4,047 27	199	314,3011	Q ₁ (19)	4,785 52	561
308,1255	R ₂ (19)	4,785 00	284	314,3797	P ₁ (11)	4,295 50	395
308,2065	R ₁ (20)	4,861 75	261	314,5518	Q ₂ (19)	4,785 00	580
308,4894	R ₂ (20)	4,861 30	274	314,7456	P ₂ (11)	4,295 17	390
308,5196	Q ₁ (5)	4,085 07	724	315,1001	P ₁ (12)	4,344 23	382
308,6226	R ₁ (21)	4,940 98	251	315,2293	Q ₂ (20)	4,861 30	556
308,6390	P ₁ (1)	4,026 34	671	315,4507	P ₂ (12)	4,343 89	380
308,9008	R ₂ (21)	4,940 42	263	315,7112	Q ₁ (21)	4,940 98	510
309,0862	R ₁ (22)	5,023 07	239	315,8507	P ₁ (13)	4,396 73	369
309,1361	Q ₂ (5)	4,084 91	708	315,9505	Q ₂ (21)	4,940 42	531
309,2394	Q ₁ (8)	4,172 35	739	316,1892	P ₂ (13)	4,396 36	368
309,2786	Q ₂ (6)	4,109 92	726	316,4819	Q ₁ (22)	5,023 07	484
309,4618	Q ₂ (7)	4,139 00	735	316,6336	P ₁ (14)	4,452 87	355
309,5342	Q ₁ (9)	4,209 49	734	316,7168	Q ₂ (22)	5,022 50	505
309,6000	R ₁ (23)	5,107 92	227	317,2991	Q ₁ (23)	5,107 92	457
309,6124	P ₁ (3)	4,047 37	529	319,1784	P ₁ (17)	4,642 45	314
309,6830	Q ₂ (8)	4,172 12	739	320,0489	Q ₁ (26)	5,377 74	375
309,8586	Q ₁ (10)	4,250 55	726	320,0961	P ₁ (18)	4,712 38	300
309,9411	Q ₂ (9)	4,209 22	737	322,0420	P ₁ (20)	4,861 75	271
310,1229	P ₁ (4)	4,064 14	501	322,3369	P ₂ (20)	4,861 30	278
310,1657	R ₁ (24)	5,195 41	215	322,3734	Q ₂ (28)	5,568 35	342
310,5663	Q ₂ (11)	4,295 17	722	323,0729	P ₁ (21)	4,940 98	256
310,6542	P ₁ (5)	4,085 07	481	325,2597	P ₁ (23)	5,107 92	227
310,7852	R ₁ (25)	5,285 40	202	326,4185	P ₁ (24)	5,195 41	212
310,9330	Q ₂ (12)	4,343 89	711	328,8795	P ₁ (26)	5,377 74	183
311,0223	Q ₁ (13)	4,396 73	686				

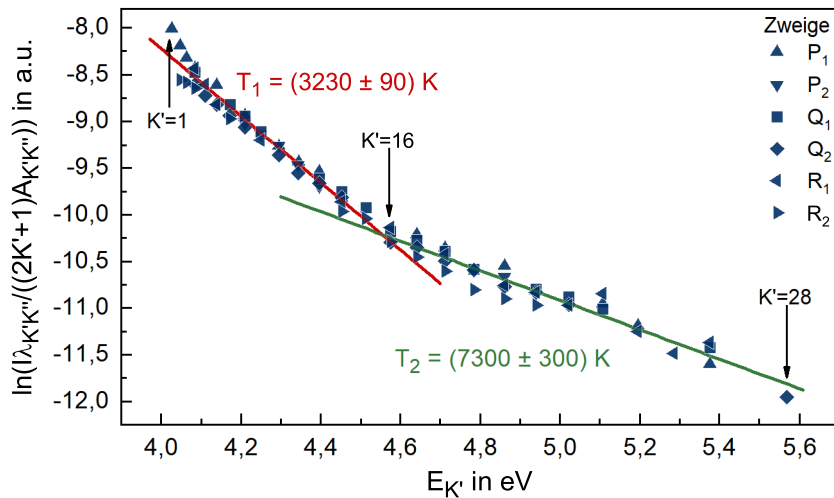


Abbildung 5.22: BOLTZMANN-Plot der OH(A-X)-Rotationsübergänge. Die Temperatur T_1 wurde berechnet für Rotationszustände mit $K' \leq 15$ und Temperatur T_2 für K' zwischen 16 und 28.

die berücksichtigten Emissionslinien aufgeführt. Das obere Energielevel $E_{K'}$ sowie die Wellenlänge ($\lambda_{K'K''}$) sind aus Dieke und Crosswhite⁶⁷ entnommen. Die Übergangskoeffizienten ($A_{K'K''}$) wurden aus den publizierten Werten von Chidsey und Crosley⁹¹ entnommen, wobei diese auf den Wert von $A_{0,1} = 1000$ (P_1 -Zweig mit $K'' = 1$) normiert sind und, anders als die Werte in Dieke und Crosswhite, die Rotation-Vibration-Interaktion berücksichtigen.

Folgen die OH(A-X)-Rotationszustände einer BOLTZMANN-Verteilung, so würde sich beim Auftragen von $\ln [I\lambda_{K'K''} / ((2K' + 1) A_{K'K''})]$ gegen $E_{K'}$ eine Gerade mit Steigung $(k_B T_{\text{rot}})^{-1}$ ergeben. Die für das LE-DBD erhaltene Verteilung, siehe Abbildung 5.22, zeigt jedoch, dass sich die Verteilung der OH(A-X)-Rotationszustände nicht mit einer einzelnen BOLTZMANN-Verteilung beschreiben lässt. Vielmehr folgt die Rotationsdistribution einer Superposition aus zwei BOLTZMANN-Verteilung mit unterschiedlichen Temperaturen:

- ▶ Temperatur T_1 für niedrige Rotationszustände mit $K' \leq 15$
(»normale« Rotationsverteilung)
- ▶ Temperatur T_2 für hohe Rotationszustände mit $K' \geq 16$
(»abnormale« Rotationsverteilung)

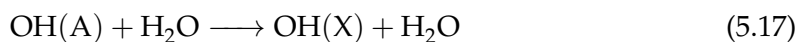
Ein Einfluss der Zweige, die für die Ermittlung der beiden Temperaturen berücksichtigt werden, wurde nicht beobachtet. Dieses nicht-BOLTZMANN-Verhalten wurde bereits von Bruggeman *et al.* für DC- und RF-APGDs in oder im Kontakt mit Flüssigkeiten

berichtet^{102,103,106,153} sowie generell für die OH-Produktion mittels Stößen zwischen Elektronen und Wasser¹⁵⁴.

5.8.1 Interpretation der Temperatur der »normalen« Rotationsverteilung

Für APGDs im Kontakt mit Flüssigkeiten kann in Abhängigkeit des Hintergrundgases T_1 , d. h. die »normale« Rotationsverteilung, eine gute Abschätzung für die Gastemperatur darstellen. Verreycken *et al.* zeigen, das für eine DC-APGD mit Wasserelektrode in He oder N_2 die N_2 -Rotationsstemperatur $T_{\text{rot}}(N_2)$ mit T_1 übereinstimmt und als Gastemperatur angesehen werden kann, wohingegen im Betrieb in N_2O , CO_2 und Ar dies nicht zutrifft ($T_{\text{rot}}(N_2) \not\approx T_1$). Im Gegensatz hierzu zeigt sich die »abnormale« Rotationsverteilung T_2 unabhängig vom Hintergrundgas und ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die OH(A)-Produktion nicht wesentlich vom Hintergrundgas getrieben wird.¹⁰² Die selbe Arbeitsgruppe berichtete für eine DC-APGD mit Wasserkathode in Luft, das $T_{\text{rot}}(N_2)$ mit der Gastemperatur, ermittelt über RAYLEIGH-Streuung, übereinstimmt und beide mit zunehmendem Entladungsstrom ansteigen. Dahingegen liegt $T_{\text{rot}}(OH)$ deutlich über $T_{\text{rot}}(N_2)$ und ist unabhängig vom Entladungsstrom.¹⁵⁵ Hier wurde jedoch keine OH(A-X)-Rotationsdistribution aus zwei BOLTZMANN-Verteilungen beobachtet.

T_1 kann beim LE-DBD nicht als Abschätzung der Gastemperatur verwendet werden. Beim LE-DBD wird das Hintergrundgas selbst generiert (vgl. Abschnitt 5.6) und besteht vorwiegend aus Wasserdampf. Die Thermalisierung von OH(A) erfolgt daher primär über Stöße mit H_2O , die über die Transferrate der Rotationsenergie (*rotational energy transfer*, RET) beschrieben wird. Für $K' = 5$ wird diese von Kienle *et al.* mit $k_{\text{RET}}^{H_2O} = 9,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ bei 300 K angegeben.¹⁵⁶ Für die Stoßabregung (Quench) der OH(A)-Zustände bei Stößen mit H_2O , d. h. für die Reaktion

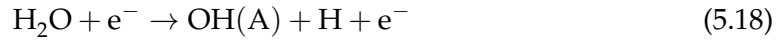


geben Copeland *et al.* einen Ratenkoeffizienten von $k_Q^{H_2O} = 7,9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ bei $K' = 0$ und 300 K an.¹⁵⁷ Beide Raten sind abhängig von K' und reduzieren sich etwa um Faktor 60 ($k_{\text{RET}}^{H_2O}$) bzw. 1,5 ($k_Q^{H_2O}$) bei steigender Rotationsanregung von $K' = 0$ auf $K' = 10$ und bleiben für $K' > 10$ annähernd konstant.¹⁰³ Aufgrund der gleichen Größenordnung beider Ratenkoeffizienten spiegelt die Rotationsdistribution auch bei kleinem K' nicht die Gastemperatur wider. Das Quenchen führt zu einer nicht zu vernachlässigenden Depopulierung der unteren OH(A)-Anregungszustände. Im Gegensatz hierzu ist in He-Entladungen, die nur sehr geringe Mengen H_2O enthalten, die Stoßabregung analog zu

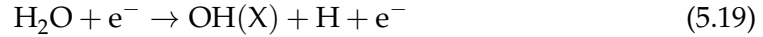
Gleichung (5.17) mit He als Stoßpartner nicht sehr effektiv ($k_Q^{\text{He}} < 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$).¹⁵⁸ Zwar ist der RET-Ratenkoeffizient mit $k_{\text{RET}}^{\text{He}} = 6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ebenfalls geringer¹⁵⁶, aber wegen $k_{\text{RET}}^{\text{He}} \gg k_Q^{\text{He}}$ können die unteren Anregungszustände, anders als beim LE-DBD, thermalisieren. Diesen Einfluss der H_2O -Konzentration des Hintergrundgases auf die Thermalisierung zeigten bereits Bruggeman *et al.* für eine RF-APGD in Helium.¹⁰³

5.8.2 Plasmachemische Prozesse und deren Auswirkung auf die OH-Rotationsverteilung

Im Folgenden sollen die plasmachemischen Prozesse, die ursächlich für die Superposition von zwei BOLTZMANN-Verteilungen der OH(A)-Rotationszustände beim LE-DBD verantwortlich sind, diskutiert werden. Es werden zunächst Prozesse betrachtet, die über Elektronenstoß zur Bildung von OH(A) beitragen. Dies ist über die direkte dissoziative Elektronenanregung von Wasser



oder über die Dissoziation von Wasser mittels Elektronenstoß in den OH(X) Grundzustand und anschließender elektronischer Anregung in den OH(A)-Zustand



möglich, wobei die Reaktion 5.19 sowohl Wasserstoff im Grundzustand $\text{H}(n = 1)$ als auch im angeregten Zustand ($\text{H}^*(n > 1)$) bilden kann. Unter der Annahme einer isotropen MAXWELL-Verteilung der Elektronen mit einer Elektronentemperatur von $T_e = 2 \text{ eV}$, siehe Abschnitt 5.7.3, sind in Tabelle 5.11 die entsprechenden Reaktionsraten aufgeführt.

Ein weiter Produktionsmechanismus für OH(X) und OH(A) ist die dissoziative Rekombination von H_3O^+ oder H_2O^+ gemäß



sowie der Stoßreaktion zwischen neutralem und ionisiertem Wasser



Tabelle 5.11: Übersicht der Ratenkoeffizienten für plasmachemische Prozesse im LE-DBD bei einer Elektronentemperatur von $T_e = 2 \text{ eV}$. Teilweise wurde diese aus den in den Referenzen angegebenen Wirkungsquerschnitten unter Annahme einer MAXWELL-Elektronenenergieverteilung berechnet.

Prozess	Ratenkoeffizient k	Ref.
dissoziative Elektronenanregung von H_2O – (5.18)	$2,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	159
Dissoziation von Wasser – (5.19)	$1,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	159
Elektronische Anregung von OH(X) – (5.20)	$3,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	160
dissoziative Rekombination von H_3O^+ – (5.21)	$\sim 7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	161
dissoziative Rekombination von H_2O^+ – (5.22)	$\sim 3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	162
Stoß zwischen H_2O und H_2O^+ – (5.23)	$1,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	98
Elektronenstoßionisation von H_2O – (5.24)	$1,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	159

mit den in Tabelle 5.11 aufgeführten Reaktionsraten. Für die dissoziative Rekombination von H_3O^+ , Gleichung (5.21), beträgt das Verhältnis zwischen der Produktion von OH(A) und OH(X) 0,6 und ist doppelt so hoch als für die dissoziative Rekombination von H_2O^+ .⁹⁹ Dabei popult der OH(A) -Kanal primär das Vibrationslevel $v = 0$ mit einem hohen Grad an Rotationsanregung.^{163,164} Wie oben dargelegt, ist die »abnormale« Rotationsdistribution (T_2) unabhängig vom Hintergrundgas. Dies deutet darauf hin, dass T_2 durch dissoziative Rekombination von H_3O^+ sowie H_2O^+ dominiert wird und T_1 durch direkte dissoziative Elektronenanregung von Wasser sowie elektronische Anregung von vorher gebildetem OH(X) unter Berücksichtigung des Quenchings von angeregten Zuständen.

Aufgrund der selbstgenerierten Wasserdampf-Atmosphäre und weil keine Emissionen von N_2 bzw. N_2^+ nachweisbar sind, vgl. Abschnitt 5.6, ist eine Ionisierung von H_2O über Ladungstransfer mit N_2^+ , Gleichung (4.5), nicht möglich. Ein Reaktionskanal mit signifikantem Anteil für die Bildung von H_2O^+ (und nachfolgender Produktion von H_3O^+) stellt die direkte Ionisierung mittels Elektronenstoß dar:



Während die Rate für die direkte Elektronenstoßionisation bei einer Elektronentemperatur von 1 eV gering ist ($k_{(5.24)}^{T_e=1 \text{ eV}} = 1,4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), liegt diese bei $T_e = 2 \text{ eV}$ in der gleichen Größenordnung wie für die direkte dissoziative Elektronenanregung (5.18), siehe Tabelle 5.11.¹⁵⁹ Nichtsdestotrotz liegt die OH(A) -Bildungsrate über Ionisierung

(5.24) und anschließender dissoziativer Rekombination (5.22) in der Größenordnung von $10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und ist somit zu klein um einen primären Bildungsmechanismus darzustellen.

Ein anderer Produktionsmechanismus von H_2O^+ und H_3O^+ -Ionen ist ein elektroprayartiger Prozess, wie er in Abschnitt 5.5 für das LE-DBD nachgewiesen wurde. Für eine grobe Abschätzung sei angenommen, dass im Plasmavolumen das Verhältnis zwischen H_3O^+ (und H_2O^+) und H_2O ungefähr dem Verhältnis in der flüssigen Elektrode entspricht ($\sim 2\%$). Mit dieser zusätzlichen Quelle an H_2O^+ - und H_3O^+ -Ionen liegt die Bildungsrate von OH(A) über Reaktion (5.21) in der selben Größenordnung wie für Reaktion (5.18). Dies bestätigt die obige Aussage, dass für T_2 dissoziative Rekombinationen von Ionen verantwortlich sind, da diese im LE-DBD in ausreichender Anzahl verfügbar sind.

Zusammenfassend lässt sich für die beiden Temperaturen als Parameter einer Superposition zweier BOLTZMANN-Verteilungen beim LE-DBD folgendes festhalten:

- ▶ Die »normale« Rotationsverteilung (T_1) wird durch dissoziative Prozesse über Elektronenstoß von neutralem Wasser bestimmt. Aufgrund hoher Quenchraten der angeregten OH(A)-Zustände ist T_1 keine gute Abschätzung für die Gastemperatur.
- ▶ Die »abnormale« Rotationsverteilung (T_2) wird durch dissoziative Rekombinationen von H_3O^+ und H_2O^+ bestimmt, wobei die beim LE-DBD vorliegende elektroprayartige Komponente wesentlich T_2 beeinflusst.
- ▶ Das Auftreten einer Superposition aus zwei BOLTZMANN-Verteilungen kann beim LE-DBD ohne den elektroprayartigen Transfermechanismus von Flüssigkeit ins Plasma nicht plausibel erklärt werden. Hierdurch stellt die OH-Rotationsverteilung einen weiteren Nachweis des in Abschnitt 5.5 beschriebenen Transfermechanismus dar.

Wird die Ionisierung als Zustand hoher Energie angesehen, lässt sich allgemeiner sagen, dass T_1 durch Stöße mit Teilchen niedriger Energie (H_2O , OH(X)), d. h. von unten, und T_2 über Teilchen mit hoher Energie (H_2O^+ , H_3O^+), d. h. von oben, bestimmt wird. Daraus lässt sich folgern, dass sich bei einer Erhöhung der Ionendichte nicht T_2 verändert, sondern sich der Schnittpunkt beider Rotationsverteilungen zu niedrigerer Energie $E_{K'}$ verschiebt. Das hierzu zugehörige Rotationslevel K' könnte als einfaches relatives Maß für die verfügbare Energie angesehen und als plasmadiagnostisches Tool genutzt werden. Diese Überlegung korrespondiert auch zu den von Verreycken *et al.* publizierten Rotationsverteilungen bei verschiedenen Hintergrundgasen.¹⁰²

KAPITEL 6

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Eigenschaften von zwei verschiedene Typen von Mikroplasmen mittels emissionsspektroskopischer Methoden untersucht, um ein besseres Verständnis dieser Plasmasysteme und der zugrundeliegenden Prozesse zu erlangen. Die Kenntnis dieser Eigenschaften stellt einen wichtigen Beitrag für die Weiterentwicklung von Mikroplasmasytmen als Detektions- bzw. Ionisierungssysteme in der instrumentelle analytische Chemie dar. An Mikroplasmen wurden verschiedene Mikrohohlkathodenentladungen (MHCD), die für gasförmig vorliegende Proben eingesetzt werden können, sowie die *Liquid Elektrode Dielectric Barrier Discharge* (LE-DBD) als Detektorsystem für flüssige Proben betrachtet.

Mikrohohlkathodenentladungen (MHCD)

Bei den MHCDs erfolgte die Charakterisierung an drei verschiedenen Subtypen (DC-, RF- und DB-MHCD), deren Einsatzmöglichkeit als Analysesystem in früheren Arbeiten^{27,29–31} bereits gezeigt wurde. Basierend auf der Veröffentlichung von de Izarra⁷² wurde die LGR-Methode für die Bestimmung der OH-Rotationstemperatur auf Systeme mit Rotationstemperaturen im Bereich 300 bis 900 K erweitert. Während die DB-MHCD nur eine geringe lineare Abhängigkeit der T_{rot} (OH) von der angelegten Hochspannung aufweist, zeigen DC- und insbesondere die RF-MHCD einen linearen Anstieg der Rotationsstemperatur bei zunehmender Betriebsspannung. Demgegenüber führt eine Erhöhung des Gasflusses zu einer (nicht-linearen) Absenkung von T_{rot} (OH). Bei der DB-MHCD konnte festgestellt werden, dass diese in Abhängigkeit vom Gasfluss in zwei verschiedenen Modi betrieben werden kann – in einem N₂-Modus bei niedrigen Gasflüssen und

einem He-Modus bei höheren Gasflüssen. Gekennzeichnet ist der Übergang zwischen beiden Modi durch eine deutliche Erhöhung der OH-Rotationstemperatur. Ein Vergleich mit der N_2^+ -Rotationstemperatur zeigt für alle MHCDs, dass beide Rotationstemperaturen identisch sind. Daraus folgt, dass eine Thermalisierung der Rotationszustände sowohl für OH als auch für N_2^+ erfolgt und die Rotationstemperatur eine gute Abschätzung der Gastemperatur darstellt. Die Gastemperatur der untersuchten MHCDs liegt, je nach den Betriebsparametern, zwischen 350 und 600 K. Die Elektronendichte wurde über die STARK-Verbreiterung des H_α -Profils ermittelt und liegt für alle MHCDs im Bereich 10^{15} cm^{-3} . Der Einfluss von Betriebsspannung und Gasfluss auf die Elektronendichte ist gering. Dabei wurde ersichtlich, dass für die verschiedenen MHCD-Typen die Abhängigkeit der Elektronendichte von diesen beiden Betriebsparametern sich unterschiedlich dargestellt. Bei der DB-MHCD hat die Lochgröße einen wesentlich größeren Einfluss auf n_e – eine Reduktion des Durchmessers von 250 μm auf 100 μm führt zu einer um mehr als Faktor 3 höheren Elektronendichte.

Die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen zeigen, dass Gastemperatur, Elektronendichte und Besetzung der angeregten Helium-Zustände für die unterschiedlichen MHCD-Typen kein einheitliches Verhalten bei Variation von Gasfluss und Betriebsspannung aufweisen. Innerhalb eines MHCD-Typs und der Strukturgeometrie sind teilweise einfache funktionale Abhängigkeiten vorhanden, die die Optimierung ermöglichen. Beim Wechsel auf einen anderen MHCD-Typ bzw. eine andere Strukturgeometrie kann sich diese funktionale Abhängigkeit jedoch anders darstellen. Dies ist eine Eigenschaft, die beim Einsatz und Optimierung für ein spezifisches Anwendungsszenario berücksichtigt werden muss. Neben dem hierdurch bedingten aufwendigeren Optimierungsprozess kann sich dies auch als Vorteil für die Anwendung darstellen, da durch Wechsel des MHCD-Typs oder der Strukturgeometrie gezielt Kombinationen an Plasmaeigenschaften entwickelt werden können, die das jeweilige Anwendungsszenario optimal unterstützt.

Für den Einsatz als Ionisierungsquelle scheint die DB-MHCD am Besten geeignet zu sein – insbesondere bei wechselnden Gasflüssen wie sie bspw. bei der Kopplung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie auftreten. Sind für den Anwendungsfall hohe Gastemperaturen erforderlich, sollte eine RF-MHCD mit niedrigen Gasflüssen eingesetzt werden. Ebenso sollte beim Einsatz als Anregungsquelle für die Emissionsspektroskopie, insbesondere bei der Element-OES, die RF-MHCD Vorteile gegenüber der DC-MHCD und der DB-MHCD bieten. Eine weitere Miniaturisierung und Integration von MHCDs in kompakte Analysesysteme (μTAS , *Lab-on-a-Chip*-Konzept) kann zu einer wesentlichen Änderung von Plasmaeigenschaften – und folglich der analytische Leistungsfähigkeit –

führen. Dies erschwert die weitere Miniaturisierung, da eine Übertragung der analytischen Leistungsfähigkeit und optimaler Betriebsparameter von größeren auf kleinere Strukturgeometrien nur bedingt möglich ist.

Mikroplasma mit flüssiger Elektrode (LE-DBD)

In vorherigen Arbeiten wurden die Nachweisgrenzen des LE-DBDs für mehrere Alkali- und Erdalkalimetalle bestimmt.^{34,35} Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Einsatz des LE-DBDs auf weitere Metalle sowie Übergangsmetalle ausgeweitet und für insgesamt 23 Elemente die mit dem LE-DBD erreichbaren Nachweisgrenzen unter standardisierten Bedingungen ermittelt. Diese liegen zwischen $0,016 \text{ mg L}^{-1}$ für Li und 41 mg L^{-1} für Bi. Hierdurch lässt sich für zukünftige Anwendungsfelder abschätzen, ob das LE-DBD ein geeignetes Analysesystem darstellt. Vor dem Hintergrund eines portablen und kostengünstigen Analysesystems wurden die hier bestimmten Nachweisgrenzen mit einem einfachen, portablen Spektrometer ermittelt, welches auch Multielementanalysen ermöglicht. Bei dedizierten Fragestellungen zu einzelnen Elementen kann durch die Verwendung eines angepassten Spektrometers mit höherer spektraler Auflösung eine Verbesserung der Nachweisgrenze erreicht werden. Dies ist insbesondere bei Elementen möglich, deren intensive Elementlinien bspw. mit der OH-Emission spektral interferieren. Gezeigt werden konnte, dass sich das LE-DBD auch mit einer komplexen Analysematrix, hier am Beispiel von Mineralwasser, einsetzen lässt. Die nachweisbare Konzentration von Strontium, mit dem Mineralwasser als eingesetzte Multielementprobe verunreinigt wurde, liegt dabei im Bereich der erreichbaren Sr-Nachweisgrenze von Einzelelementproben.

Nicht bestätigt werden konnte die aus der Theorie der dielektrisch behinderten Entladungen abgeleitete Hypothese, dass eine höhere Flankensteilheit der Hochspannungsversorgung zu einer wesentlich besseren Energieeinkopplung in das Plasma mit deutlicher Verbesserung der Nachweisgrenze führt. Der Wechsel von einer gepulsten Hochspannung auf eine Rechteckhochspannung mit einer um eine Größenordnung höheren Flankensteilheit führt nur zu einem um etwa Faktor 2 verbesserten Detektionslimit bei geringerer Emissionsintensität und Langzeitstabilität des LE-DBDs.

Durch eine Analyse der $H_{\alpha\beta}$ -Anregungstemperatur wurde gezeigt, dass das LE-DBD während einer Brennphase keinen stabilen Zustand erreicht und die plasmachemischen

Prozesse innerhalb einer Brennphase sich kontinuierlich verändern. Als Detektionssystem im chemisch-analytischen Kontext kann das LE-DBD jedoch eingesetzt werden, wenn die Spektrenakquisition am Ende einer Brennphase erfolgt. Die Plasmaeigenschaften sind zum Ende der Brennphase unabhängig vom Analyten in der Elektrolytlösung, so dass für die OES eine reproduzierbare und konsistente Umgebung vorliegt. Aufgrund der inhomogenen axialen Emissionsverteilung innerhalb des LE-DBDs ist bei spektroskopischen Aufbauten, bei denen nicht über die maximale Ausdehnung des LE-DBDs die Emission dem Spektrometer zugeführt wird, auf das Beobachtungsvolumen zu achten. Die maximale Emission der Analyten liegt in der Nähe der festen Wolframelektrode. Diese Eigenschaft könnte zukünftig genutzt werden, um mittels kleinerer Beobachtungsvolumen die Hintergrundemission zu minimieren und dadurch eine Verbesserung der Nachweisgrenze zu erreichen, jedoch mit dem Nachteil eines komplexeren Aufbaus und Justage.

Verifiziert werden konnte das in den vorhergehenden Arbeiten^{34,35} eingeführte Transfermodell der flüssigen Elektrode in das Plasma. Neben dem thermischen Verdampfen während der Brennphase existiert zusätzlich ein elektrosprayartiger Prozess, der direkt die in der Elektrolytflüssigkeit vorliegenden Ionen in das Plasma überführt. Die Bestätigung dieses Prozesses erfolgte indirekt über den Nachweis von zweifach ionisiertem Lanthan (La III-Linien), welches aus energetischen Betrachtungen nicht über Dissoziation und Ionisierung im Plasma gebildet werden kann.

Über eine Analyse der Starkverbreiterung von drei Strontiumlinien konnte die mittlere Elektronendichte und -temperatur über die gesamte Brennphase abgeschätzt werden. Die mittlere Elektronendichte liegt im Bereich zwischen $0,8$ und $1,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, wohingegen bei der Elektronentemperatur nur eine untere Grenze von $T_e > 1,1 \text{ eV}$ bestimmt werden konnte. Das LE-DBD zeigt eine wesentlich höhere Elektronendichte und -temperatur als Entladungen vom ELCAD-Typ. Im Vergleich zu anderen Mikroplasma mit gepulster Betriebsspannung sind die erhaltenen Größenordnungen plausibel und konsistent.

Eine Untersuchung der OH-Rotationsverteilung zeigt, dass sich diese nicht durch eine einzelne BOLTZMANN-Verteilung beschreiben lässt. Wie bereits bei anderen Plasmen im Kontakt mit Flüssigkeiten berichtet^{102,106,154}, folgt diese einer Superposition zweier BOLTZMANN-Verteilungen mit den Temperaturen T_1 und T_2 . Die »normale« Rotationsverteilung (T_1) wird durch dissoziative Prozesse bestimmt und kann aufgrund hoher Quenchraten der OH(A)-Zustände nicht als gute Abschätzung der Gastemperatur interpretiert werden. Der beim LE-DBD vorliegende elektrosprayartige Transfermechanismus

beeinflusst wesentlich die »abnormale« Rotationsverteilung (T_2), die durch dissoziative Rekombination von H_3O^+ und H_2O^+ bestimmt wird.

Es zeigte sich, dass miniaturisierte Plasmaentladungen mit einem geschlossenen Aufbau wie beim LE-DBD die Möglichkeiten für eine Charakterisierung der Plasmaeigenschaften stark einschränken. Etablierte Methoden der Plasmadiagnostik wie die Analyse der Starkverbreiterung von Wasserstofflinien zur Bestimmung der Elektronendichte, die N_2^+ -Temperatur als Abschätzung der Gastemperatur oder Massenspektrometrie zur Ermittlung von Neutralteilchen- und Ionendichte sind hier nicht möglich und können nur teilweise durch alternative Methoden ersetzt werden.

Zusammenfassend stellt das Konzept des LE-DBDs eine aussichtsreiche Technologie für den Einsatz als mobiles Analysesystem von flüssigen Proben dar. Durch das geringe Probenvolumen eignet es sich einerseits für die Untersuchung von kleinen Probenmengen, andererseits kann das LE-DBD auch kontinuierlich für eine zeitliche Verfolgung der Analytkonzentration eingesetzt werden, bspw. in der Prozesskontrolle. Eine Integration und Zusammenführung aller Komponenten des LE-DBDs in mobile Analysesysteme sind mit diesem Konzept möglich – durch entsprechend spezialisierte Spektrometer für spezifische Fragestellungen ist auch eine weitere Verbesserung der Nachweisgrenze erreichbar.

Anhang

ANHANG A

Verwendete Spektrometer

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden zwei verschiedene Typen an Spektrometern eingesetzt – zwei Echelle-Spektrographen mit hoher spektraler und räumlicher Auflösung, die in der Gruppe Optische Spektroskopie am ISAS Berlin entwickelt wurden sowie ein portables, kommerzielles Gitterspektrometer (Ocean Optics USB4000) mit einer geringen spektralen Auflösung für zeitaufgelöste und analytische Messungen.

Im Folgenden werden die technischen Daten der verwendeten Spektrometer dargestellt sowie die Methodik zur Ermittlung der Instrumentenbreite und Intensitätskorrektur beschrieben.

A.1 Beschreibung und Technische Daten der Spektrometer

A.1.1 TwinCompass Echelle-Spektrograph

Der TwinCompass ist ein kompakter Echelle-Spektrograph, dessen spezielles Design ermöglicht, zwischen zwei verschiedenen Wellenlängenbereichen zu wechseln – dem UV-VIS-Kanal von 191,3 nm bis 459,5 nm sowie dem VIS-NIR-Kanal von 357,0 nm bis 830,2 nm. Für die optimale Ausleuchtung des CCD-Detektors ist der Wechsel zwischen beiden Kanälen nur durch eine Rotation des Off-Axis Paraboloidspiegels realisiert, siehe Abbildung A.1 und Tabelle A.1. Dieser Off-Axis Paraboloidspiegel ist innerhalb des Strahlenganges gleichzeitig Kollimator und Kameraspiegel. Alle anderen optischen Komponenten, Eintrittsspalt und Detektorposition sind fixiert. Die erhaltende Spektrenlänge beträgt für jeden Kanal mehr als 300 mm. Ein toroidaler Spiegel mit $f = 300$ mm

kollimiert eine unvergrößerte (1:1) Abbildung der Entladung auf den Eintrittsspalt (50 μm), wobei der Spiegel und der Spektrograph auf einer Grundplatte fest montiert sind.

Tabelle A.1: Technische Daten zum TwinCompass Echelle-Spektrographen.

	UV-VIS-Kanal	VIS-NIR-Kanal
Wellenlängenbereich:	191,3 nm bis 459,5 nm	357,0 nm bis 830,2 nm
Prisma:	Quarzglas; 17,5°; 20 × 20 mm ²	SF6; 17,5°; 20 × 20 mm ²
Echellegitter:	RGL 401; 79 Linien/mm; 63° Blazewinkel; 1'' × 0,5''	RGL 411; 31,6 Linien/mm; 63° Blazewinkel; 1'' × 0,5''
Eintrittsspalt:	50 μm	
interner Kollimator:	Pivotable Off-Axis Paraboloid, $f = 125 \text{ mm}$	
externer Kollimator:	Toroidaler Spiegel, $f = 300 \text{ mm}$	
Detektor:	GE 1024 1024 BI, greateyes GmbH, Berlin; hintergrundbeleuchtete CCD-Kamera, 1024 × 1024 Pixel	

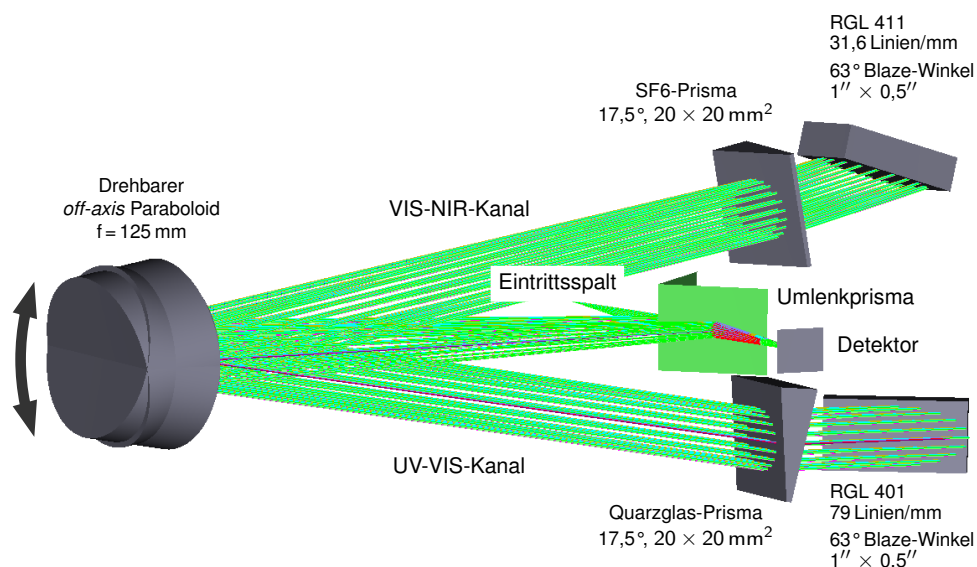


Abbildung A.1: Aufbau des TwinCompass Echelle-Spektrographen.

A.1.2 MOSES Echelle-Spektrograph

Der *Modular Simultaneous Echelle Spectrograph* (MOSES) basiert auf der klassischen *Littrow*-Anordnung, wobei bei dem speziellen Design zwei *Littrow*-Prismen auf einen rotierbaren Prismenhalter montiert sind. Hierdurch kann sowohl der zu untersuchende Wellenlängenbereich eingestellt werden, als auch zwischen den beiden Arbeitsmodi Panorama und Zoom durch Änderung des Strahlengangs auf eins der beiden Echelle-Gitter gewechselt werden, siehe Abbildung A.2. Für eine nähere Beschreibung des Spektrographen wird auf Geisler *et al.*¹⁶⁵ verwiesen. In dieser Arbeit wurde für hochauflösende Messungen am LE-DBD nur der Zoom-Modus eingesetzt, wobei gegenüber Ref. 165 noch ein Laboraufbau des MOSES mit den in Tabelle A.2 aufgeführten optischen Komponenten verwendet wurde.

Tabelle A.2: Technische Daten zum MOSES Echelle-Spektrographen.

Wellenlängenbereich:	254 nm bis 548 nm
Arbeitsmodus:	Zoom-Mode
Kollimator:	Off-Axis Paraboloid, $f = 440$ mm
Eintrittsspalt:	Durchmesser ~ 70 μm
Echelle-Gitter:	RGL 425; 41,59 Linien/mm; 76° Blazewinkel
Prismen:	Quarzglas (JGS1); 7° und 15°
Detektor:	CID820 XDR, Thermo Fisher Scientific, USA; 2048 \times 2048 Pixel

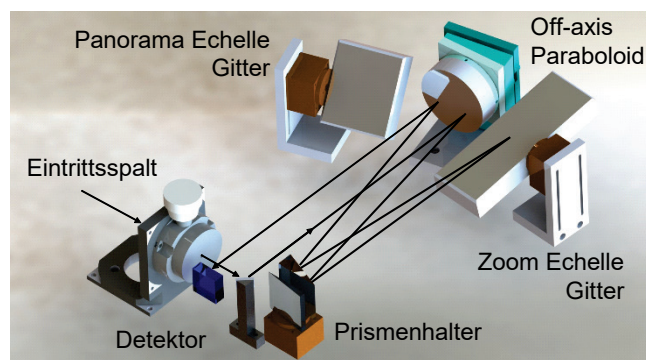


Abbildung A.2: Aufbau des MOSES Echelle-Spektrographen.

A.1.3 Ocean Optics USB4000 Spektrometer

Das Ocean Optics USB4000 ist ein portables Gitterspektrometer mit kleinen Abmessungen (89,1 mm × 63,3 mm × 34,4 mm), siehe Abbildung A.3 und Tabelle A.3. Im Vergleich zu den beiden Echelle-Spektrographen TwinCompass und MOSES besitzt es eine wesentlich geringere spektrale Auflösung (Instrumentenbreite etwa 1,5 nm), jedoch ist die Auslesezeit des CCD-Chips deutlich geringer, so dass sich mit diesem Spektrometer auch zeitaufgelöste Messungen mit Auflösungen im Millisekundenbereich durchführen lassen. Die Emission des zu untersuchende Objekts wird bei diesem Spektrometer über eine Glasfaser auf den Eintrittsspalt des Spektrometers eingekoppelt, wodurch sich robuste Untersuchungsbedingungen und einfachere Versuchsaufbauten ergeben. Dieser Ansatz bietet insbesondere Vorteile für Analysensysteme, die portabel einsetzbar sein sollen – bei möglichst geringen Kosten für Anschaffung und Betrieb.

Tabelle A.3: Technische Daten zum Ocean Optics USB4000 Spektrometer.

Wellenlängenbereich:	197 nm bis 902 nm
Detektor:	CCD-Zeilendetektor Toshiba TCD1304AP; 3648 Pixel
Emissionseinkopplung:	über Glasfaser mit SMA 905-Konnektor
Glasfaser:	Ocean Optics P-600-SR, 200 nm bis 1100 nm

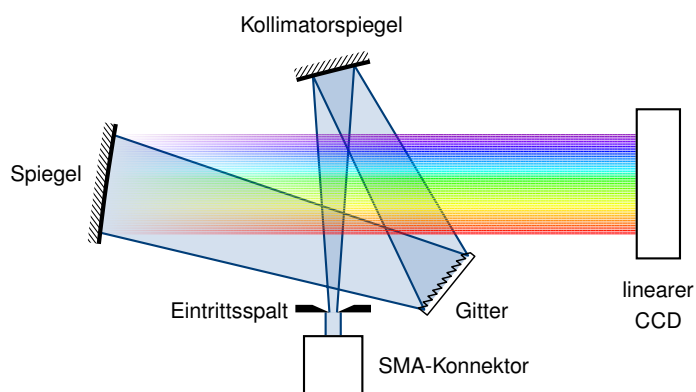


Abbildung A.3: Aufbau des Ocean Optics USB4000 Spektrometers (nach Herstellerangabe).

A.2 Bestimmung der Instrumentenbreite

Die Instrumentenbreite ist, wie in Abschnitt 3.3.4 beschrieben, ein zusätzlicher Faktor, der die Breite einer Emissionslinie beeinflusst und durch die optischen Komponenten im Messaufbau hervorgerufen wird. Zu beachten ist dabei, dass die Instrumentenbreite nicht konstant über den ganzen Wellenlängenbereich ist. In der vorliegenden Arbeit wurde nur die Instrumentenbreite für die beiden Echelle-Spektrographen TwinCompass und MOSES bestimmt, da bei den durchgeführten Messungen mit dem Ocean Optics USB4000 die Instrumentenbreite nicht für weitere Berechnungen benötigt wurde. Bestimmt wurden die Instrumentenbreite über Auswertung der Emissionslinienprofile von Hohlkathodenlampen (HKLs) mit Quecksilber-, Eisen- sowie Platin-Kathoden.

A.2.1 Instrumentenbreite des TwinCompass Echelle-Spektrographen

Beim TwinCompass wurde die Bestimmung der Instrumentenbreite für beide Kanäle durchgeführt, wobei für den UV-VIS-Kanal eine Hg-HKL und für den VIS-NIR-Kanal sowohl eine Hg-HKL als auch eine Fe-HKL verwendet wurde, siehe Tabelle A.4. Das Instrumentenprofil entspricht einem Gaußprofil, wobei die Breite der Emissionslinien numerisch ermittelt wurde. Die Instrumentenbreite steigt bei beiden Kanälen mit zunehmender Wellenlänge, siehe Abbildung A.4, und wurde mit einem linearen Modell angepasst, deren Parameter in Tabelle A.5 aufgeführt sind.

Tabelle A.4: Verwendete Emissionslinien für die Bestimmung der Instrumentenbreite des TwinCompass Echelle-Spektrographen; Werte aus Kramida *et al.*⁶².

(a) UV-VIS-Kanal			(b) VIS-NIR-Kanal		
Element	λ/nm	$A_{ki}/10^8\text{s}^{-1}$	Element	λ/nm	$A_{ki}/10^8\text{s}^{-1}$
Hg	253,65	$8,00 \cdot 10^{-2}$	Fe	495,76	$4,22 \cdot 10^{-1}$
Hg	296,73	$4,5 \cdot 10^{-1}$	Fe	516,75	$2,72 \cdot 10^{-2}$
Hg	365,02	1,2	Hg	546,08	$4,87 \cdot 10^{-1}$
Hg	404,66	$2,1 \cdot 10^{-1}$	Hg	576,96	$2,36 \cdot 10^{-1}$
Hg	435,83	$5,57 \cdot 10^{-1}$	Fe	640,00	$9,27 \cdot 10^{-2}$
			Hg	690,75	$2,8 \cdot 10^{-2}$

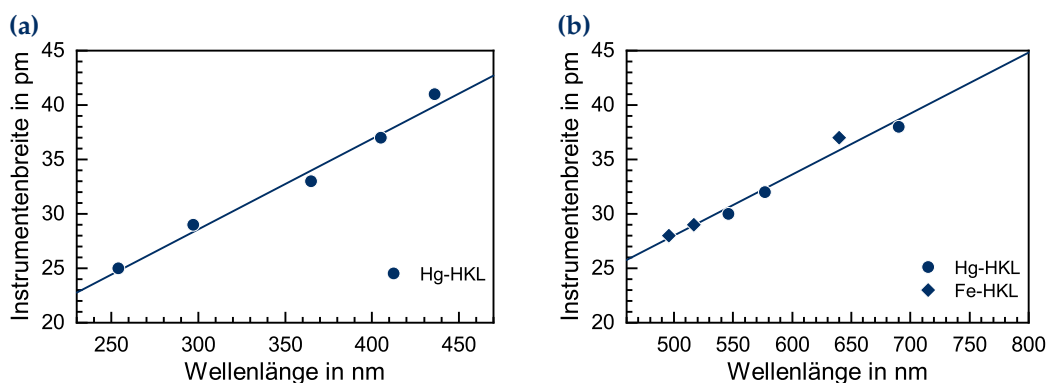


Abbildung A.4: Instrumentenbreite $\delta\lambda_I$ für die Messbereiche (a) UV-VIS und (b) VIS-NIR des TwinCompass Echelle-Spektrographen.

Tabelle A.5: Lineare Modelle der Instrumentenbreiten für beide Kanäle des TwinCompass.

$$\text{UV-VIS-Kanal: } \delta\lambda_I = 3,7 \text{ pm} + 0,083 \text{ pm/nm} \cdot \lambda$$

$$\text{VIS-NIR-Kanal: } \delta\lambda_I = 0,033 \text{ pm} + 0,056 \text{ pm/nm} \cdot \lambda$$

A.2.2 Instrumentenbreite des MOSES Echelle-Spektrographen

Die Instrumentenbreite des MOSES Echelle-Spektrographen wurde für die Bestimmung der Elektronendichte und -temperatur über die Starkverbreiterung der Strontium-Linien Sr II 407 nm, Sr II 421 nm und Sr I 460 nm benötigt (vgl. Abschnitt 5.7). Ermittelt wurde die Verbreiterung mittels einer Platin-HKL unter Auswertung der beiden Linien Pt I bei 412 nm und Pt I bei 455 nm. Diese beiden Pt-Linien liegen sehr nah an den zu untersuchenden Strontium-Linien, so dass für die Sr II-Linien die Instrumentenbreite bei Pt I 412 nm und für die Sr I-Linie diejenige bei Pt I 455 nm angesetzt werden konnte. Der hierdurch verursachte Fehler ist kleiner als die Unsicherheit der Linienbreitenbestimmung.

Zur Bestimmung der Breite wurden beide Pt-Linien mit einem Gaußprofil angepasst, siehe Abbildung A.5, und die Instrumentenbreite aus den Fitparametern entnommen, siehe Tabelle A.6.

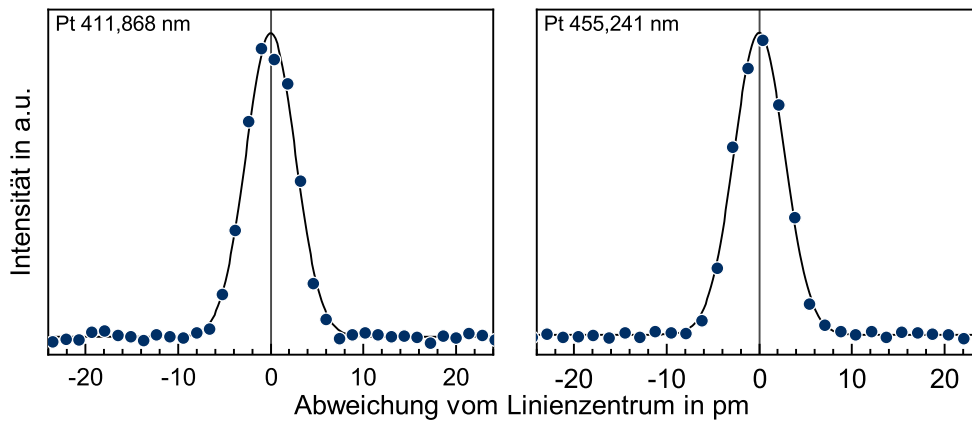


Abbildung A.5: Gemessene Platin-Linien und angepasste Gaußprofile zur Bestimmung der Instrumentenbreite des MOSES Echelle-Spektrographen.

Tabelle A.6: Fitparameter der Pt-Linien und Instrumentenbreite des MOSES Echelle-Spektrographen.

Pt I-Linie:	411,868 nm	455,241 nm
Profilbreite (= $\delta\lambda_1$):	(6,25 ± 0,07) pm	(6,37 ± 0,08) pm
kor. R^2 des Profilfits:	99,02 %	99,08 %
verwendet als $\delta\lambda_1$ für:	Sr II 407,771 nm Sr II 421,552 nm	Sr I 460,733 nm

A.3 Intensitätskalibrierung

Spektrometer zeigen nicht über den gesamten Wellenlängenbereich eine konstante Sensitivität, bedingt z. B. durch die wellenlängenabhängige Reflexions- bzw. Transmissionseigenschaften der optischen Komponenten oder der energieabhängigen Quanteneffizienz des Detektors. Bei analytischen Messungen, wo beispielsweise die gemessene Intensität einer Emissionslinie zu einer Intensitäts-Konzentrations-Kalibrierkurve (die unter gleichen optischen Bedingungen aufgenommen sein muss) in Beziehung gesetzt wird, um die Konzentration des Analyten zu bestimmen, oder bei der Betrachtung von Linienverhältnissen, ist eine Berücksichtigung der wellenlängenabhängigen Sensitivität des optischen Systems nicht zwingend erforderlich. Im Fall der analytischen Messungen ist dies bereits durch die Kalibrierkurve implizit berücksichtigt und bei der Betrachtung von Linienverhältnissen ist dies ein konstanter Faktor, der im Linienverhältnis enthalten

ist. Gleichwohl kann es bei diesen Anwendungen günstig sein, die wellenlängenabhängige Sensitivität des Systems für die Optimierung der Messung zu kennen. Wird beispielsweise ein Aufbau mit einer optischen Faser verwendet, die einen Sensitivitätseinbruch in dem Wellenlängenbereich verursacht, in dem sich die zu untersuchenden Emissionslinien befinden, führt dies zu einer schlechteren Intensitätsausbeute bzw. einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis. Ein Wechsel der Faser mit besseren Übertragungseigenschaften im untersuchten Wellenlängenintervall kann hier gegebenenfalls zu einer wesentlichen Verbesserung führen.

Zwingend erforderlich ist eine – zumindest relative – Kalibrierung der Intensitäten, wenn mit diesen weitere physikalische Parameter wie Anregungs- oder Rotationstemperaturen bestimmt werden sollen. Bei Parametern, die über Profilbreiten bestimmt werden, ist dies in der Regel nur bei Profilen mit einer hohen Halbwertsbreite notwendig, wenn die Sensitivitätsänderung des optischen Systems einen wesentlichen Einfluss auf die Profilform ausübt.

In der vorliegenden Arbeit wurden relative Intensitätskalibrierungen der verwendeten Spektrometer durchgeführt, wobei eine D₂-Lampe für den Wellenlängenbereich bis ~400 nm sowie eine Halogen- bzw. Wolfram-Bandlampe für den VIS-NIR-Bereich mit bekannten Intensitätsprofilen verwendet wurden. Das grundsätzlich angewandte Verfahren zur Intensitätskalibrierung ist wie folgt:

- ▶ Berechnung des erwarteten Intensitätsprofils (I_E) im betrachteten Wellenlängenbereich aus den Kalibrierdaten der verwendeten Lampe.
- ▶ Messung des Intensitätsprofils (I_M^*) der Kalibrierlampe. Dabei müssen alle optischen Komponenten, die bei der eigentlichen Messung der zu kalibrierenden Spektren benötigt werden (z. B. die verwendete Glasfaser), im Strahlengang eingebracht werden.
- ▶ Glättung der Messwerte mittels gleitendem Durchschnitt (I_M).
- ▶ Berechnung des (unnormierten) Korrekturfaktors als Division von erwartetem und gemessenem Intensitätsprofil ($K_u = I_E / I_M$).
- ▶ Geeignete Normierung des Korrekturfaktors (K_n), zum Beispiel auf den minimalen ($K_n = K_u / \min \{K_u\}$) oder maximalen ($K_n = K_u / \max \{K_u\}$) Wert.

Die relative Intensitätskalibrierung der gemessenen Spektren erfolgt anschließend durch Multiplikation der gemessenen Spektren mit dem Korrekturfaktor.

A.3.1 Intensitätskalibrierung des TwinCompass Echelle-Spektrographen

Beim TwinCompass ist die Bestimmung von drei Korrekturfaktoren notwendig, wobei eine D₂- und eine Wolfram-Bandlampe verwendet wurden. Für den UV-VIS-Bereich erfolgte eine Kalibrierung von 200 nm bis 400 nm mit der D₂-Lampe (Abbildung A.6) und für den Bereich 325 nm bis 460 nm mit der Wolfram-Bandlampe (Abbildung A.7), die ebenfalls für den VIS-NIR-Bereich eingesetzt wurde (Abbildung A.8). Die Messungen des Intensitätsprofils der Kalibrierlampen erfolgten jeweils mit einer Integrationszeit von 2,5 s und Glättung des Intensitätsprofils mit einem gleitenden Durchschnitt über 5 Messpunkte. Die Normierung des Korrekturfaktors erfolgte auf den minimalen Wert.

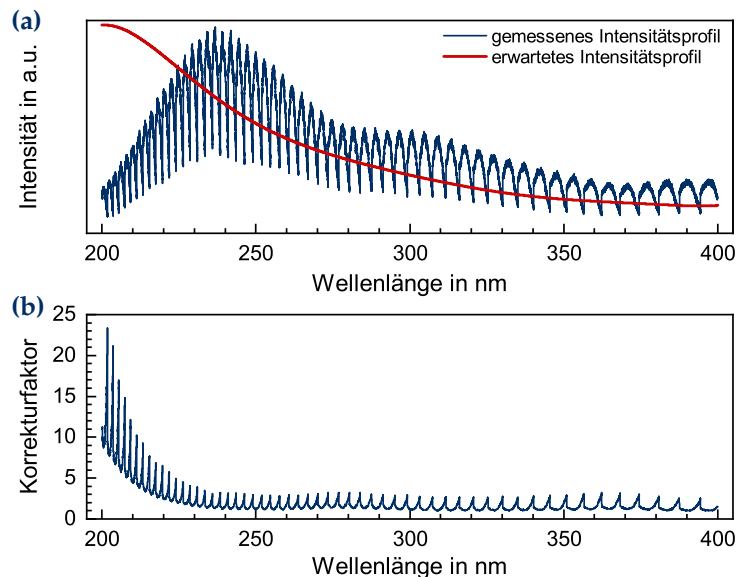


Abbildung A.6: Intensitätskalibrierung TwinCompass: UV-VIS-Kanal von 200 bis 400 nm.

(a) Gemessenes und erwartetes Intensitätsprofil der D₂-Lampe. (b) Normierter Korrekturfaktor.

Das gemessene Intensitätsprofil zeigt, dass bei Echelle-Spektrographen die Sensitivität des Systems eine komplexe Abhängigkeit von der Wellenlänge aufweist. Neben einer Änderung der Sensitivität über größere Wellenlängenbereiche, wie sie sonst auch beispielsweise bei Gitterspektrometern zu beobachten ist, existiert auch eine starke Sensitivitätsänderung in kleinen Wellenlängenbereichen. Die einzelnen Dips, die im Intensitätsprofil erkennbar sind, entsprechen einem Wechsel der Blaze-Ordnung und innerhalb einer Blaze-Ordnung wird die maximale Sensitivität in der Mitte der Ordnung erreicht.

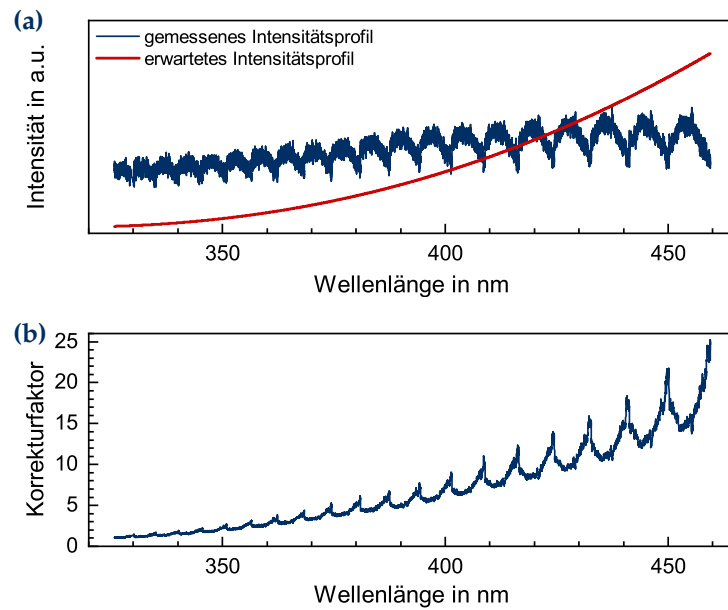


Abbildung A.7: Intensitätskalibrierung TwinCompass: UV-VIS-Kanal von 325 bis 460 nm. (a) Gemessenes und erwartetes Intensitätsprofil der Wolfram-Bandlampe. (b) Normierter Korrekturfaktor.

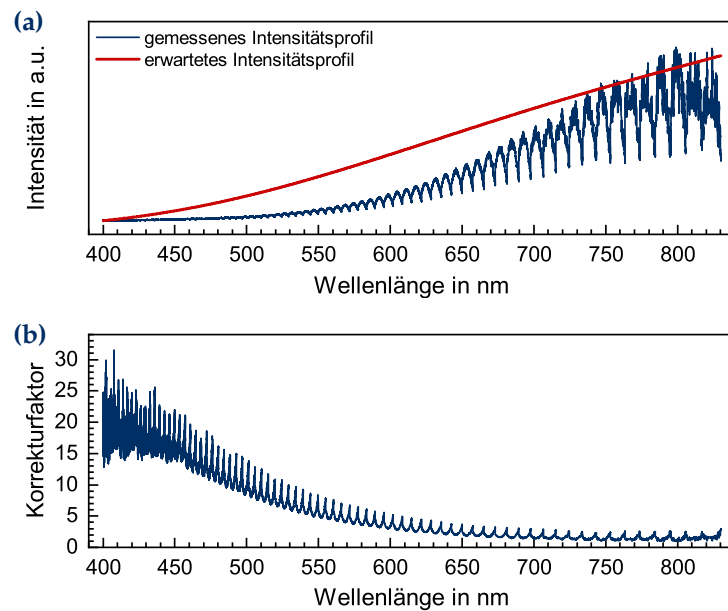


Abbildung A.8: Intensitätskalibrierung TwinCompass: VIS-NIR-Kanal von 400 bis 830 nm. (a) Gemessenes und erwartetes Intensitätsprofil der Wolfram-Bandlampe. (b) Normierter Korrekturfaktor.

A.3.2 Intensitätskalibrierung des MOSES Echelle-Spektrographen

Beim MOSES Echelle-Spektrometer war nur eine Intensitätskalibration für den OH-Wellenlängenbereich (305 nm bis 330 nm) notwendig, die mit einer D₂-Lampe durchgeführt wurde, siehe Abbildung A.9. Unter Berücksichtigung der höheren spektralen Auflösung wurde hier ein gleitender Mittelwert von 15 Punkten verwendet und im Gegensatz zur Intensitätskalibrierung des TwinCompass die Normierung auf den Maximalwert durchgeführt.

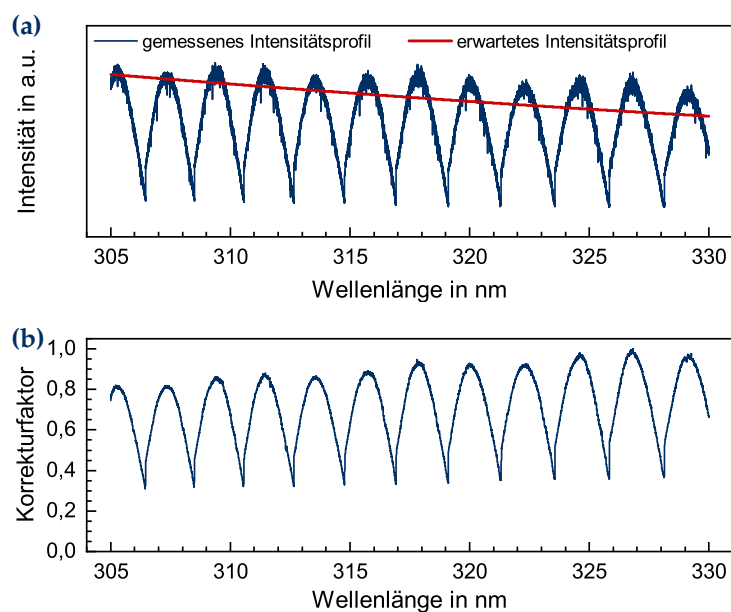


Abbildung A.9: Intensitätskalibrierung MOSES Echelle-Spektrograph für den Wellenlängenbereich von 305 bis 330 nm. **(a)** Gemessenes und erwartetes Intensitätsprofil der D₂-Lampe. **(b)** Normierter Korrekturfaktor.

A.3.3 Intensitätskalibrierung des Ocean Optics USB4000 Spektrometers

Da bei der Verwendung des Ocean Optics Spektrometers eine optische Faser zwingend erforderlich ist, die die Intensitätskalibrierung wesentlich beeinflusst, ist die Kalibrierung des Spektrometers zusammen mit der in dieser Arbeit verwendeten Faser (Ocean Optics P600-2-SR) durchgeführt worden. Zur Kalibrierung wurde eine Deuterium-Halogen-Kalibrierlichtquelle (Ocean Optics Micropack DH-2000) verwendet, wobei für die Deuterium-Lampe der Wellenlängenbereich von 210 nm bis 400 nm und für die

Halogenlampe der Bereich von 300 nm bis 880 nm berücksichtigt wurde. Der Offset des (unnormierten) Korrekturfaktors bei Verwendung der Halogenlampe wurde derart angepasst, dass im Überlappungsbereich beide Korrekturfaktorkurven übereinstimmen und ein gemeinsamer Datensatz an Korrekturfaktoren für den gesamten Wellenlängenbereich des Spektrometers vorliegen, siehe Abbildung A.10. Normiert wurden die Korrekturfaktoren auf den minimalen Wert und für die Glättung wurde ein gleitender Durchschnitt mit einer Fenstergröße von 10 Punkten gewählt.

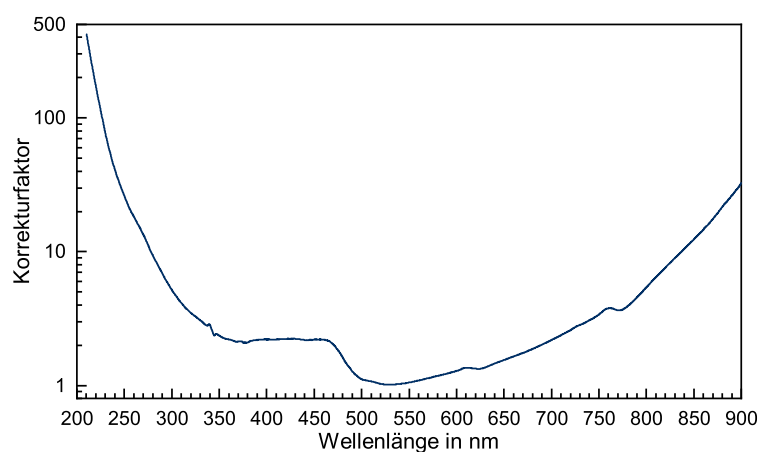


Abbildung A.10: Intensitätskalibrierung für das Ocean Optics USB4000 Spektrometer zusammen mit der verwendeten P600-2-SR Faser.

ANHANG B

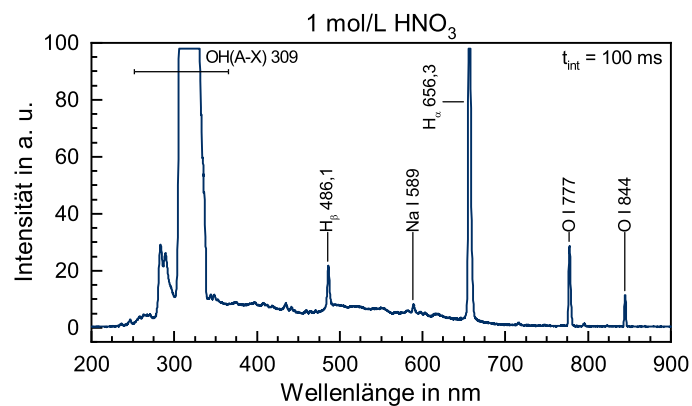
Zusätzliche Spektren

B.1 Spektren der mit dem LE-DBD untersuchten Elemente

Nachfolgend ist jeweils ein Beispielspektrum der mit dem LE-DBD untersuchten Elemente aufgeführt, zu denen in Abschnitt 5.3.1 die Nachweisgrenze bestimmt wurde. Akquiriert wurden diese mit dem Ocean Optics Spektrometer mit den in Tabelle 5.1 aufgeführten Standardbedingungen. Die Elementkonzentration und verwendete Integrationszeit sind zu jedem Spektrum angegeben.

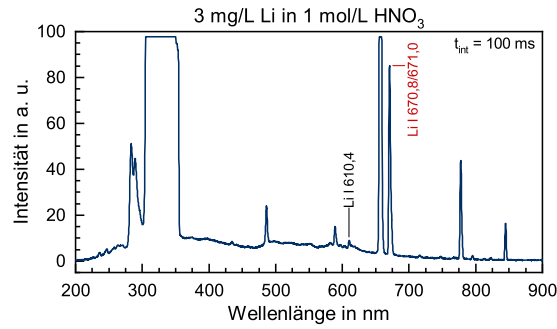
In den einzelnen Spektren sind die charakteristischen Linien des untersuchten Elements gekennzeichnet, in Rot sind diejenigen Linien markiert, die für die Bestimmung der Nachweisgrenze verwendet wurden.

Hintergrundspektrum der flüssigen Elektrode

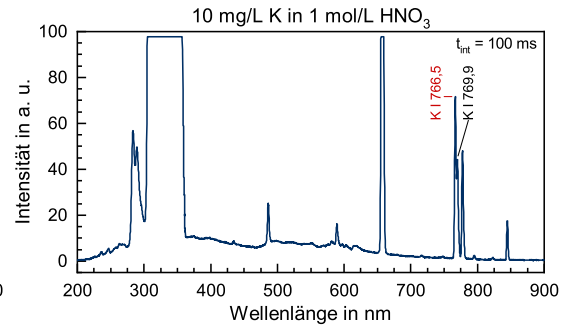


B.1.1 Alkalimetalle (1. Gruppe)

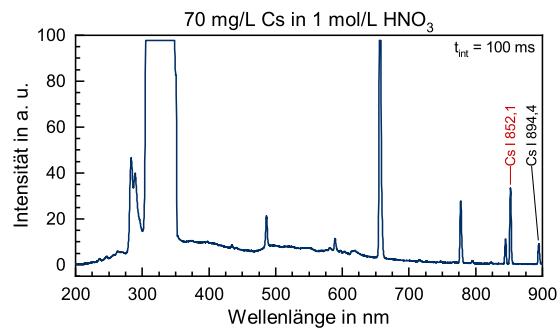
Lithium (Li)



Kalium (K)

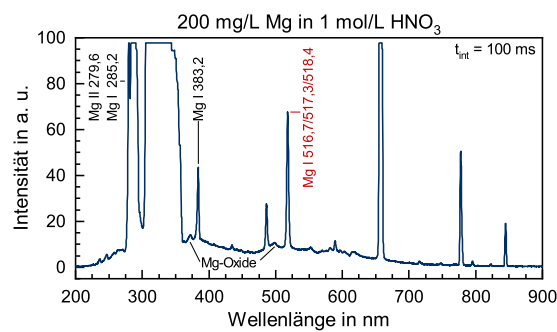


Cäsium (Cs)

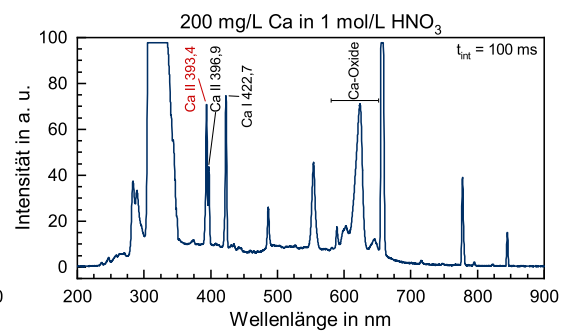


B.1.2 Erdalkalimetalle (2. Gruppe)

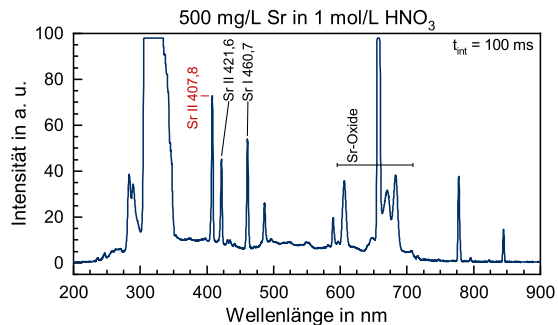
Magnesium (Mg)



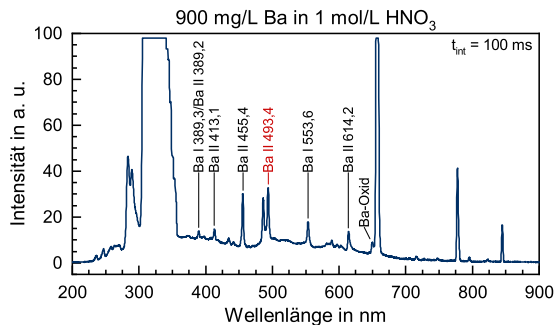
Calcium (Ca)



Strontium (Sr)

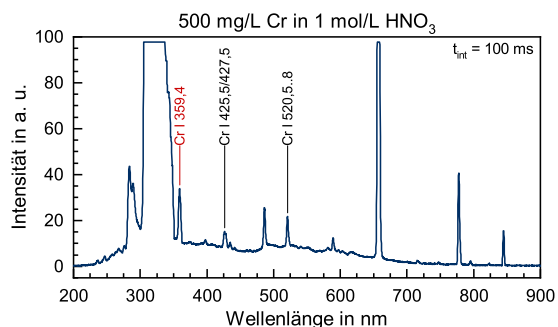


Barium (Ba)

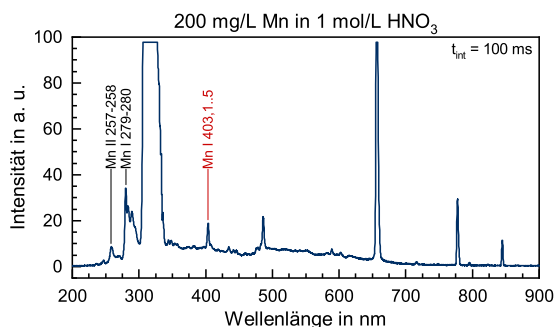


B.1.3 Übergangsmetalle (Gruppe 3 – 12)

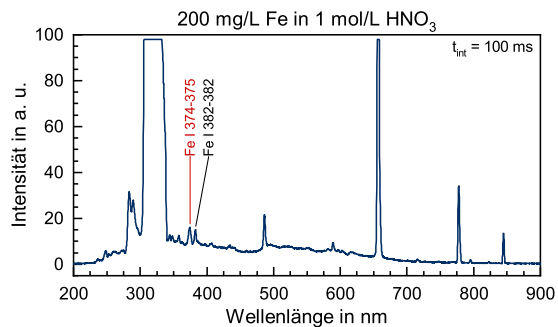
Chrom (Cr)



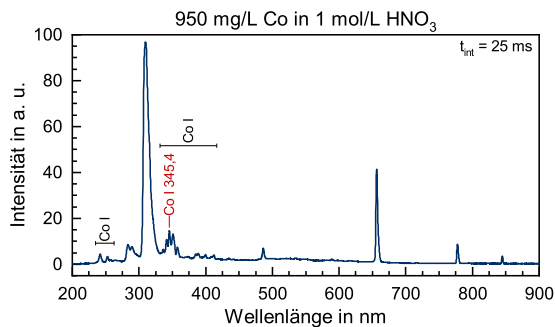
Mangan (Mn)



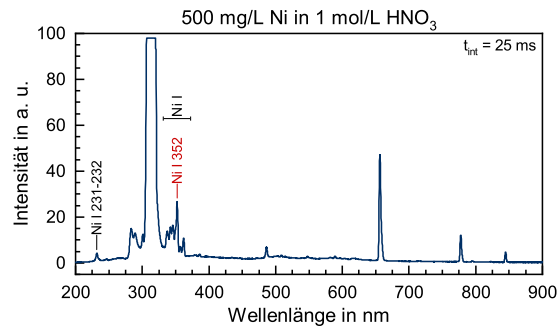
Eisen (Fe)



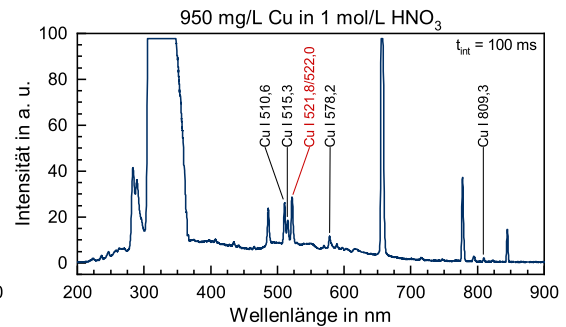
Kobalt (Co)



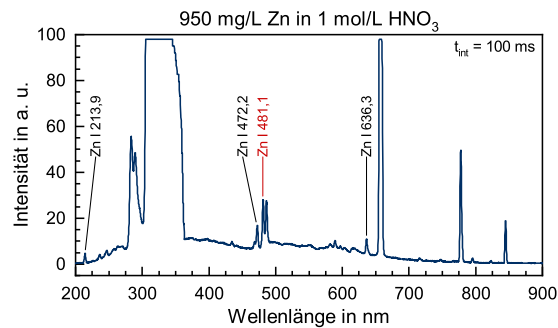
Nickel (Ni)



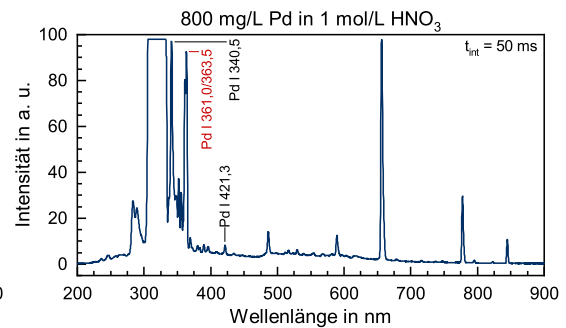
Kupfer (Cu)



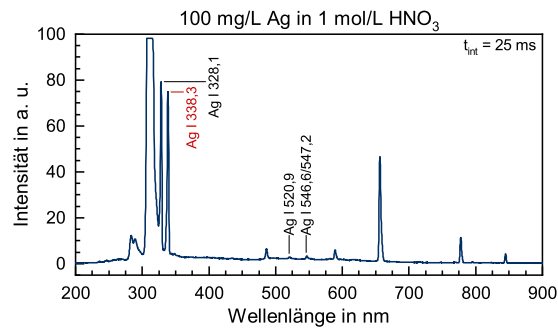
Zink (Zn)



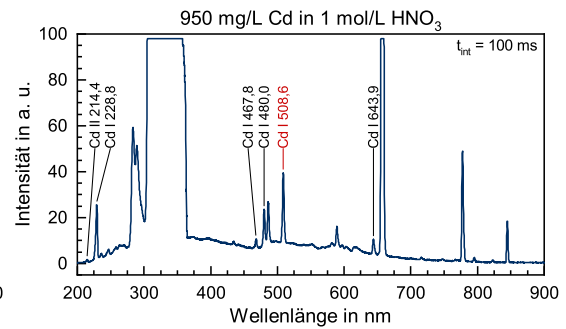
Palladium (Pd)



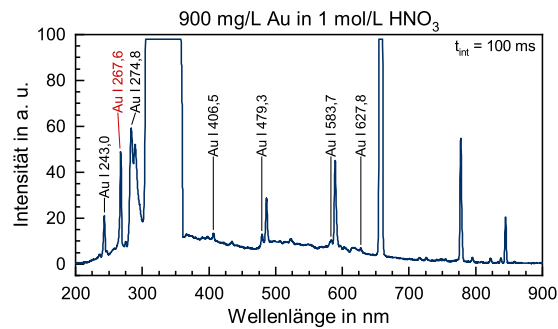
Silber (Ag)



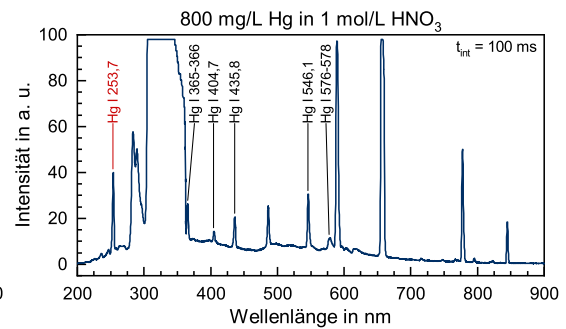
Cadmium (Cd)



Gold (Au)

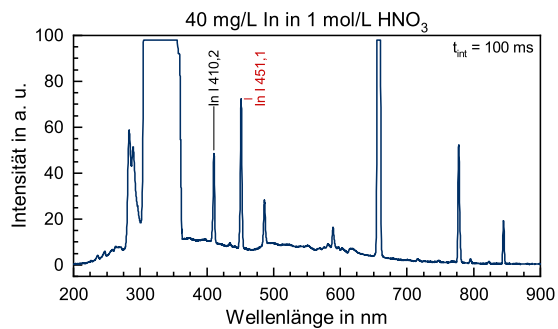


Quecksilber (Hg)

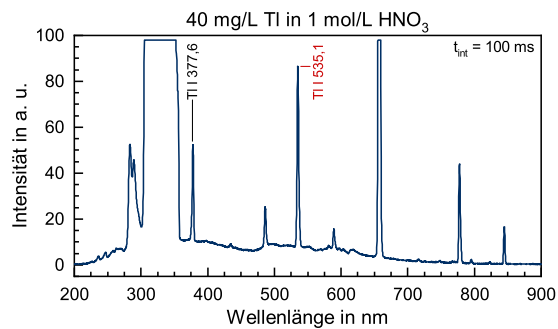


B.1.4 Metalle der Gruppen 13 – 15

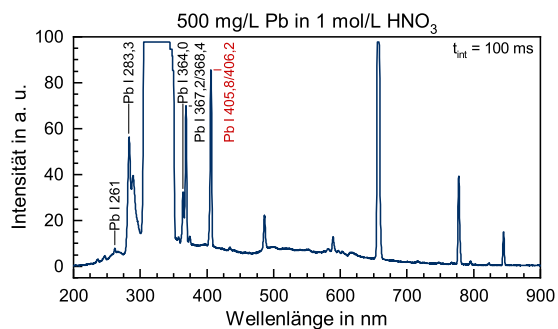
Indium (In)



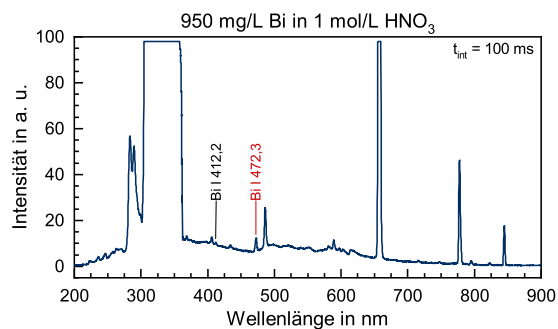
Thallium (Tl)



Blei (Pb)



Bismut (Bi)



B.2 Zusätzliche Spektren zu Anwendung des LE-DBDs bei komplexer Matrix

Nachfolgend sind zwei weitere Spektren zu Abschnitt 5.3.2 wiedergegeben, einmal das Spektrum mit Mineralwasser als flüssige Elektrode, die mit Salpetersäure auf eine Konzentration von $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ eingestellt wurde, sowie ein Spektrum, bei dem das Mineralwasser mit 7 mg L^{-1} Strontium dotiert und auf $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ eingestellt wurde.

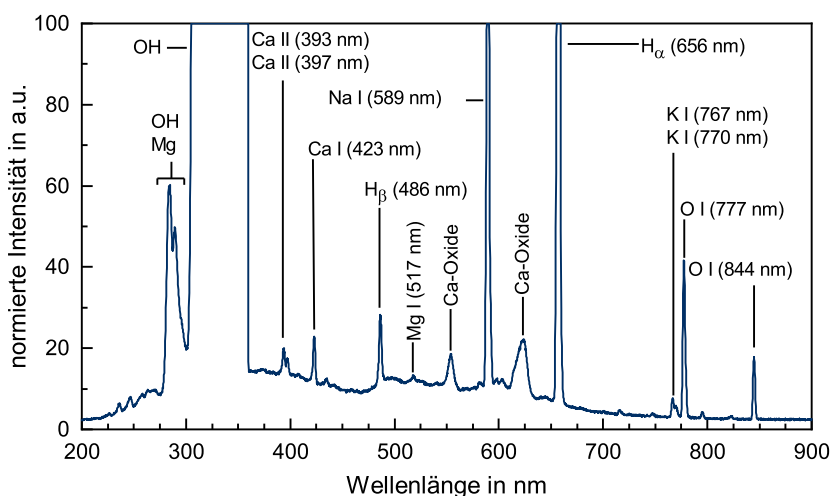


Abbildung B.1: Spektrum von Mineralwasser in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$.

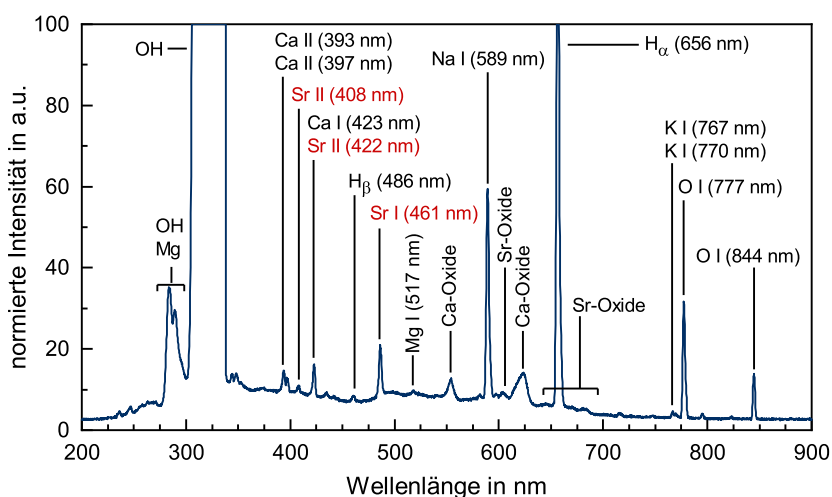


Abbildung B.2: Spektrum von Mineralwasser mit $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Sr}$ in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$.

Tabellenverzeichnis

2.1	Skalierung zweier ähnlicher Entladungssysteme.	31
4.1	Liniendaten der mit dem TwinCompass auflösbaren OH(A-X)-Übergänge.	52
4.2	Ausgewählte Liniengruppen für die LGR-Methode.	55
4.3	Wellenlängen des R-Zweiges für das (0 – 0)-Band des N ₂ ⁺ FNS.	63
4.4	Mittlere Abweichung ΔT_{rot} beim konstanten Modell.	66
5.1	Standardbedingungen des LE-DBDs.	86
5.2	Nachweisgrenzen des LE-DBDs für verschiedene Metalle.	92
5.3	Vergleich der Nachweisgrenzen zwischen LE-DBD, SCGD und LS-APGD.	94
5.4	Konzentration der Kationen des verwendeten Mineralwassers.	96
5.5	Verwendete Liniendaten für die Berechnung von $T_{\alpha\beta}$	103
5.6	Übersicht der wichtigsten Emissionsübergänge von Sr I und Sr II.	110
5.7	Natürliche, Doppler- und Instrumentenhalbwertsbreiten.	118
5.8	Erhaltene Halbwertsbreiten aus der Anpassung eines VOIGT-Profiles an die gemessenen Strontiumlinien.	119
5.9	Ermittelte Polynomkoeffizienten zur Berechnung von n_e aus der Starkver- breiterung.	120
5.10	Liniendaten der mit dem MOSES-Spektrographen vollständig auflösbaren OH(A-X)-Übergänge.	124
5.11	Ratenkoeffizienten für plasmachemische Prozesse im LE-DBD.	128
A.1	Technische Daten zum TwinCompass Echelle-Spektrographen.	140
A.2	Technische Daten zum MOSES Echelle-Spektrographen.	141
A.3	Technische Daten zum Ocean Optics USB4000 Spektrometer.	142
A.4	Verwendete Emissionslinien für die Bestimmung von $\delta\lambda_I$ des TwinCompass Echelle-Spektrographen.	143
A.5	Lineare Modelle von $\delta\lambda_I$ des TwinCompass Echelle-Spektrographen. . . .	144
A.6	Fitparameter der Pt-Linien und $\delta\lambda_I$ des MOSES Echelle-Spektrographen. .	145

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematisches Beispiel einer MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung als EEDF.	11
2.2	Einordnung verschiedener Plasmen anhand von T_e und n_e .	12
2.3	Klassische Anordnung einer Gasentladung bei Niederdruck.	16
2.4	PASCHEN-Kurven für die häufig verwendeten Gase He, N ₂ und Ar.	19
2.5	Typische Strom-Spannungscharakteristik einer DC-Niederdruckentladung.	21
2.6	Charakteristische Struktur einer DC-Glimmentladung.	23
2.7	Modell einer kapazitiv gekoppelten RF-Entladung.	25
2.8	Photographien einer CCRF und DB-RF in Helium bei Atmosphärendruck.	27
2.9	Typische Konfigurationen von dielektrisch behinderten Entladungen.	28
2.10	Photographien einer DBD im filamentierten bzw. homogenen Modus.	28
2.11	Selbst-organisierte Filamentstruktur einer planparallelen DBD.	29
3.1	Auszug des Termschematas von neutralem Helium.	36
3.2	Darstellung von GAUSS-, LORENTZ- und VOIGT-Profil.	46
4.1	Aufbau der Schichtstruktur von DC/RF- und DB-MHCDS.	47
4.2	Experimenteller Aufbau für die Messungen der MHCD-Strukturen.	51
4.3	Simulierte OH(A-X)-Emissionsspektren.	53
4.4	Verlauf der Intensitätsverhältnisse von OH-Liniengruppen in Abhängigkeit der Rotationstemperatur.	54
4.5	Vergleich der ermittelten OH(A-X)-Rotationstemperatur über LGR- und Boltzmann-Plot-Methode.	56
4.6	Abhängigkeit der OH-Rotationstemperatur von der angelegten Hochspannung und MHCD-Typ.	57
4.7	OH-Rotationstemperatur als Funktion vom He-Gasfluss und MHCD-Typ.	58
4.8	Linienverhältnis N ₂ /OH und Linienintensitäten bei variablem Gasfluss.	59
4.9	Einfluss des He-Gasflusses auf das UV-VIS-Spektrum der DB-MHCD.	60
4.10	Spektren der RF-MHCD im Bereich des N ₂ ⁺ -Bands bei 391 nm für zwei Helium-Gasflüsse.	63

4.11	Differenz zwischen $T_{\text{rot}}(\text{N}_2^+)$ und $T_{\text{rot}}(\text{OH})$ in Abhängigkeit der angelegten Hochspannung.	64
4.12	Differenz zwischen $T_{\text{rot}}(\text{N}_2^+)$ und $T_{\text{rot}}(\text{OH})$ in Abhängigkeit vom He-Gasfluss.	65
4.13	Beispiel zur Anpassung eines Voigt-Profiles an die Linienintensität.	70
4.14	Elektronendichte in Abhängigkeit von der angelegten Hochspannung.	71
4.15	Elektronendichte in Abhängigkeit vom He-Gasfluss.	71
4.16	Termschema und Liniendaten der untersuchten He-Übergänge.	73
4.17	Helium-Linienverhältnisse bei Variation der angelegten Hochspannung.	75
4.18	Helium-Linienverhältnisse in Abhängigkeit vom Helium-Gasfluss.	76
5.1	Prinzipielles Design verschiedener Mikroplasmasysteme zur Analyse von Flüssigkeiten.	83
5.2	Aufbau der Liquid Electrode Dielectric Barrier Discharge.	85
5.3	Pulsieren des LE-DBDs.	87
5.4	Aufbau des LE-DBD für emissionsspektroskopische Messungen.	88
5.5	Kalibrationskurven von Cr, Ni, Sr und Tl.	91
5.6	Spektrum von Mineralwasser mit 88 mg L^{-1} Sr in 1 mol L^{-1} HNO_3	96
5.7	Spannungs- und Stromverlauf beim Betrieb mit dem SWG-Rechteckgenerator.	98
5.8	Elektrischer Aufbau des LE-DBDs mit dem SWG-Rechteckgenerator.	99
5.9	Abhängigkeit der Intensität mehrerer Emissionslinien von der Frequenz der Rechteck-Hochspannung.	100
5.10	Kalibrationskurve für Strontium (Sr II-Linie bei $407,8 \text{ nm}$) beim modifizierten Aufbau mit dem SWG-Rechteckgenerator.	101
5.11	Typische Entwicklung von $T_{\alpha\beta}$ während einer Brennphase.	104
5.12	Typische Entwicklung von $T_{\alpha\beta}$ bei der früheren Version des LE-DBDs.	105
5.13	Minimale und maximale $H_{\alpha\beta}$ -Anregungstemperaturen für verschiedene Flussraten und Zusammensetzungen der flüssigen Elektrode.	107
5.14	Rasterelektronenaufnahme der Oberfläche einer Wolframelektrode.	109
5.15	Spektrumsausschnitte einer 1 g L^{-1} La-Lösung in 1 mol L^{-1} HNO_3	111
5.16	Reaktionsschema zur Bildung von La^{2+} über thermisches Verdampfen.	112
5.17	Hochaufgelöstes Spektrum von Strontium für beide Messbereiche des TwinCompass Echelle-Spektrographen.	114
5.18	Räumlich aufgelöste Messung mit dem TwinCompass Echelle-Spektrographen.	115
5.19	VOIGT-Profilanpassung an die drei untersuchten Strontiumlinien.	119

5.20	Summe der Abweichungsquadrate zwischen theoretischer und gemessener Starkverbreiterung für drei Strontiumlinien in Abhängigkeit von n_e und T_e	121
5.21	Intensitätskorrigiertes Spektrum für den OH(A-X)-Bereich zwischen 305 und 330 nm.	123
5.22	BOLTZMANN-Plot der OH(A-X)-Rotationsübergänge.	125
A.1	Aufbau des TwinCompass Echelle-Spektrographen.	140
A.2	Aufbau des MOSES Echelle-Spektrographen.	141
A.3	Aufbau des Ocean Optics USB4000 Spektrometer.	142
A.4	Instrumentenbreite $\delta\lambda_I$ für beide Messbereiche des TwinCompass Echelle-Spektrographen.	144
A.5	Gemessene Platin-Linien und angepasste Gaußprofile zur Bestimmung der Instrumentenbreite des MOSES Echelle-Spektrographen.	145
A.6	Intensitätskalibrierung TwinCompass: UV-VIS-Kanal bis 400 nm.	147
A.7	Intensitätskalibrierung TwinCompass: UV-VIS-Kanal von 325 bis 460 nm.	148
A.8	Intensitätskalibrierung TwinCompass: VIS-NIR-Kanal von 400 bis 830 nm.	148
A.9	Intensitätskalibrierung MOSES Echelle-Spektrograph für den Wellenlängenbereich von 305 bis 330 nm.	149
A.10	Intensitätskalibrierung für das Ocean Optics USB4000 Spektrometer.	150
B.1	Spektrum von Mineralwasser in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$	156
B.2	Spektrum von Mineralwasser mit $7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Sr}$ in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$	156

Literaturverzeichnis

1. I. LANGMUIR: Oscillations in ionized gases. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 14 (1928), Nr. 8, S. 627–637. doi:10.1073/pnas.14.8.627.
2. T. J. M. BOYD und J. J. SANDERSON: *The physics of plasmas*. Cambridge University Press, 2003. ISBN 9780521459129.
3. UMWELTBUNDESAMT (Hrsg.): *Energiesparlampen in der Diskussion*. Hintergrundpapier, Aug. 2011. URL <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/energiesparlampen-in-diskussion>.
4. U. KOGELSCHATZ: Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chem. Plasma Process.* 23 (2003), Nr. 1, S. 1–46. doi:10.1023/A:1022470901385.
5. R. FOEST, M. SCHMIDT und K. BECKER: Microplasmas, an emerging field of low-temperature plasma science and technology. *Int. J. Mass Spectrom.* 248 (2006), Nr. 3, S. 87–102. doi:10.1016/j.ijms.2005.11.010.
6. C. TENDERO, C. TIXIER, P. TRISTANT, J. DESMAISON und P. LEPRINCE: Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochim. Acta B* 61 (2006), Nr. 1, S. 2–30. doi:10.1016/j.sab.2005.10.003.
7. L. BÁRDOS und H. BARÁNKOVÁ: Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. *Thin Solid Films* 518 (2010), Nr. 23, S. 6705–6713. doi:10.1016/j.tsf.2010.07.044.
8. P. K. CHU, J. Y. CHEN, L. P. WANG und N. HUANG: Plasma-surface modification of biomaterials. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 36 (2002), Nr. 5-6, S. 143–206. doi:10.1016/S0927-796X(02)00004-9.
9. T. DESMET, R. MORENT, N. D. GEYTER, C. LEYS, E. SCHACHT und P. DUBRUEL: Nonthermal Plasma Technology as a Versatile Strategy for Polymeric Biomaterials Surface Modification: A Review. *Biomacromolecules* 10 (2009), Nr. 9, S. 2351–2378. doi:10.1021/bm900186s.
10. K. N. KIM, S. M. LEE, A. MISHRA und G. Y. YEOM: Atmospheric pressure plasmas for surface modification of flexible and printed electronic devices: A review. *Thin Solid Films* 598 (2016), S. 315–334. doi:10.1016/j.tsf.2015.05.035.
11. E. S. AYDIL: Plasma Etching. In: *digital Encyclopedia of Applied Physics*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2003. doi:10.1002/3527600434.eap339.

12. G. FRIDMAN, G. FRIEDMAN, A. GUTSOL, A. B. SHEKHTER, V. N. VASILETS und A. FRIDMAN: Applied Plasma Medicine. *Plasma Processes Polym.* 5 (2008), Nr. 6, S. 503–533. doi:10.1002/ppap.200700154.
13. M. G. KONG, G. KROESEN, G. MORFILL, T. NOSENKO, T. SHIMIZU, J. VAN DIJK und J. L. ZIMMERMANN: Plasma medicine: an introductory review. *New J. Phys.* 11 (2009), Nr. 11, S. 115012. doi:10.1088/1367-2630/11/11/115012.
14. S. REUTER, K. MASUR, T. VON WOEDTKE und K.-D. WELTMANN: Kalte Plasmen in der Medizin. *Phys. J.* 13 (2014), Nr. 10, S. 39–44.
15. S. BAUDE, J. A. C. BROEKAERT, D. DELFOSSE, N. JAKUBOWSKI, L. FUECHTJOHANN, N. G. ORELLANA-VELADO, R. PEREIRO und A. SANZ-MEDEL: Glow discharge atomic spectrometry for the analysis of environmental samples - a review. *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000), Nr. 11, S. 1516–1525. doi:10.1039/b004039h.
16. H. E. TAYLOR: Mass Spectrometric in the Analysis of Inorganic Substances. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Hrsg. R. A. MEYERS). John Wiley & Sons, Ltd, 2006. doi:10.1002/9780470027318.a6010.
17. X. HOU und B. T. JONES: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Hrsg. R. A. MEYERS). John Wiley & Sons, Ltd, 2008. doi:10.1002/9780470027318.a5110.pub2.
18. M. E. TATRO und D. AMARASIRIWARDENA: Optical Emission Inductively Coupled Plasma in Environmental Analysis. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Hrsg. R. A. MEYERS). John Wiley & Sons, Ltd, 2008. doi:10.1002/9780470027318.a0848.pub2.
19. R. E. STEINER, C. M. BARSHICK und A. BOGAERTS: Glow Discharge Optical Spectroscopy and Mass Spectrometry. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Hrsg. R. A. MEYERS). John Wiley & Sons, Ltd, 2009. doi:10.1002/9780470027318.a5107.pub2.
20. A. MANZ, N. GRABER und H. WIDMER: Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing. *Sens. Actuators, B* 1 (1990), Nr. 1-6, S. 244–248. doi:10.1016/0925-4005(90)80209-I.
21. J. C. T. EIJKEL, H. STOERI und A. MANZ: An atmospheric pressure dc glow discharge on a microchip and its application as a molecular emission detector. *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000), Nr. 3, S. 297–300. doi:10.1039/a909238b.
22. J. FRANZKE, K. KUNZE, M. MICLEA und K. NIEMAX: Microplasmas for analytical spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003), Nr. 7, S. 802–807. doi:10.1039/B300193H.
23. V. KARANASSIOS: Microplasmas for chemical analysis: analytical tools or research toys? *Spectrochim. Acta B* 59 (2004), Nr. 7, S. 909–928. doi:10.1016/j.sab.2004.04.005.
24. M. R. WEBB und G. M. HIEFTJE: Spectrochemical Analysis by Using Discharge Devices with Solution Electrodes. *Anal. Chem.* 81 (2009), Nr. 3, S. 862–867. doi:10.1021/ac801561t.
25. J. FRANZKE, C. MEYER, S. MÜLLER, T. KRÄHLING und A. MICHELS: Microdischarges for Analytical Atomic Spectrometry: Design Considerations and Applications. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Hrsg. R. A. MEYERS). John Wiley & Sons, Ltd, 2011. doi:10.1002/9780470027318.a9187.

26. J. A. C. BROEKAERT und K. G. REINSBERG: Spectrochemical analysis with DC glow discharges at atmospheric pressure. *Spectrochim. Acta B* 106 (2015), S. 1–7. doi:10.1016/j.sab.2015.01.001.
27. M. MICLEA, K. KUNZE, U. HEITMANN, S. FLOREK, J. FRANZKE und K. NIEMAX: Diagnostics and application of the microhollow cathode discharge as an analytical plasma. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005), Nr. 11, S. 1709. doi:10.1088/0022-3727/38/11/011.
28. M. MICLEA, M. OKRUSS, K. KUNZE, N. AHLMAN und J. FRANZKE: Microplasma-based atomic emission detectors for gas chromatography. *Anal. Bioanal. Chem.* 388 (2007), Nr. 8, S. 1565–1572. doi:10.1007/s00216-007-1287-y.
29. C. MEYER, R. HEMING, E. L. GUREVICH, U. MARGGRAF, M. OKRUSS, S. FLOREK und J. FRANZKE: Radiofrequency driven and low cost fabricated microhollow cathode discharge for gaseous atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011), Nr. 3, S. 505–510. doi:10.1039/C0JA00216J.
30. C. MEYER, D. DEMECZ, E. L. GUREVICH, U. MARGGRAF, G. JESTEL und J. FRANZKE: Development of a novel dielectric barrier microhollow cathode discharge for gaseous atomic emission spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012), Nr. 4, S. 677–681. doi:10.1039/C2JA10225K.
31. C. MEYER: *Miniaturisierte Entladungen in der instrumentellen Analytik mit Fokus auf der Entwicklung einer dielektrisch behinderten Mikrohohlkathodenentladung*. Dissertation, Technische Universität Dortmund, Fakultät Physik, 2012. doi:10.17877/DE290R-4935.
32. S. TOMBRINK, S. MÜLLER, R. HEMING, A. MICHELS, P. LAMPEN und J. FRANZKE: Liquid analysis dielectric capillary barrier discharge. *Anal. Bioanal. Chem.* 397 (2010), Nr. 7, S. 2917–2922. doi:10.1007/s00216-010-3844-z.
33. S. TOMBRINK: *Miniaturisierte Plasmasysteme zur Flüssigkeitsanalyse*. Dissertation, Technische Universität Dortmund, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2013. doi:10.17877/DE290R-5247.
34. T. KRÄHLING: *Charakterisierung einer miniaturisierten Entladung zur emissionsspektrometrischen Analyse flüssiger Proben*. Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Physik und Astronomie, 2011.
35. T. KRÄHLING, S. MÜLLER, C. MEYER, A.-K. STARK und J. FRANZKE: Liquid electrode dielectric barrier discharge for the analysis of solvated metals. *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011), Nr. 10, S. 1974–1978. doi:10.1039/c1ja10138b.
36. M. A. LIEBERMAN und A. J. LICHTENBERG: *Principles of plasma discharges and materials processing*. John Wiley & Sons, Ltd, 2. Aufl., 2005. ISBN 9780471720010.
37. Y. P. RAIZER: *Gas discharge physics*. Springer-Verlag, 1991. ISBN 9780387194622.
38. Y. P. RAIZER, M. N. SHNEIDER und N. A. YATSENKO: *Radio-frequency capacitive discharges*. CRC Press, 1995. ISBN 978-0-8493-8644-2.
39. A. FRIDMAN: *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, 2008. ISBN 978-0-521-84735-3.
40. A. VON KEUDELL: *Einführung in die Plasmaphysik*. Vorlesungsskript. Ruhr-Universität Bochum, Institut für Experimentalphysik II, 2014.

41. A. VON KEUDELL: Einführung in die Plasmaphysik II: Niedertemperaturplasmen. Vorlesungsskript. Ruhr-Universität Bochum, Institut für Experimentalphysik II, 2013.
42. B. M. SMIRNOV: *Theory of Gas Discharge Plasma*. Springer International Publishing, 2015. ISBN 978-3-319-11065-3.
43. T. AOYAMA: Generalized gas gain formula for proportional counters. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 234 (1985), Nr. 1, S. 125–131. doi:10.1016/0168-9002(85)90817-4.
44. F. M. PENNING: *Elektrische Gasentladungen*. N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Deutsche Ausgabe, 1957.
45. H. KUCHLING: *Taschenbuch der Physik*. Fachbuchverlag Leipzig – Köln, 14., neubearb. Aufl., 1994. ISBN 3-343-00858-3.
46. K. T. A. L. BURM: Calculation of the Townsend Discharge Coefficients and the Paschen Curve Coefficients. *Contrib. Plasma Phys.* 47 (2007), Nr. 3, S. 177–182. doi:10.1002/ctpp.200710025.
47. F. PASCHEN: Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz. *Ann. Phys.* 273 (1889), Nr. 5, S. 69–96. doi:10.1002/andp.18892730505.
48. G. FRANCIS: The Glow Discharge at Low Pressure. In: *Encyclopedia of Physics* (Hrsg. S. FLÜGGE), Bd. XXII: Gas Discharges II, S. 53 – 208. Springer Berlin-Heidelberg. ISBN 978-3-642-45849-1, 1956.
49. C. MEYER, S. MÜLLER, E. L. GUREVICH und J. FRANZKE: Dielectric barrier discharges in analytical chemistry. *The Analyst* 136 (2011), Nr. 12, S. 2427–2440. doi:10.1039/c0an00994f.
50. J. J. SHI, D. W. LIU und M. G. KONG: Effects of Dielectric Barriers in Radio-Frequency Atmospheric Glow Discharges. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 35 (2007), Nr. 2, S. 137–142. doi:10.1109/TPS.2007.893251.
51. W. SIEMENS: Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnen. *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie* 102 (1857), S. 66–122. doi:10.1002/andp.18571780905.
52. S. TAO, L. KAIHUA, Z. CHENG, Y. PING, Z. SHICHANG und P. RUZHENG: Experimental study on repetitive unipolar nanosecond-pulse dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008), Nr. 21, S. 215203. doi:10.1088/0022-3727/41/21/215203.
53. L. STOLLENWERK: Interaction of current filaments in dielectric barrier discharges with relation to surface charge distributions. *New J. Phys.* 11 (2009), Nr. 10, S. 103034. doi:10.1088/1367-2630/11/10/103034.
54. U. KOGELSCHATZ, B. ELIASSON und W. EGLI: Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications. *Le Journal de Physique IV* 07 (1997), Nr. C4, S. 47–66. doi:10.1051/jp4:1997405.
55. N. GHERARDI und F. MASSINES: Mechanisms controlling the transition from glow silent discharge to streamer discharge in nitrogen. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 29 (2001), Nr. 3, S. 536–544. doi:10.1109/27.928953.

-
56. D. JANASEK, J. FRANZKE und A. MANZ: Scaling and the design of miniaturized chemical-analysis systems. *Nature* 442 (2006), S. 374–380. doi:10.1038/nature05059.
 57. K. H. BECKER, K. H. SCHOENBACH und J. G. EDEN: Microplasmas and applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006), Nr. 3, S. R55–R70. doi:10.1088/0022-3727/39/3/R01.
 58. T. ANDERSEN: Spectroscopy of Negative Ions. *Phys. Scr.* T34 (1991), S. 23–35. doi:10.1088/0031-8949/1991/T34/004.
 59. T. ANDERSEN, H. K. HAUGEN und H. HOTOP: Binding Energies in Atomic Negative Ions: III. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 28 (1999), Nr. 6, S. 1511–1533. doi:10.1063/1.556047.
 60. G. KIRCHHOFF und R. BUNSEN: Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie* 110 (1860), S. 161–189. doi:10.1002/andp.18601860602.
 61. W. L. WIESE: Spectroscopic diagnostics of low temperature plasmas: techniques and required data. *Spectrochim. Acta B* 46 (1991), Nr. 6–7, S. 831–841. doi:10.1016/0584-8547(91)80084-G.
 62. A. KRAMIDA, Y. RALCHENKO, J. READER und NIST ASD TEAM: NIST Atomic Spectra Database (Ver. 5.5.6). 2018. URL <http://physics.nist.gov/asd>.
 63. W. DEMTRÖDER: *Experimentalphysik 3 – Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer Spektrum Berlin, Heidelberg, 3. Aufl., 2005. ISBN 3-540-21473-9.
 64. H. HAKEN und H. C. WOLF: *Molekülphysik und Quantenchemie - Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer Berlin Heidelberg New York, 5. völlig neu bearb. u. erw. Aufl., 2006. ISBN 978-3-540-30314-5.
 65. P. F. BERNATH: Electronic Spectroscopy of Diatomic Molecules. In: *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry* (Hrsg. S. WILSON), Bd. 3: Molecules in the Physicochemical Environment: Spectroscopy, Dynamics and Bulk Properties. John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
 66. E. E. NIKITIN und R. N. ZARE: Correlation diagrams for Hund's coupling cases in diatomic molecules with high rotational angular momentum. *Mol. Phys.* 82 (1994), Nr. 1, S. 85–100. doi:10.1080/00268979400100074.
 67. G. H. DIEKE und H. M. CROSSWHITE: The ultraviolet bands of OH – Fundamental data. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2 (1962), Nr. 2, S. 97–199. doi:10.1016/0022-4073(62)90061-4.
 68. O. MOTRET, C. HIBERT, S. PELLERIN und J. M. POUVESLE: Rotational temperature measurements in atmospheric pulsed dielectric barrier discharge – gas temperature and molecular fraction effects. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000), Nr. 12, S. 1493–1498. doi:10.1088/0022-3727/33/12/311.
 69. V. SCHULZ-VON DER GATHEN: Plasmadiagnostik. Vorlesungsskript (Version 08.01.2009). Ruhr-Universität Bochum, Institut für Experimentalphysik II, 2009.
 70. H. EDELS und W. A. GAMBLING: Excitation Temperature Measurements in Glow and Arc Discharges in Hydrogen. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 249 (1959), Nr. 1257, S. 225–236. doi:10.2307/100511.
 71. S. PELLERIN, J. M. CORMIER, F. RICHARD, K. MUSIOL und J. CHAPELLE: A spectroscopic diagnostic method using UV OH band spectrum. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29 (1996), Nr. 3, S. 726–739. doi:10.1088/0022-3727/29/3/034.
-

72. C. DE IZARRA: UV OH spectrum used as a molecular pyrometer. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000), Nr. 14, S. 1697–1704. doi:10.1088/0022-3727/33/14/309.
73. W. DEMTRÖDER: *Laserspektroskopie 1*. Springer Spektrum Berlin, Heidelberg, 2011. ISBN 978-3-642-21305-2.
74. A. P. THORNE: *Spectrophysics*. Chapman & Hall Ltd, 2. Aufl., 1988. ISBN 0-412-27470-1.
75. W. C. MARTIN AND W. L. WIESE: Atomic Spectroscopy - A Compendium of Basic Ideas, Notation, Data, and Formulas. 2007. URL <http://physics.nist.gov/Pubs/AtSpec/index.html>.
76. X. HUANG und Y. L. YUNG: A Common Misunderstanding about the Voigt Line Profile. *J. Atmos. Sci.* 61 (2004), Nr. 13, S. 1630–1632. doi:10.1175/1520-0469(2004)061<1630:ACMATV>2.0.CO;2.
77. K. H. SCHOENBACH, R. VERHAPPEN, T. TESSNOW, F. E. PETERKIN und W. W. BYSZEWSKI: Microhollow cathode discharges. *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996), Nr. 1, S. 13–15. doi:10.1063/1.116739.
78. M. MOSELHY, I. PETZENHAUSER, K. FRANK und K. H. SCHOENBACH: Excimer emission from microhollow cathode argon discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003), Nr. 23, S. 2922–2927. doi:10.1088/0022-3727/36/23/009.
79. J. H. FUJIYAMA-NOVAK, C. K. GADDAM, D. DAS, R. L. VANDER WAL und B. WARD: Detection of explosives by plasma optical emission spectroscopy. *Sens. Actuators, B* 176 (2013), S. 985–993. doi:10.1016/j.snb.2012.08.063.
80. G. XIA, G. MAO und N. SADEQHI: Experimental investigation of microhollow cathode discharge for the application to microplasma thrusters. *Tsinghua Sci. Technol.* 14 (2009), Nr. S2, S. 49–53. doi:10.1016/S1007-0214(10)70030-4.
81. M. C. BERNIER, R. M. ALBERICI, J. D. KEELOR, P. DWIVEDI, S. C. ZAMBRZYCKI, W. T. WALLACE, D. B. GAZDA, T. F. LIMERO, J. M. SYMONDS, T. M. ORLANDO, A. MACATAN-GAY und F. M. FERNÁNDEZ: Microplasma Ionization of Volatile Organics for Improving Air/Water Monitoring Systems On-Board the International Space Station. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 27 (2016), Nr. 7, S. 1203–1210. doi:10.1007/s13361-016-1388-y.
82. J. M. SYMONDS, A. S. GALHENA, F. M. FERNÁNDEZ und T. M. ORLANDO: Microplasma discharge ionization source for ambient mass spectrometry. *Anal. Chem.* 82 (2010), Nr. 2, S. 621–627. doi:10.1021/ac901964m.
83. T. YAMASAKI, S. NAMBA, K. TAKIYAMA und H. NOJIMA: Effect of Cathode Length on Electrical Characteristics of a Microhollow Cathode Discharge in Helium. *Jap. J. Appl. Phys.* 51 (2012), S. 066001. doi:10.1143/JJAP.51.066001.
84. M. K. KULSRESHATH, N. SADEGHI, L. SCHWAEDERLE, T. DUFOUR, L. J. OVERZET, P. LEFAUCHEUX und R. DUSSART: Ignition and extinction phenomena in helium micro hollow cathode discharges. *J. Appl. Phys.* 114 (2013), Nr. 24, S. 243303. doi:10.1063/1.4858418.
85. K. UENO, K. KAMEBUCHI, J. KAKUTANI, L. MATSUOKA, S. NAMBA, K. FUJII, T. SHIKAMA und M. HASUO: Laser absorption spectroscopy for measurement of He metastable atoms of a microhollow cathode plasma. *Jap. J. Appl. Phys.* 57 (2018), Nr. 1S, S. 01AA03.

- doi:10.7567/JJAP.57.01AA03.
86. D. FUKUHARA, S. NAMBA, K. KOZUE, T. YAMASAKI und K. TAKIYAMA: Characterization of a Microhollow Cathode Discharge Plasma in Helium or Air with Water Vapor. *Plasma Sci. Technol* 15 (2013), Nr. 2, S. 129–132. doi:10.1088/1009-0630/15/2/10.
87. C. M. O. MAHONY, T. GANS, W. G. GRAHAM, P. D. MAGUIRE und Z. L. PETROVIĆ: Ultrasmall radio frequency driven microhollow cathode discharge. *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008), Nr. 1, S. 011501. doi:10.1063/1.2956412.
88. B. DU, S. MOHR, D. LUGGENHÖLSCHER und U. CZARNETZKI: An atmospheric pressure self-pulsing micro thin-cathode discharge. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011), Nr. 12, S. 125204. doi:10.1088/0022-3727/44/12/125204.
89. M. MICLEA, K. KUNZE, J. FRANZKE und K. NIEMAX: Microplasma jet mass spectrometry of halogenated organic compounds. *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004), Nr. 8, S. 990. doi:10.1039/b401319k.
90. R. HEMING, A. MICHELS, S. OLENICI, S. TOMBRINK und J. FRANZKE: Electrical generators driving microhollow and dielectric barrier discharges applied for analytical chemistry. *Anal. Bioanal. Chem.* 395 (2009), Nr. 3, S. 611–618. doi:10.1007/s00216-009-2753-5.
91. I. L. CHIDSEY und D. R. CROSLY: Calculated rotational transition probabilities for the A-X system of OH. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 23 (1980), Nr. 2, S. 187–199. doi:10.1016/0022-4073(80)90006-0.
92. J. LUQUE und D. R. CROSLY: LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.5). SRI Report No. MP 99-009. 1999. URL <https://www.sri.com/engage/products-solutions/lifbase>.
93. R. H. STARK und K. H. SCHOENBACH: Electron heating in atmospheric pressure glow discharges. *J. Appl. Phys.* 89 (2001), Nr. 7, S. 3568–3572. doi:10.1063/1.1351546.
94. Q. XIONG, X. LU, J. LIU, Y. XIAN, Z. XIONG, F. ZOU, C. ZOU, W. GONG, J. HU, K. CHEN, X. PEI, Z. JIANG und Y. PAN: Temporal and spatial resolved optical emission behaviors of a cold atmospheric pressure plasma jet. *J. Appl. Phys.* 106 (2009), Nr. 8, S. 083302. doi:10.1063/1.3239512.
95. G. C.-Y. CHAN, J. T. SHELLEY, J. S. WILEY, C. ENGELHARD, A. U. JACKSON, R. G. COOKS und G. M. HIEFTJE: Elucidation of Reaction Mechanisms Responsible for Afterglow and Reagent-Ion Formation in the Low-Temperature Plasma Probe Ambient Ionization Source. *Anal. Chem.* 83 (2011), Nr. 10, S. 3675–3686. doi:10.1021/ac103224x.
96. G. C.-Y. CHAN, J. T. SHELLEY, A. U. JACKSON, J. S. WILEY, C. ENGELHARD, R. G. COOKS und G. M. HIEFTJE: Spectroscopic plasma diagnostics on a low-temperature plasma probe for ambient mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011), Nr. 7, S. 1434–1444. doi:10.1039/c0ja00230e.
97. S. MÜLLER, T. KRÄHLING, D. VEZA, V. HORVATIC, C. VADLA und J. FRANZKE: Operation modes of the helium dielectric barrier discharge for soft ionization. *Spectrochim. Acta B* 85 (2013), S. 104–111. doi:10.1016/j.sab.2013.04.005.

98. L. W. SIECK, J. T. HERON und D. S. GREEN: Chemical Kinetics Database and Predictive Schemes for Humid Air Plasma Chemistry. Part I: Positive Ion–Molecule Reactions. *Plasma Chem. Plasma P.* 20 (2000), Nr. 2, S. 235–258. doi:10.1023/A:1007021207704.
99. D. M. SONNENFROH, G. E. CALEDONIA und J. LURIE: Emission from OH(A) produced in the dissociative recombination of H_2O^+ with electrons. *J. Chem. Phys.* 98 (1993), Nr. 4, S. 2872–2881. doi:10.1063/1.464115.
100. M. H. ABDALLAH und J. M. MERMET: The behavior of nitrogen excited in an inductively coupled argon plasma. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 19 (1978), Nr. 1, S. 83–91. doi:10.1016/0022-4073(78)90042-0.
101. J. M. MERMET: Spectroscopic Diagnostics: Basic Concepts. In: *Inductively coupled plasma emission spectroscopy. Part 2: Applications and fundamentals* (Hrsg. P. W. J. M. BOUMANS), S. 353–386. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN 9780471853787, 1987.
102. T. VERREYCKEN, D. C. SCHRAM, C. LEYS und P. BRUGGEMAN: Spectroscopic study of an atmospheric pressure dc glow discharge with a water electrode in atomic and molecular gases. *Plasma Sources Sci. Technol.* 19 (2010), Nr. 4, S. 045004. doi:10.1088/0963-0252/19/4/045004.
103. P. BRUGGEMAN, F. IZA, P. GUNS, D. LAUWERS, M. G. KONG, Y. A. GONZALVO, C. LEYS und D. C. SCHRAM: Electronic quenching of OH(A) by water in atmospheric pressure plasmas and its influence on the gas temperature determination by OH(A–X) emission. *Plasma Sources Sci. Technol.* 19 (2010), Nr. 1, S. 015016. doi:10.1088/0963-0252/19/1/015016.
104. M. ENDOH, M. TSUJI und Y. NISHIMURA: Thermal energy charge-transfer reactions: He_2^+ with N_2 and CO. *J. Chem. Phys.* 79 (1983), Nr. 11, S. 5368–5375. doi:10.1063/1.445700.
105. V. HORVATIC, S. MÜLLER, D. VEZA, C. VADLA und J. FRANZKE: Atmospheric helium capillary dielectric barrier discharge for soft ionization: broadening of spectral lines, gas temperature and electron number density. *J. Anal. At. Spectrom.* 29 (2014), Nr. 3, S. 498–505. doi:10.1039/C3JA50343G.
106. P. BRUGGEMAN, D. SCHRAM, M. A. GONZÁLEZ, R. REGO, M. G. KONG und C. LEYS: Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy. *Plasma Sources Sci. Technol.* 18 (2009), Nr. 2, S. 025017. doi:10.1088/0963-0252/18/2/025017.
107. N. KONJEVIĆ: Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines: present status and applications. *Phys. Rep.* 316 (1999), Nr. 6, S. 339–401. doi:10.1016/S0370-1573(98)00132-X.
108. N. K. JOSHI, S. N. SAHASRABUDHE, K. P. SREEKUMAR und N. VENKATRAMANI: Axial variation of electron number density in thermal plasma spray jets. *Eur. Phys. J. D* 26 (2003), Nr. 2, S. 215–219. doi:10.1140/epjd/e2003-00211-9.
109. S. YUGESWARAN und V. SELVARAJAN: Electron number density measurement on a DC argon plasma jet by stark broadening of Ar I spectral line. *Vacuum* 81 (2006), Nr. 3, S. 347–352. doi:10.1016/j.vacuum.2006.06.001.
110. M. A. GIGOSOS, M. A. GONZÁLEZ und V. CARDEÑOSO: Computer simulated Balmer-alpha, -beta and -gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics. *Spectrochim. Acta B* 58 (2003), Nr. 8, S. 1489–1504. doi:10.1016/S0584-8547(03)00097-1.

-
111. V. HORVATIC, C. VADLA und J. FRANZKE: Discussion of fundamental processes in dielectric barrier discharges used for soft ionization. *Spectrochim. Acta B* 100 (2014), S. 52–61. doi:10.1016/j.sab.2014.08.010.
 112. T. CSERFALVI, P. MEZEI und P. APAI: Emission studies on a glow discharge in atmospheric pressure air using water as a cathode. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 26 (1993), Nr. 12, S. 2184–2188. doi:10.1088/0022-3727/26/12/015.
 113. P. MEZEI, T. CSERFALVI und M. JÁNOSSY: Pressure Dependence of the Atmospheric Electrolyte Cathode Glow Discharge Spectrum. *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997), Nr. 10, S. 1203–1208. doi:10.1039/a608528h.
 114. M. A. MOTTALEB, Y.-A. WOO und H.-J. KIM: Evaluation of open-air type electrolyte-as-cathode glow discharge-atomic emission spectrometry for determination of trace heavy metals in liquid samples. *Microchem. J.* 69 (2001), Nr. 3, S. 219–230. doi:10.1016/S0026-265X(01)00087-X.
 115. R. SHEKHAR, D. KARUNASAGAR, K. DASH und M. RANJIT: Determination of mercury in hepatitis-B vaccine by electrolyte cathode glow discharge atomic emission spectrometry (ELCAD-AES). *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010), Nr. 6, S. 875–879. doi:10.1039/B927010H.
 116. K. GRĘDA, P. JAMROZ und P. POHL: Comparison of the performance of direct current atmospheric pressure glow microdischarges operated between a small sized flowing liquid cathode and miniature argon or helium flow microjets. *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013), Nr. 8, S. 1233–1241. doi:10.1039/C3JA50062D.
 117. M. R. WEBB, F. J. ANDRADE, G. GAMEZ, R. MCCRINDLE und G. M. HIEFTJE: Spectroscopic and electrical studies of a solution-cathode glow discharge. *J. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005), Nr. 11, S. 1218–1225. doi:10.1039/b503961d.
 118. R. K. MARCUS und W. C. DAVIS: An Atmospheric Pressure Glow Discharge Optical Emission Source for the Direct Sampling of Liquid Media. *Anal. Chem.* 73 (2001), Nr. 13, S. 2903–2910. doi:10.1021/ac010158h.
 119. W. C. DAVIS und R. K. MARCUS: Role of powering geometries and sheath gas composition on operation characteristics and the optical emission in the liquid sampling-atmospheric pressure glow discharge. *Spectrochim. Acta B* 57 (2002), Nr. 9, S. 1473–1486. doi:10.1016/S0584-8547(02)00084-8.
 120. C. D. QUARLES, B. T. MANARD, C. Q. BURDETTE und R. K. MARCUS: Roles of electrode material and geometry in liquid sampling-atmospheric pressure glow discharge (LS-APGD) microplasma emission spectroscopy. *Microchem. J.* 105 (2012), S. 48–55. doi:10.1016/j.microc.2012.01.012.
 121. M. BANNO, E. TAMIYA und Y. TAKAMURA: Determination of trace amounts of sodium and lithium in zirconium dioxide (ZrO₂) using liquid electrode plasma optical emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 634 (2009), Nr. 2, S. 153–157. doi:10.1016/j.aca.2008.12.021.
 122. A. KITANO, A. IIDUKA, T. YAMAMOTO, Y. UKITA, E. TAMIYA und Y. TAKAMURA: Highly Sensitive Elemental Analysis for Cd and Pb by Liquid Electrode Plasma Atomic Emission Spectrometry with Quartz Glass Chip and Sample Flow. *Anal. Chem.* 83 (2011), Nr. 24,

- S. 9424–9430. doi:10.1021/ac2020646.
123. K. VON DER GEEST, J. HYVONEN und T. LAURILA: Real-time determination of metal concentrations in liquid flows using microplasma emission spectroscopy. In: *Photonics Global Conference (PGC)*. 2012 S. 1–5. doi:10.1109/PGC.2012.6458046.
124. D. VAN KHOAI, A. KITANO, T. YAMAMOTO, Y. UKITA und Y. TAKAMURA: Development of high sensitive liquid electrode plasma – Atomic emission spectrometry (LEP-AES) integrated with solid phase pre-concentration. *Microelectron. Eng.* 111 (2013), S. 343–347. doi:10.1016/j.mee.2013.02.086.
125. S. LIU, Y.-L. YU und J.-H. WANG: Advances in discharge-based microplasmas for the analysis of trace species by atomic spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 32 (2017), Nr. 11, S. 2118–2126. doi:10.1039/C7JA00279C.
126. P. POHL, P. JAMROZ, K. F. SWIDERSKI, A. DZIMITROWICZ und A. LESNIEWICZ: Critical evaluation of recent achievements in low power glow discharge generated at atmospheric pressure between a flowing liquid cathode and a metallic anode for element analysis by optical emission spectrometry. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 88 (2017), S. 119–133. doi:10.1016/j.trac.2017.01.002.
127. A. J. SCHWARTZ, S. J. RAY, E. ELISH, A. P. STOREY, A. A. RUBINSHTEIN, G. C.-Y. CHAN, K. P. PFEUFFER und G. M. HIEFTJE: Visual observations of an atmospheric-pressure solution-cathode glow discharge. *Talanta* 102 (2012), S. 26–33. doi:10.1016/j.talanta.2012.07.096.
128. P. JAMRÓZ, K. GRĘDA und P. POHL: Development of direct-current, atmospheric-pressure, glow discharges generated in contact with flowing electrolyte solutions for elemental analysis by optical emission spectrometry. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 41 (2012), S. 105–121. doi:10.1016/j.trac.2012.09.002.
129. R. K. MARCUS, C. D. QUARLES, C. J. BARINAGA, A. J. CARADO und D. W. KOPPENAAL: Liquid Sampling-Atmospheric Pressure Glow Discharge Ionization Source for Elemental Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 83 (2011), Nr. 7, S. 2425–2429. doi:10.1021/ac200098h.
130. J.-M. MERMET: Limit of Quantitation in Atomic Spectrometry-Concepts and Definitions. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Hrsg. R. A. MEYERS). John Wiley & Sons, Ltd, 2009. doi:10.1002/9780470027318.a9126.
131. H. KAISER: Zum Problem der Nachweisgrenze. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie* 209 (1965), Nr. 1, S. 1–18. doi:10.1007/BF00508735.
132. M. R. WEBB, F. J. ANDRADE und G. M. HIEFTJE: Compact Glow Discharge for the Elemental Analysis of Aqueous Samples. *Anal. Chem.* 79 (2007), Nr. 20, S. 7899–7905. doi:10.1021/ac070789x.
133. W. L. WIESE und J. R. FUHR: Accurate Atomic Transition Probabilities for Hydrogen, Helium, and Lithium. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 38 (2009), Nr. 3, S. 565–719. doi:10.1063/1.3077727.
134. L. J. PRELL, D. L. STYRIS und D. A. REDFIELD: Mechanisms controlling atomisation of strontium and associated interferences by calcium in electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990), Nr. 3, S. 231–238. doi:10.1039/ja9900500231.

-
135. L. J. PRELL, D. L. STYRIS und D. A. REDFIELD: Comparison of atomization mechanisms for group IIA elements in electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 6 (1991), Nr. 1, S. 25–32. doi:10.1039/ja9910600025.
136. V. MAJIDI, N. XU und R. G. SMITH: Electrothermal vaporization, part 1: gas phase chemistry. *Spectrochim. Acta B* 55 (2000), Nr. 1, S. 3–35. doi:10.1016/S0584-8547(99)00163-9.
137. J. FERNÁNDEZ DE LA MORA: The Fluid Dynamics of Taylor Cones. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 39 (2007), Nr. 1, S. 217–243. doi:10.1146/annurev.fluid.39.050905.110159.
138. P. KEBARLE und U. H. VERKERK: Electrospray: From ions in solution to ions in the gas phase, what we know now. *Mass Spectrom. Rev.* 28 (2009), Nr. 6, S. 898–917. doi:10.1002/mas.20247.
139. P. J. KALFF und C. T. J. ALKEMADE: Determination of dissociation energies for some alkaline earth (hydro-)oxides in CO/N₂O flames. *J. Chem. Phys.* 59 (1973), Nr. 5, S. 2572–2579. doi:10.1063/1.1680373.
140. P. J. KALFF und C. T. J. ALKEMADE: Erratum: On "Determination of dissociation energies for some alkaline earth (hydro-)oxides in CO/N₂O flames". *J. Chem. Phys.* 60 (1974), Nr. 4, S. 1698. doi:10.1063/1.1681260.
141. H. ODABASI: Spectrum of Doubly Ionized Lanthanum (La III). *J. Opt. Soc. Am.* 57 (1967), Nr. 12, S. 1459–1463. doi:10.1364/JOSA.57.001459.
142. R. J. ACKERMANN, E. G. RAUH und R. J. THORN: The thermodynamics of ionization of gaseous oxides; the first ionization potentials of the lanthanide metals and monoxides. *J. Chem. Phys.* 65 (1976), Nr. 3, S. 1027–1031. doi:10.1063/1.433179.
143. P. M. PATTERSON und J. M. GOODINGS: Ionization of the group 3 metals La, Y and Sc in H₂-O₂-Ar flames. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 148 (1995), Nr. 1–2, S. 55–76. doi:10.1016/0168-1176(95)04220-F.
144. A. T. BLADES, P. JAYAWEERA, M. G. IKONOMOU und P. KEBARLE: First studies of the gas phase ion chemistry of M³⁺ metal ion ligands. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 101 (1990), Nr. 2–3, S. 325–336. doi:10.1016/0168-1176(90)87020-H.
145. M. F. BUSH, R. J. SAYKALLY und E. R. WILLIAMS: Formation of hydrated triply charged metal ions from aqueous solutions using nanodrop mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* 253 (2006), Nr. 3, S. 256–262. doi:10.1016/j.ijms.2006.04.009.
146. D. SCHRÖDER, H. SCHWARZ und J. N. HARVEY: LaO⁺: A Diatomic Cation with a Sizable Proton Affinity upon Generation of the LaOH₂⁺ Dication. *J. Phys. Chem. A* 104 (2000), Nr. 48, S. 11257–11260. doi:10.1021/jp002892v.
147. A. T. BLADES, P. JAYAWEERA, M. G. IKONOMOU und P. KEBARLE: Ion-molecule clusters involving doubly charged metal ions (M²⁺). *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 102 (1990), S. 251–267. doi:10.1016/0168-1176(90)80064-A.
148. M. PESCHKE, A. T. BLADES und P. KEBARLE: Formation, acidity and charge reduction of the hydrates of doubly charged ions M²⁺ (Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺). *Int. J. Mass Spectrom.* 185–187 (1999), S. 685–699. doi:10.1016/S1387-3806(98)14190-8.
149. P. MEZEI und T. CSERFALVI: A Critical Review of Published Data on the Gas Temperature and the Electron Density in the Electrolyte Cathode Atmospheric Glow Discharges. *Sensors*
-

- 12 (2012), Nr. 5, S. 6576–6586. doi:10.3390/s120506576.
150. M. S. DIMITRIJEVIĆ und S. SAHAL-BRÉCHOT: Stark broadening of Sr I spectral lines. *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* 119 (1996), Nr. 3, S. 529–530. doi:10.1051/aas:1996265.
151. B. DUAN, M. A. BARI, Z. Q. WU, J. YAN und Y. M. LI: Electron-impact broadening parameters for Be II, Sr II, and Ba II spectral lines. *Astron. Astrophys.* 555 (2013), S. A144. doi:10.1051/0004-6361/201321377.
152. P. BRUGGEMAN, E. RIBEŽL, A. MASLANI, J. DEGROOTE, A. MALESEVIC, R. REGO, J. VIERENDEELS und C. LEYS: Characteristics of atmospheric pressure air discharges with a liquid cathode and a metal anode. *Plasma Sources Sci. Technol.* 17 (2008), Nr. 2, S. 025012. doi:10.1088/0963-0252/17/2/025012.
153. P. BRUGGEMAN, T. VERREYCKEN, M. A. GONZÁLEZ, J. L. WALSH, M. G. KONG, C. LEYS und D. C. SCHRAM: Optical emission spectroscopy as a diagnostic for plasmas in liquids: opportunities and pitfalls. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010), Nr. 12, S. 124005. doi:10.1088/0022-3727/43/12/124005.
154. G. R. MÖHLMANN, C. I. M. BEENAKKER und F. J. DE HEER: The rotational excitation and population distribution of OH($A^2\Sigma^+$) produced by electron impact on water. *Chem. Phys.* 13 (1976), Nr. 4, S. 375–385. doi:10.1016/0301-0104(76)87007-3.
155. T. VERREYCKEN, A. F. H. VAN GESSEL, A. PAGEAU und P. BRUGGEMAN: Validation of gas temperature measurements by OES in an atmospheric air glow discharge with water electrode using Rayleigh scattering. *Plasma Sources Sci. Technol.* 20 (2011), Nr. 2, S. 024002. doi:10.1088/0963-0252/20/2/024002.
156. R. KIENLE, A. JÖRG und K. KOHSE-HÖINGHAUS: State-to-state rotational energy transfer in OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 1$). *Appl. Phys. B* 56 (1993), Nr. 5, S. 249–258. doi:10.1007/BF00325212.
157. R. A. COPELAND, M. J. DYER und D. R. CROSLY: Rotational-level-dependent quenching of $A^2\Sigma^+$ OH and OD. *J. Chem. Phys.* 82 (1985), Nr. 9, S. 4022. doi:10.1063/1.448843.
158. W. R. BINNS und J. L. AHL: Excitation and quenching reactions in E-beam excited He/H₂O and He/CH₃CN systems. *J. Chem. Phys.* 68 (1978), Nr. 2, S. 538–546. doi:10.1063/1.435763.
159. Y. ITIKAWA und N. MASON: Cross Sections for Electron Collisions with Water Molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 34 (2005), Nr. 1, S. 1–22. doi:10.1063/1.1799251.
160. R. RIAHI, P. TEULET, Z. BEN LAKHDAR und A. GLEIZES: Cross-section and rate coefficient calculation for electron impact excitation, ionisation and dissociation of H₂ and OH molecules. *Eur. Phys. J. D* 40 (2006), Nr. 2, S. 223–230. doi:10.1140/epjd/e2006-00159-2.
161. A. NEAU, A. AL KHALILI, S. ROSÉN, A. LE PADELLEC, A. M. DERKATCH, W. SHI, L. VIKOR, M. LARSSON, J. SEMANIAK, R. THOMAS, M. B. NÅGÅRD, K. ANDERSSON, H. DANARED und M. AF UGGLAS: Dissociative recombination of D₃O⁺ and H₃O⁺: Absolute cross sections and branching ratios. *J. Chem. Phys.* 113 (2000), Nr. 5, S. 1762–1770. doi:10.1063/1.481979.
162. M. JENSEN, R. BILODEAU, O. HEBER, H. PEDERSEN, C. SAFVAN, X. URBAIN, D. ZAJFMAN und L. ANDERSEN: Dissociative recombination and excitation of H₂O⁺ and HDO⁺. *Phys. Rev. A* 60 (1999), Nr. 4, S. 2970–2976. doi:10.1103/PhysRevA.60.2970.

163. O. P. MAKAROV, J. M. AJELLO, P. VATTIPALLE, I. KANIK, M. C. FESTOU und A. BHARDWAJ: Kinetic energy distributions and line profile measurements of dissociation products of water upon electron impact. *J. Geophys. Res.* 109 (2004), Nr. A9, S. A09303. doi:10.1029/2002JA009353.
164. U. MÜLLER, T. BUBEL und G. SCHULZ: Electron impact dissociation of H_2O^+ : emission cross sections for OH^* , OH^{+*} , H^* , and H_2O^{+*} fragments. *Z. Phys. D* 25 (1993), Nr. 2, S. 167–174. doi:10.1007/BF01450171.
165. S. GEISLER, M. OKRUSS, H. BECKER-ROSS, M. D. HUANG, N. ESSER und S. FLOREK: Spectrometer system using a modular echelle spectrograph and a laser-driven continuum source for simultaneous multi-element determination by graphite furnace absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta B* 107 (2015), S. 11–16. doi:10.1016/j.sab.2015.02.006.

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Bereich Plasmaphysik

- ▶ T. KRÄHLING, S. GEISLER, M. OKRUSS, S. FLOREK und J. FRANZKE: Spectroscopic Measurements of the Electron Number Density, Electron Temperature and OH(A) Rotational Distribution in a Liquid Electrode Dielectric Barrier Discharge. *Spectrochim. Acta B* 114 (2015), S. 20–26. doi:10.1016/j.sab.2015.09.018
- ▶ T. KRÄHLING, A. MICHELS, S. GEISLER, S. FLOREK und J. FRANZKE: Investigations into modelling and further estimation of detection limits of the Liquid Electrode Dielectric Barrier Discharge. *Anal. Chem.* 86 (2014), Nr. 12, S. 5822–5828. doi:10.1021/ac500583h
- ▶ S. MÜLLER, T. KRÄHLING, D. VEZA, V. HORVATIC, C. VADLA und J. FRANZKE: Operation modes of the helium dielectric barrier discharge for soft ionization. *Spectrochim. Acta B* 85 (2013), S. 104–111. doi:10.1016/j.sab.2013.04.005
- ▶ T. KRÄHLING, D. ELLERWEG und J. BENEDIKT: The influence of the ionizer geometry on the absolute density calibration of reactive neutral species in molecular beam mass spectrometry. *Rev. Sci. Instrum.* 83 (2012), S. 045114. doi:10.1063/1.3703305
- ▶ T. KRÄHLING, S. MÜLLER, C. MEYER, A.-K. STARK und J. FRANZKE: Liquid electrode dielectric barrier discharge for the analysis of solvated metals. *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011), S. 1974–1978. doi:10.1039/C1JA10138B
- ▶ A.-K. STARK, C. MEYER, T. KRÄHLING, G. JESTEL, U. MARGGRAF, M. SCHILLING, D. JANASEK und J. FRANZKE: Electronic coupling and scaling effects during dielectric barrier electro spray ionization. *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011), S. 561–569. doi:10.1007/s00216-011-4780-2
- ▶ J. FRANZKE, C. MEYER, S. MÜLLER, T. KRÄHLING und A. MICHELS: Microdischarges for Analytical Atomic Spectrometry: Design Considerations and Applications. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Hrsg. R. A. MEYERS). John Wiley & Sons, Ltd, 2011. doi:10.1002/9780470027318.a9187
- ▶ T. KRÄHLING, S. MÜLLER, S. GROH, und J. FRANZKE: Detection of dissolved metals using a liquid electrode dielectric barrier discharge. *30th International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG)*, Belfast, Nord-Irland, 28.08. – 02.09.2011.
- ▶ S. MÜLLER, S. B. OLENICI-CRACIUNESCU, T. KRÄHLING, V. HORVATIC, C. VADLA und J. FRANZKE: Characterization of a DBD plasma jet for soft ionization. *30th International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG)*, Belfast, Nord-Irland, 28.08. – 02.09.2011.
- ▶ J. FRANZKE, A.-K. STARK, T. KRÄHLING, S. MÜLLER, C. MEYER, M. SCHILLING und D. JANASEK: Dielectric barrier discharges for atomic as well as for molecular analysis of liquid samples. *Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies Conference (FACSS) 2011*, Reno, NV, USA, 02.10. – 07.10.2011.

- ▶ A.-K. STARK, C. MEYER, T. KRÄHLING, G. JESTEL, U. MARGGRAF, M. SCHILLING, D. JANASEK und J. FRANZKE: Electronic coupling and scaling effects during dielectric barrier electrospray ionization. *44. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie*, Dortmund, 27.02. – 02.03.2011

Bereich Medizinphysik

- ▶ H.-W. HENSE, H. BARLAG, S. BARTHOLOMÄUS, K. GIERSIEPEN, T. KRÄHLING, I. LANGNER und I. WELLMANN: *Evaluation der Brustkrebsmortalität im Deutschen Mammographie-Screening-Programm – Vorhaben 3610S40002 und 3614S40002*. Ressortforschungsberichte zur kerntechnischen Sicherheit und zum Strahlenschutz; 123/17; Bundesamt für Strahlenschutz (Hrsg.). Mai 2017. <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0221-2017050314273>
- ▶ A. SOMMER, T. KRÄHLING, W. HEINDEL, und H. LENZEN: Auswirkungen der neuen Diagnostischen Referenzwerte auf das Mammografie-Screening in Nordrhein-Westfalen. *98. Deutscher Röntgenkongress*, Leipzig, 24.05. – 27.05.2017
- ▶ T. KRÄHLING und H. LENZEN: Umstellung auf APEX-Webanwendungen in der Medizinphysik. *APEX Connect 2017*, Berlin, 09.05. – 11.05.2017.
- ▶ A. KANZOG, L. STEGGER, S. MILACHOWSKI, T. KRÄHLING und F. BÜTHER: Halo-Artefakte im Bereich der Nieren und Blase bei ⁶⁸Ga-PSMA-PET/MRT Untersuchungen. *Gemeinsame Jahrestagung der Deutschen, Österreichischen und Schweizerischen Gesellschaften für Nuklearmedizin*, Dresden, April 2017.
- ▶ A. KANZOG, S. MILACHOWSKI, F. BÜTHER, T. KRÄHLING und L. STEGGER: Halo artefacts around kidneys and bladder in [⁶⁸Ga]PSMA PET/MRT scans: Influence of different scatter correction settings. *EANM'16 Annual Congress of the European Association of Nuclear Medicine*, Barcelona, Oktober 2016.
- ▶ T. KRÄHLING, A. SOMMER, W. HEINDEL und H. LENZEN: Einfluss betreiber- und geräte-spezifischer Faktoren auf die Strahlenexposition bei kurativen Mammographien. *95. Deutscher Röntgenkongress / 7. Gemeinsamer Kongress der DRG und ÖRG*, Hamburg, 28.05.–31.05.2014. doi:10.1055/s-0034-1373191
- ▶ T. KRÄHLING, W. HEINDEL und H. LENZEN: Dokumentationsqualität der Expositionsparameter in der kurativen Mammographie. *95. Deutscher Röntgenkongress / 7. Gemeinsamer Kongress der DRG und ÖRG*, Hamburg, 28.05.–31.05.2014. doi:10.1055/s-0034-1373192