

# Ein Plasma für die Miniaturisierung von Analysensystemen

---

## Die dielektrisch behinderte Entladung

Kerstin Kunze

### Diplomarbeit

Fachbereich Physik  
Universität Dortmund

März 2001



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeine Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Plasmaphysik . . . . .	4
2.1.1	Reaktionen im Plasma . . . . .	4
2.1.2	Zündung der Entladung . . . . .	7
2.2	Diodenlaser-Spektroskopie . . . . .	9
2.2.1	Absorptionsmessungen . . . . .	11
2.2.2	Erhöhung der Messempfindlichkeit - Modulationstechniken . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Die dielektrisch behinderte Entladung</b>	<b>15</b>
3.1	Aufbau und Prinzip der dielektrisch behinderten Entladung . . . . .	15
3.2	Erscheinungsformen der Entladung . . . . .	17
3.2.1	Filamente / Mikroentladungen . . . . .	18
3.2.2	Glimmentladung bei Atmosphärendruck . . . . .	19
3.3	Anwendungen . . . . .	19
3.3.1	Ozonproduktion . . . . .	19
3.3.2	Excimerstrahlung . . . . .	20
3.3.3	Abgasreinigung . . . . .	21
3.3.4	Oberflächenbehandlung . . . . .	21
3.3.5	Gaslaser . . . . .	22
3.3.6	Plasmabildschirm . . . . .	22
<b>4</b>	<b>Elektrische Eigenschaften der DBD</b>	<b>23</b>
4.1	Aufbau der untersuchten Entladung . . . . .	23
4.2	Spannungen in der dielektrisch behinderten Entladung . . . . .	25
4.3	Lissajou-Figur . . . . .	26
4.4	Der Entladungsstrom . . . . .	28

---

4.4.1	Vergleich Filament - Homogene Entladung . . . . .	28
4.4.2	Die Parameter der dielektrisch behinderten Entladung . . . . .	29
<b>5</b>	<b>Charakterisierung der DBD</b>	<b>33</b>
5.1	Argon . . . . .	34
5.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	35
5.3	Metastabile und Resonante Zustände . . . . .	37
5.4	Räumliche Verteilung (vertikal) der resonanten Atome . . . . .	39
5.4.1	Abhängigkeit vom Fluss . . . . .	40
5.4.2	Abhängigkeit vom Druck . . . . .	41
5.4.3	Maxima in Abhängigkeit von Druck und Fluss . . . . .	42
5.4.4	Zeitliche Verschiebung der Maxima . . . . .	42
5.4.5	Zeitliches Verhalten des Absorptionssignals nahe der Anode . . . . .	43
5.5	Absorptionsmessungen außerhalb der Entladung . . . . .	46
5.6	Linienprofile . . . . .	48
5.6.1	Überblick . . . . .	48
5.6.2	Experimentelle Durchführung . . . . .	51
5.7	Linienprofile der 801.703 nm Linie . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Anwendung in der Analytik</b>	<b>63</b>
6.1	Aufbau des Experiments . . . . .	63
6.2	Signalverhalten bei verschiedenen Parametern . . . . .	65
6.3	Hyperfeinstruktur bei Fluor - Gastemperatur . . . . .	68
6.4	Kalibration und Dissoziation der gasförmigen Proben . . . . .	69
6.5	Messungen in Luft/Edelgas-Mischungen . . . . .	71
6.6	Vergleich der Nachweisgrenzen . . . . .	72
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>75</b>

Wenn man zwei dünne Glas- oder Glimmerplatten einseitig mit Stanniol belegt und die nicht belegten Seiten so auf einander legt, daß ein luftefüllter Zwischenraum von geringer aber gleichmäßiger Dicke sich zwischen ihnen befindet, so erhält man bekanntlich eine Lichterscheinung in dem ganzen luftefüllten Raume, wenn man den so gebildeten Collector durch eine hinlänglich geladene Leydener Flasche ladet. Diese Lichterscheinung wiederholt sich bei der Entladung des Collectors. Das Leuchten des Luftraumes tritt nicht ein, wenn die Flasche sehr schwach geladen ist. Es beginnt bei einer *ganz bestimmten Ladung* und verstärkt sich von diesem Punkte an mit der Vergrößerung der Ladung der Flasche.

*Über die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrahten*  
von W. Siemens, 1857 Poggendorffs Ann. Phys. Chem (102) 66



# Kapitel 1

## Einleitung

Die quantitative Messung von molekularen Spezies geschieht in der Analytik häufig durch spektroskopische Methoden, z. B. Emissions- oder Absorptionsspektroskopie, wobei die Probe zur Dissoziation der Moleküle und elektronischen Anregung der Atome in ein Plasma eingeleitet wird. In der klassischen optischen Spektroskopie ist die Bestimmung der Elemente allerdings immer durch die geringe spektrale Auflösung der dispersiven Elemente begrenzt gewesen. Durch den Einsatz von Farbstoff-Lasern, die sehr schmalbandig sein können und in der Wellenlänge durchstimmbare sind, konnte die spektrale Auflösung in der Absorptionsspektroskopie erhöht werden. Für die Praxis sind Farbstoff-Laser allerdings eher ungeeignet, da sie komplex und sehr teuer sind. Erst die Entwicklung von Halbleiterlasern führte zu praktisch einsetzbaren Geräten. Die Vorteile der Laserdioden liegen in ihrer kompakten Bauart und schnellen Wellenlängendurchstimmbarekeit. Da Halbleiterlaser heutzutage in vielen Massenprodukten, wie CD-Spielern, Laserdruckern oder Bar-Code-Scannern verwendet werden, sind sie zudem kostengünstig. Allerdings beschränkt sich die Wellenlängenverfügbarkeit kommerzieller Laserdioden auf den blauen, sowie roten bis infraroten Bereich, so dass in der Diodenlaser-Atomabsorptionsspektroskopie (DLAAS) nur wenige Elemente über Messungen vom Grundzustand aus gemessen werden können. Die Absorptionslinien vom Grundzustand liegen zum größten Teil im UV-Bereich. Als Ausweg bietet sich für nichtmetallische Elemente, wie die Halogene Fluor und Chlor oder die Edelgase, an, metastabile Niveaus für Absorptionsmessungen zu nutzen. Die metastabilen Zustände werden dabei in Entladungsquellen bevölkert und weisen bei niedrigem Druck eine lange Lebensdauer auf.

Im Gegensatz zu den geringen Ausmaßen des Messaufbaus mit Laserdioden, beanspruchen die Niederdruckentladungsquellen (inkl. Hochspannungsgenerator) einen großen Raum. Dies ist nicht vereinbar mit den Bestrebungen in der Analytik immer kleinere, miniaturisierte Geräte und Methoden („Labor auf dem Chip“) zu entwickeln. Dies führt zu

mobilen Geräten, mit denen z. B. Vor-Ort-Analysen durchführbar sind. Daher wächst das Interesse an Gasentladungen, die auf Mikrochips betrieben werden können. In der Emissionspektroskopie wurden bisher miniaturisierte Gleichstrom- ([Eijkel et al., 1999], [Eijkel et al., 2000]) und Mikrowellenentladungen [Engel et al., 2000] erforscht. Zum Teil haben diese allerdings den Nachteil, dass die Entladungsquelle zwar klein ist, aber der Generator die minimale Baugröße limitiert. Die hier vorgestellte dielektrisch behinderte Entladung ist ein vielversprechender Ansatz für miniaturisierte Analysensysteme, da sowohl der Plasmachip, als auch der Generator geringe Ausmaße haben.

In der folgenden Arbeit wird die Eignung der dielektrisch behinderten Entladung als analytisches Plasma für die Messung von FCKW's untersucht. Zunächst wird ein Überblick über die Funktionsweise und die bisherigen Anwendungsgebiete der dielektrisch behinderten Entladung gegeben. Hierzu zählt vor allem der Einsatz in Plasmabildschirmen und Ozongeneratoren. In diesem Einsatzbereich wird die dielektrisch behinderte Entladung in der Regel bei hohem Druck ( $> 300$  mbar) betrieben. Für die Analytik ist dieser Druckbereich allerdings ungeeignet, da die Lebensdauer und damit die Besetzung der untersuchten metastabilen Niveaus mit zunehmenden Druck abnimmt.

Es folgt daher zuerst eine Charakterisierung der dielektrisch behinderten Entladung bei niedrigem Druck (10 – 100 mbar). Der Entladungsstrom wird bei verschiedenen äußeren Parametern (Plasmagas, Druck, Gasfluss) beobachtet und die aufgenommene Leistung des Plasmas berechnet. Weiterhin wird die räumliche und zeitliche Verteilung angeregter Argon-Atome in der Entladungskammer vorgestellt. Aufgrund der geringen Größe des Plasmas wird hier ein spezieller Versuchsaufbau gewählt, der Messungen mit hoher räumlicher Auflösung erlaubt. Das hier vorgestellte Experiment, in dem Absorptionsmessungen mit einem Diodenlaser durchgeführt werden, erreicht eine Ortsauflösung von bis zu  $50 \mu\text{m}$ . Es ist das erste Experiment, das mit einer solch hohen räumlichen Auflösung an einem Plasma durchgeführt wurde. Die Verteilung der angeregten Atome und die durch Doppereffekt, Stoßverbreiterung und Starkeffekt verbreiterten Spektrallinien geben Aufschluss über die Plasmabedingungen. Es wird die Gastemperatur und die Elektronendichte in der dielektrisch behinderten Entladung abgeschätzt.

Die analytische Leistungsfähigkeit der Entladung wird durch Diodenlaser-Absorptionsmessungen am Chlor und Fluor zur Bestimmung von FCKW's demonstriert.



# Kapitel 2

## Allgemeine Grundlagen

In der Atom-Spektroskopie wird die Emission oder Absorption elektromagnetischer Strahlung von den zu untersuchenden Elemente beobachtet. Ein aufgenommenes Spektrum weist nicht nur auf die Existenz der Elemente in der Probe hin, sondern lässt auch Rückschlüsse auf die Konzentration zu. Außerdem gibt ein aufgenommenes Linienprofil über seine Wellenlänge, seine Intensität und Linienbreite Aufschluss über die Wechselwirkungen der Atome und Moleküle. Durch die Messung der Wellenlänge lassen sich die Energieniveaus innerhalb des Atoms oder Moleküls bestimmen. Die relativen Intensitäten der Linien lassen Rückschlüsse auf die Übergangswahrscheinlichkeiten zu und liefern damit Aussagen über die Kopplung und die Symmetrien der Zustände. Die Breite der Linie führt zur Berechnung der natürlichen Lebensdauer des Zustandes, zur Temperatur des Gases (Dopplerverbreiterung) oder zur Bestimmung des Wechselwirkungspotentials bei Stoßprozessen (Druckverbreiterung, Starkverbreiterung). In elektrischen und magnetischen Feldern können Aufspaltungen der Linien beobachtet werden. Diese können zur Berechnung der elektrischen und magnetischen Momente genutzt werden.

Analytische Messverfahren in der Atom-Spektroskopie basieren auf der Messung eines charakteristischen Übergangs, mit dem ein Element eindeutig bestimmt werden kann. Zur Atomisierung der Probe und der elektronischen Anregung der atomaren Niveaus werden ohmsche geheizte Graphitrohren, analytische Flammen und Gasentladungen benutzt. Der anschließende Nachweis kann über Emissions-, Absorptions- oder Fluoreszenzmessungen der angeregten Atome oder Massenspektrometrie der gebildete Ionen geschehen.

Die Entdeckung des Lasers verhalf der Spektroskopie zu besseren Nachweisen, da damit auf die Verwendung von Monochromatoren und deren begrenztes Auflösungsvermögen verzichtet werden konnte. Der Laserstrahl wird dabei durch die atomisierte Probe justiert und die Wellenlänge des Übergangs eingestellt. Das Analytatom kann neben den oben aufgezählten optischen Methoden auch durch die Messung von Ionen, die nach der

Laseranregung über einen weiteren Prozess (zweite Lasereinstrahlung oder elektrisches Feld) gebildet werden, nachgewiesen werden. Insbesondere die Verwendung von Laserdioden hat in den letzten Jahren zu Routinemethoden in der Elementanalytik geführt [Niemax et al., 1993].

In der vorliegenden Arbeit wurden im wesentlichen Absorptionsmessungen an einer dielektrisch behinderten Entladung durchgeführt, um halogenhaltige Gase zu messen, aber auch um das Plasma zu charakterisieren. Im weiteren Verlauf wird daher ein kurzer Überblick über die Prozesse und den Zündvorgang in einer Niederdruckentladung gegeben und anschließend auf die Verwendung von Laserdioden in der Atomabsorptions-Spektroskopie eingegangen.

## 2.1 Plasmaphysik

Ein Plasma ist ein heißes, leitfähiges Gas, welches aus Atomen, Elektronen, Ionen und Molekülen besteht, nach außen aber neutral erscheint („quasineutral“). Der Übergang von einem neutralen Gas zu einem Plasma im Labor erfolgt durch Deposition von Energie jeglicher Art in dem verwendeten Gas, so dass geladenen Teilchen gebildet werden. Die Energie kann in Form von thermischer Energie (Flammen), adiabatischer Kompression oder insbesondere elektrischer Energie erfolgen. Im analytischen Bereich erfolgt die Energieeinspeisung in der Regel über elektrische Felder (Gleichstrom-, Mikrowellen-, RF-Entladungen). Zur Zündung der Entladung müssen freie Elektronen vorhanden sein. Diese können z. B. durch Hochspannungsfunken, Feldemission an Unebenheiten der Elektrodenoberfläche, aber auch durch kosmische Höhenstrahlung entstehen. Die Energiezufuhr erfolgt dann durch die Beschleunigung der Elektronen im elektrischen Feld. Durch Stöße mit anderen Gasparkeln übertragen sie einen Teil ihrer Energie und führen zur Aufheizung des Gases. Gleichzeitig werden über Stoßionisation weitere Ladungsträger gebildet, die ihrerseits Energie aus dem elektrischen Feld aufnehmen. Nach kurzer Zeit bildet sich ein Gleichgewicht (Ionisation/Rekombination, Anregung/Abregung), das durch eine unveränderte Energiezufuhr von außen aufrechterhalten werden kann.

Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die Reaktionen im Plasma und deren Anwendbarkeit gegeben und die Bedingungen für eine selbstständige Entladung aufgezeigt.

### 2.1.1 Reaktionen im Plasma

Innerhalb eines Plasmas können eine Reihe von Reaktionen ablaufen: Moleküle können dissoziiert, Atome angeregt und ionisiert werden oder auch an den Wänden verloren gehen.

Da ein Plasma im Labor physikalische Grenzen aufweist, können die An- und Abregungsmechanismen im Plasma in zwei Bereiche eingeteilt werden: Reaktionen an der Oberfläche der Entladungskammer und Reaktionen im Gasvolumen. Je nach Einstellung der äußeren Parameter überwiegen die einen oder anderen Reaktionen. Als Entscheidungshilfe zwischen beiden Bereichen dient die freie Weglänge  $\lambda$  der Partikel:

$$\lambda = \frac{1}{\sigma_{Gaskin} \cdot n_{Ar}} \quad (2.1) \quad \left| \begin{array}{l} \sigma_{Gaskin} \text{ gaskinetischer Wirkungsquerschnitt} \\ n_{Ar} \text{ Konzentration der Argonatome} \end{array} \right.$$

Die Konzentration der Argonatome  $n_{Ar}$  kann über die ideale Gasgleichung in den Druck  $p$  umgerechnet werden.

$$p = n_{Ar} k_B T \quad (2.2) \quad \left| \begin{array}{l} T \text{ Gastemperatur} \\ k_B \text{ Boltzmannkonstante} \\ p \text{ Druck} \end{array} \right.$$

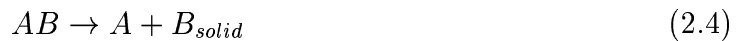
In erster Näherung kann  $\sigma$  durch den Querschnitt des Atoms angenähert werden.

$$\sigma = \pi r_{Ar}^2 \quad (2.3)$$

$r_{Ar} = 0.88 \text{ \AA}$  bezeichnet den Atomradius von Argon und damit  $\sigma = 2.4 \cdot 10^{-20} m^2$ . Dies ergibt eine freie Weglänge von 3 mm bei 1 mbar und 500 K. Die folgenden Experimente wurden bei einem Druck zwischen 10 und 80 mbar durchgeführt und die Elektroden besitzen einen Abstand von 1 mm. Man kann also davon ausgehen, dass das Plasma nahe des Übergangsbereichs betrieben wird und beide Reaktionstypen wichtig sind.

### Reaktionen an der Oberfläche

Mögliche Reaktionen mit den Wänden der Entladungskammer sind im folgenden aufgeführt [Braithwaite, 2000]. Atome, Elektronen und Ionen können aus dem Gasvolumen verloren gehen, indem sie sich an die Wände anlagern



oder dort rekombinieren



Angeregte Atome können ihre Energie an die Wände abgeben und in den Grundzustand übergehen:



Neben den Verlustprozessen, können aber auch Elektronen durch Sekundärelektronenemission gebildet werden, indem angeregte Atome (2.7) oder schnelle Ionen (2.8) auf die Elektrode auftreffen.



In der Materialbearbeitung ist vor allem die erste Reaktion (2.4) interessant, da hiermit Oberflächenbeschichtungen und -aktivierungen hergestellt werden können. Bei der Elementanalytik, die in dieser Arbeit untersucht wurde, ist der Prozess eher störend, da eine Ablagerung der Partikel zu einer Kontamination der Entladungskammer führt.

### Reaktionen im Gasvolumen

Die Reaktionen im Gasvolumen können getrennt werden nach Reaktionen an denen in erster Linie Elektronen beteiligt sind und solche mit Ionenbeteiligung. Für Elektronen gelten die folgenden Prozesse. Freie Elektronen können an Atomen gestreut werden



diese ionisieren (2.10) oder anregen (2.11):



Außerdem kann sich das Elektron an ein Atom anlagern und so ein negatives Ion bilden



Trifft ein Elektron auf ein angeregtes Atom, so kann es dieses entweder abregen



oder ionisieren



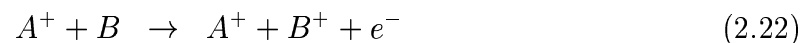
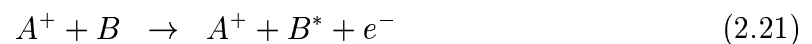
Moleküle können von Elektronen dissoziiert werden, wobei entweder neutrale Teilchen (2.15) oder Ionen (2.16, 2.17) gebildet werden.



Beim Zusammentreffen positiv geladener Ionen mit Elektronen kann eine Rekombination auftreten. Allerdings muss in der Regel ein dritter Stoßpartner beteiligt sein, um die Impulserhaltung zu gewährleisten:



Ähnliche Reaktionen gelten für Ionen, wobei (2.19-2.23) äquivalent mit den Prozessen sind, bei denen Elektronen beteiligt sind:



Zusätzlich tritt hier noch der Effekt der Penning-Ionisation auf:



Stößt ein angeregtes Teilchen mit einem neutralen zusammen, so kann die Anregungsenergie zur Ionisation des zweiten Atoms verwendet werden. Langlebige angeregte Atome (metastabile Zustände) sind daher auch nach Abschalten der Energiezufuhr noch in der Lage zu ionisieren.

In der Analytik wird die Dissoziationsfähigkeit des Plasmas ausgenutzt. Die gebildeten Ionen werden mit Massenspektrometern oder die entstehenden angeregten Atome mit Hilfe von Emissions- oder Absorptionsspektroskopie detektiert.

## 2.1.2 Zündung der Entladung

Der Durchbruch in einer Niederdruckglimmentladung erfolgt in der Regel nach dem Townsend-Mechanismus. Schon zu Beginn des Plasmas liegen freie Elektronen vor. Die Bewegung der geladenen Teilchen ist eine Kombination aus zufälliger thermischer Bewegung

und gerichtetem Drift in Richtung Anode, bis sie durch einen Stoß mit anderen Teilchen gestoppt wird. Hierbei können die Elektronen Atome ionisieren. Der mittlere Abstand zwischen zwei Ionisationen ist die freie Weglänge für die Ionisation  $\lambda_i$ . Nach dieser Strecke hat ein Elektron in der Regel ein Elektron-Ion-Paar gebildet. Die Zahl der Elektronen nach einer Strecke  $dx$  errechnet sich zu

$$\begin{array}{l} dN = N \cdot dx/\lambda_i \quad (2.25) \\ N = N_o e^{x/\lambda_i} \quad (2.26) \end{array} \left| \begin{array}{l} N \text{ Anzahl der Elektronen} \\ \lambda_i \text{ freie Weglänge} \\ x \text{ zurückgelegte Strecke} \end{array} \right.$$

Es ergibt sich also eine exponentielle Zunahme (Gleichung 2.26).

Der Townsend Ionisationskoeffizient  $\alpha$  ist gleich der reziproken mittleren freien Weglänge für die Ionisation. Diese kann man in Beziehung zur mittleren freien Weglänge  $\lambda$  setzen, unter der Annahme, dass der Stoßprozess durch die Drift-Energie aufgenommen durch das Feld ( $e\lambda E$ ) erfolgt. Für diesen Prozess wird eine Aktivierungsenergie von  $eV_i$  benötigt.

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_i} = \frac{const}{\lambda} \exp\left(\frac{-V_i}{E\lambda}\right) \quad (2.27)$$

Die freie Weglänge ist umgekehrt proportional zum Druck  $p$ , so dass der Koeffizient als

$$\alpha = Ap \cdot \exp\left(\frac{-Bp}{E}\right) \quad (2.28)$$

zusammengefasst werden kann, wobei  $A$  und  $B$  Konstanten des jeweiligen Gases und des Elektrodenmaterials sind. Neben der Produktion geladener Teilchen durch Elektronen im Gasraum tritt auch Sekundärelektronenemission auf, d. h. positive Ionen werden in Richtung Kathode beschleunigt und schlagen dort  $\gamma$  Elektronen heraus. Damit sich die Entladung selbst erhält, muss sich die Anzahl der so vernichteten und gebildeten Ionen ausgleichen. Gemäß Gleichung (2.26) werden  $N_o$  Elektronen  $N_o \exp(\alpha d)$  Ionen entlang der Strecke  $d$  produzieren. Im Entladungsvolumen werden daher  $N_o[\exp(\alpha d) - 1]$  Ionen vorhanden sein (-1, da beim ersten Elektron kein Ion gebildet wurde). Diese produzieren  $\gamma N_o[\exp(\alpha d) - 1]$  Elektronen an der Kathode. Zur Selbsterhaltung muss also

$$\gamma N_o[\exp(\alpha d) - 1] = N_o \Leftrightarrow \alpha d = \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \quad (2.29)$$

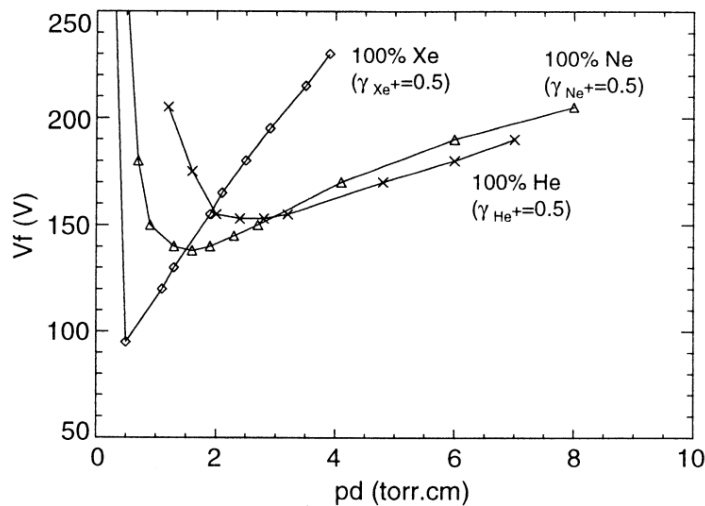
gelten. Kombiniert man die beiden Gleichungen (2.29) und (2.28), so erhält man

$$Apd \exp \frac{-Bp}{E} = \ln \left( 1 + \frac{1}{\gamma} \right) \quad (2.30)$$

In planaren Geometrien gilt für die Spannung  $U = Ed$ . Damit ergibt sich für die Spannung  $U_B$ , ab der die Entladung selbstständig läuft („Durchbruchsspannung“):

$$U_b = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln[\ln(1 + \gamma^{-1})]} \quad (2.31)$$

Diese Gleichung nennt man Paschengesetz. Ein Beispiel für die dielektrisch behinderte Entladung ist in Abbildung 2.1 gegeben.



**Abbildung 2.1:** Paschenkurve in dielektrisch behinderter Entladung, aus [Punset, 1998]

Für kleine  $pd$ -Werte steigt die Spannung rasch an, da die Gasdichte im Raum zu klein für effiziente Ionisation ist. Für hohe  $pd$ -Werte wird die freie Weglänge dagegen zu klein. Im mittleren Bereich gibt es ein Minimum, hierbei entspricht die freie Weglänge ungefähr dem Elektrodenabstand.

## 2.2 Diodenlaser-Spektroskopie

Die klassische Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS) arbeitet mit einer Primärlichtquelle, deren Strahlung durch eine Absorptionszelle geführt und deren Intensitätsabnahme nach Passieren eines Monochromators mit einem Photomultiplier gemessen wird. Als Primärlichtquellen werden vor allem Hohlkathodenlampen eingesetzt, die das Linienspektrum

des zu untersuchenden Elementes emittieren. Der Monochromator dient dazu eine dieser Linien zu selektieren. Die spektrale Auflösung dieser Apparatur ist durch die dispersiven Bauteile des Monochromators gegeben und wesentlich größer als die natürliche Linienbreite des zu untersuchenden Elements.

Die Laserspektroskopie insbesondere mit Laserdioden hat eine Reihe von Vorteilen gegenüber der klassischen AAS. Die Laserstrahlung ist monochromatisch durchstimmbar, so dass auf die Verwendung dispersiver Elemente verzichtet werden kann. Die spektrale Auflösung ist auch nicht mehr instrumentell begrenzt, sondern ergibt sich durch die Breite der Absorptionslinie (z. B. Dopplerbreite). Aufgrund der geringen Strahldivergenz kann eine lange Absorptionsstrecke durch Mehrfachreflexionen realisiert werden. Zudem können einfache Modulationstechniken eingesetzt werden, die zu besseren Signal-Rausch-Verhältnissen führen.

Laserdioden verwenden den Übergang eines p und n dotierten Halbleiters als aktives Medium. Durch die Rekombination von Leitungselektronen mit den Löchern der p-Zone werden Photonen gebildet. Die Endflächen der Kristalle werden als Spiegel des Laserresonators verwendet. Da die Elektronendichte im Leitungsband sehr groß ist, reicht eine Reflektivität von 30 Prozent zum Erreichen der Laserschwelle aus. Halbleiterlaser gibt es im Bereich von 390 bis 425 nm und 620 nm bis 30  $\mu\text{m}$ , wobei die Emissionswellenlänge von der Zusammensetzung und Dotierung des Halbleitermaterials abhängt. Diodenlaser basierend auf III-V Halbleitern (Elemente der III. und V. Hauptgruppe des Periodensystems) gibt es als InGaAsP-Dioden von 625 - 695 nm, als GaAlAs-Dioden im Bereich von 735 - 900 nm, sowie die GaN-Dioden als blaue Laser.

Die Wellenlängen der Dioden sind über Strom und Temperatur bis zu 10 nm durchstimmbar. Dabei ändert sich die Wellenlänge nicht immer kontinuierlich, sondern weist Sprünge in der Regel nach 50 - 200 pm auf. Dies geschieht, da Strom und Temperatur den Brechungsindex des aktiven Mediums, sowie den Bandabstand nicht synchron ändern. Es erfolgt ein Sprung zu einer konkurrierenden Mode. Die Durchstimmung der Wellenlänge mit der Temperatur erfolgt langsam, so dass Absorptionslinien in der Regel über eine Stromänderung verstimmt werden und die Temperatur mit einem Peltierelement konstant gehalten wird.

Die emittierte Linie des Lasers hat eine Bandbreite von 30 bis 200 MHz und ist damit kleiner als die natürliche Linienbreite der Absorptionslinien. Übersichten über die Verwendung von Laserdioden in der Spektroskopie finden sich bei [Franzke et al., 1993] und [Camparo, 1985].



### 2.2.1 Absorptionsmessungen

Das Prinzip einer Absorptionsmessung ist in Abbildung 2.2 verdeutlicht. Eine monochromatische Welle der Wellenlänge  $\lambda$  fällt auf eine absorbierende Probe mit Absorptionskoeffizient  $\alpha$ . Die transmittierte Intensität  $I_T$  beträgt dann nach dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$I_T(\lambda) = I_o(\lambda) \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot L} \quad (2.32)$$

wobei  $I_o$  für die eingestrahelte Intensität und  $L$  für die Absorptionslänge steht. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha(\lambda)$  ist durch die Differenz von Absorptionsrate und induzierter Emissionsrate des Überganges gegeben

$$\alpha(\lambda) = (N_k - \frac{g_k}{g_i} N_i) \sigma(\lambda) \quad (2.33)$$

mit  $N_k$  und  $N_i$  als den Besetzungsdichte des unteren und oberen Niveaus, dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  und den statistischen Gewichten  $g_i$  und  $g_k$ . Beim Einstrahlen geringer Laserleistungen kann auf den additiven Term der induzierten Emission verzichtet werden. Der Absorptionsquerschnitt hängt wiederum mit dem Einsteinkoeffizient der Absorption  $B_{ki}$  zusammen

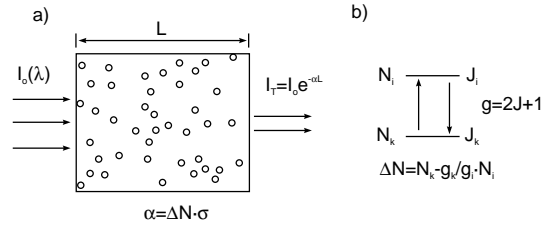
$$B_{ki} = \frac{c}{h\lambda} \int \sigma(\lambda) d\lambda \quad (2.34)$$

wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum ist. Das Integral muss im Prinzip über alle Frequenzen von 0 bis  $\infty$  gebildet werden, jedoch ist der Beitrag innerhalb des Linienprofils  $I(\lambda)$  dominant, so dass sich die Berechnung auf wenige 10 pm beschränken lässt.

Der Einsteinkoeffizient der Absorption  $B_{ki}$  lässt sich aus dem Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission  $A_{ik}$  berechnen:

$$B_{ki} = A_{ik} \frac{\lambda^3}{8\pi h} \cdot \frac{g_i}{g_k} \quad (2.35)$$

Der Einsteinkoeffizient  $A_{ik}$  liegt tabelliert z. B. in [Kurucz et al., 1996] vor.



**Abbildung 2.2:** Absorption einer monochromatischen Welle durch eine Probe mit der Absorptionslänge  $L$  und dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$

Aus dem Linienprofil der Absorption lässt sich also die Teilchendichte  $N_k$  im unteren Zustand bestimmen.

Neben den Einsteinkoeffizienten ist die Oszillatorenstärke  $f$  eine wichtige Größe für Linienübergänge, die Umrechnung erfolgt über

$$f \cdot A_{ik} = \frac{mc}{8\pi^2 e^2} \cdot \frac{g_i}{g_k} \lambda_o^2 \quad (2.36)$$

wobei  $m$  die Elektronenmasse,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $e$  die Elementarladung und  $\lambda_o$  die Wellenlänge im Linienzentrum ist. Die Oszillatorenstärke ist ein Maß für Stärke des Übergangs. Die Summe aller Oszillatorenstärken eines Atoms mit einem optischen Elektron ist 1.

### 2.2.2 Erhöhung der Messempfindlichkeit - Modulationstechniken

Die minimal nachweisbare Absorption einer einfachen Absorptionsmessung, wie sie oben beschrieben ist (Durchstimmung eines Dauerstrichlasers), liegt bei einem Prozent. Um niedrigere Absorptionen messen zu können, muss man Modulationstechniken einsetzen, bei denen der Laserstrahl, die Absorption oder die Wellenlänge des Lasers periodisch verändert wird. Eine phasensensitive Detektion auf der Modulationsfrequenz erfolgt im allgemeinen mittels eines Lock-In-Verstärkers. Dies führt dazu, dass das Messsignal in einen Bereich geringeren 1/f-Rauschens verschoben wird und die bei einer Verstärkung entstehenden Gleichspannungsoffsets vernachlässigt werden können. Schon in der klassischen Atomabsorptions-Spektroskopie wurde eine *rotierende Sektorscheibe* vor die Absorptionszelle gestellt, so dass die Primärlichtquelle mit einer gewissen Frequenz unterbrochen wird. Eine phasenempfindliche Detektion vermindert zusätzlich Effekte aufgrund von Emission der Absorptionszelle. Ein weiterer klassischer Weg zur Erhöhung der Nachweisgrenze liegt in einem *Zweistrahlexperiment*. Vor der Absorptionszelle, wird der Lichtstrahl aufgespalten, so dass ein Strahl in der Zelle absorbiert und der andere parallel dazu um die Zelle herumgeführt wird. Beim Messen der Differenz der beiden Intensitäten lassen sich Schwankungen der Strahlungsquelle kompensieren. Noch nachweisstärker ist in diesem Zusammenhang die logarithmische Detektion. Normalerweise werden niederfrequente Intensitätsschwankungen bei der Messung des Verhältnisses oder der Differenz der beiden Strahlen mit in den Messbereich transformiert, da die Signalkomponenten multiplikativ sind. Durch das Logarithmieren werden diese Komponenten additiv und können herausgefiltert werden [Liger et al., 1997].

Bei der sogenannten *Plasmamodulation* wird die angelegte Spannung der zum Atomisieren und Anregen benutzten Gasentladung moduliert und damit das Plasma ein- und ausgeschaltet. Dies führt zu einer Unterdrückung der am Detektor beobachtbaren Intensitätsschwankungen der Lichtquelle, die z. B. aufgrund von Interferenzen entlang der Absorptionsstrecke wellenlängenabhängig entstehen können. Unter Umständen entsteht ein unerwünschtes Untergrundsignal durch die mit der gleichen Frequenz auftretende Plasmaemission. Dies kann durch zusätzliche Modulation (s. u.) oder dispersive Elemente vermindert werden. Eine weitere Möglichkeit liegt in der hochfrequenten Modulation der Laserwellenlänge (*Wellenlängenmodulation*). Die phasensensitive Detektion des Absorptionsprofils auf der Modulationsfrequenz liefert bei kleinen Modulationstiefen die erste Ableitung desselben. Daher wird diese Technik auch *Derivativspektroskopie* genannt. Maximale Signal-Rausch-Verhältnisse erhält man, wenn die Modulationstiefe im Bereich der Halbwertsbreite des zu untersuchenden Übergangs liegt. Kombiniert man Plasma- und Wellenlängenmodulation, so spricht man von *Doppelmodulation*. Hierbei wird auf der Summen- oder Differenzfrequenz der beiden Modulationen gemessen.



# Kapitel 3

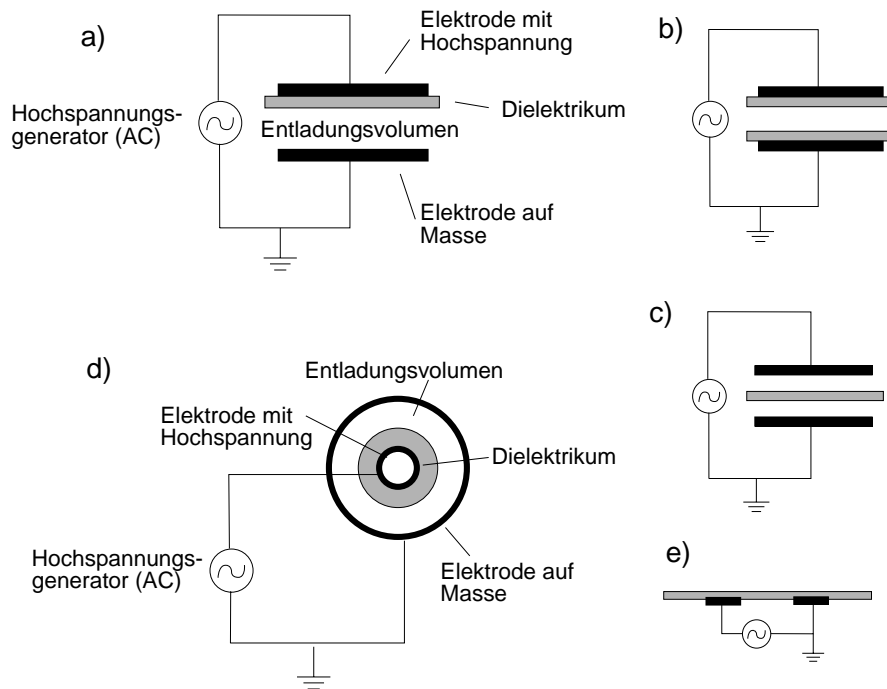
## Die dielektrisch behinderte Entladung

Die *dielektrisch behinderte Entladung* (dielectric barrier discharge, DBD), auch stille Entladung genannt, wurde vor ca. 150 Jahren von Werner von Siemens entdeckt. Er beschreibt in den Annalen der Physik [Siemens, 1857] eine „Lichterscheinung in einem gasgefüllten Raum innerhalb zweier mit Stanniol bedeckten Glasplatten“. Die erste von ihm genannte Anwendung war die Produktion von Ozon. Inzwischen wird die dielektrisch behinderte Entladung nicht nur in diesem Bereich kommerziell eingesetzt, sondern auch in Plasmabildschirmen, in Excimerentladungslampen, zur Oberflächenbehandlung, als Anregungsquelle in Gaslasern oder zur Abgasreinigung. Ziel dieser Arbeit ist es, die Einsatzmöglichkeiten der Entladung für die Analytik in miniaturisierten Systemen zu untersuchen.

### 3.1 Aufbau und Prinzip der dielektrisch behinderten Entladung

Unabhängig von ihrem Einsatz ist der prinzipielle Aufbau der dielektrisch behinderten Entladung immer gleich. Sie besteht aus zwei Elektroden zwischen denen sich mindestens ein Dielektrikum befindet. Mögliche Anordnungen sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

Es gibt planare Anordnungen, bei denen sich die beiden Elektroden gegenüberstehen, das Dielektrikum ist auf einer oder auf beiden Elektroden, z. B. als Film, aufgebracht (a,b) oder es befindet sich zwischen beiden Elektroden (c). Weiterhin gibt es zylindrische Anordnungen (d), bei der die Elektroden aus zwei Zylindern bestehen, die ineinander gesteckt werden. Auf einer der beiden Röhren wird ein Dielektrikum aufgetragen. Die Elektroden können auch in einer Ebene liegen (e). Das Plasma brennt dann aufgrund thermischer Effekte bogenförmig.



**Abbildung 3.1:** Prinzipieller Aufbau dielektrisch behinderter Entladungen

Typische Dielektrika sind Gläser, Quartz und Keramiken, deren Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  typischerweise zwischen 1.5 und 3000 beträgt. Der Abstand zwischen den Elektroden variiert zwischen einigen Hundert  $\mu\text{m}$  und wenigen cm. Als Plasmagase werden je nach Anwendung reine Edelgase, Edelgas/Halogen-Mischungen oder Luft ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2/O_2$ ) eingesetzt.

Es gibt viele Gemeinsamkeiten der dielektrisch behinderten Entladung mit Entladungen ohne Dielektrikum. So wird die Zündspannung z. B. ebenso durch das Paschen-Gesetz bestimmt, wie bei der Gleichstromentladung mit metallenen Elektroden. Sie unterscheidet sich jedoch von Gleichstromentladungen, weil die dielektrisch behinderte Entladung aufgrund ihrer Kapazitäten nur mit Wechselspannung betrieben werden kann. Angelagerte Ladungen an dem Dielektrikum verhindern einen Betrieb bei Gleichspannung, begünstigen allerdings die weiteren Entladungszyklen bei Wechselspannung.

In Abbildung 3.2 wird das Prinzip anhand einer Rechteckspannung dargestellt, siehe auch [Criscimagna and Pleshko, 1980]. Zu Beginn muss die gesamte Zündspannung gemäß dem Paschen-Gesetz angelegt werden. Das Gas wird ionisiert und die Elektronen und Ionen bewegen sich zur Anode und Kathode und lagern sich dort an, da sie aufgrund des Dielektrikums nicht mit Ladungen auf der Elektrode rekombinieren können. Dadurch entsteht in der Entladung eine Spannung, die der angelegten Spannung entgegengerichtet ist. Die resultierende Gesamtspannung ist zu gering um die Entladung aufrecht zu erhalten; das

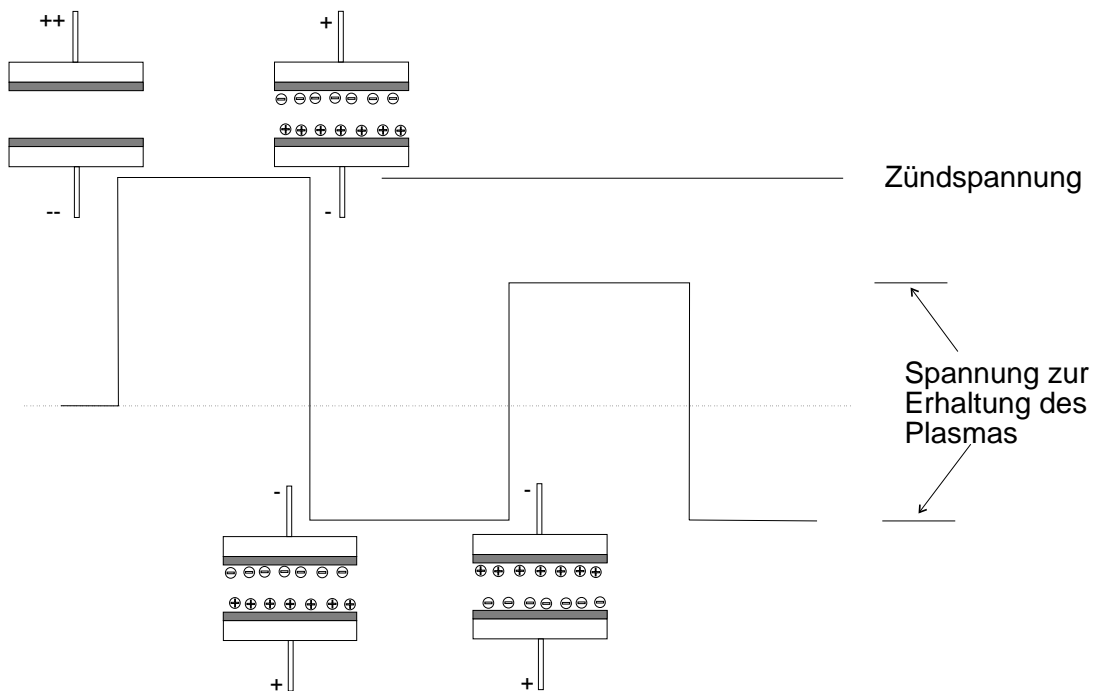


Abbildung 3.2: Prinzip der dielektrisch behinderten Entladung

Plasma erlischt. Beim nächsten Zyklus wird die Spannung umpolarisiert, so dass sich die induzierte Spannung und die angelegte Spannung addieren. Zusammen überschreiten sie die Zündspannung und ein neues Plasma beginnt zu brennen. Da sich die Spannungen gegenseitig verstärken, ist die Spannung zur Erhaltung des Plasmas geringer als bei der Zündung. Auch die zweite Entladung erlischt, da sich wieder Ionen und Elektronen an das Dielektrikum anlagern und eine entgegengesetzte Spannung bilden. Eine weitere Umpolarisierung führt zum nächsten Entladungszyklus.

Zusammengefasst bedeutet dies, dass zunächst eine hohe Zündspannung benötigt wird, um die Entladung zu initiieren, die darauf folgende Spannung mit geringerer Amplitude erhält das Plasma. Das Verhalten einer dielektrisch behinderten Entladung wird daher durch die auf dem Dielektrikum angesammelten Ladungen dominiert.

Als Versorgungsspannung werden Sinus- oder Rechteckspannungen im Frequenzbereich von wenigen Hz bis kHz in einer Höhe von 300 bis  $10 \text{ kV}_{pp}$  eingesetzt.

## 3.2 Erscheinungsformen der Entladung

Experimentelle Ergebnisse und theoretische Modellierungen in dielektrisch behinderten Entladungen wurden bisher immer bei höherem Druck (500 mbar – 1 bar) durchgeführt. Das Verhalten der Entladung liegt zwischen zwei Extremfällen:

- Das Plasma brennt in mehreren einzelnen Filamenten, deren Ausmaße im  $\mu\text{m}$ -Bereich liegen. Der Strom durch die Entladung ist aus mehreren ns-langen Strompulsen zusammengesetzt.
- Das Plasma brennt homogen über die gesamte Elektrodenfläche. Es gibt nur einen Strompuls.

### 3.2.1 Filamente / Mikroentladungen

In den überwiegenden Fällen findet der Durchbruch zwischen den mit einem Dielektrikum beschichteten Elektroden in Form vieler feiner Entladungskanäle (Filamente) statt. Die Mikroentladungen starten, wenn das Feld lokal zur Ionisation ausreicht und enden, wenn das elektrische Feld reduziert wurde. Innerhalb von 1 – 10 ns bilden sich Raumladungen auf dem Dielektrikum, so dass die Entladung zusammenbricht. Solange die angelegte Spannung jedoch weiter steigt, können an anderen Orten neue Filamente gebildet werden. Jedes Filament hat einen Durchmesser von 100  $\mu\text{m}$ . Aufgrund der geringen räumlichen und zeitlichen Ausdehnung der Mikroentladungen wird das Gas insgesamt nicht stark aufgeheizt. Photographische Aufnahmen zeigen zufällig verteilte Filamente über die gesamte Elektrodenfläche. Wenn die Spannung umpolarisiert wird, werden neue Filamente geformt. Bei hoher Frequenz werden diese, begünstigt durch verbliebene Raumladungen, an den alten Stellen gebildet, bei niedriger können sie an anderen Stellen entstehen und sich über die Elektrodenfläche verteilen. Jedes einzelne Filament kann als schwach ionisierter Plasmakanal angesehen werden, der eine hohe Stromdichte besitzt. Die Raumladung vor der Kathode erzeugt so hohe elektrische Felder, dass Feldemission von Elektronen zu einer zweiten Lawine führt, die der ersten folgt.

Weitere wichtige Parameter der Mikroentladungen für eine dielektrisch behinderte Entladung mit 1 mm Elektrodenabstand und einem Druck von 1 bar sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Entladungsdauer	1 - 10 ns	Ladung	0.1 - 1 nC
Filamentradius	0.1 mm	Elektronendichte	$10^{14} - 10^{15} \text{cm}^{-3}$
Stromdichte	100 - 1000 $\text{A}/\text{cm}^2$	Elektronenenergie	1 - 10 eV

**Tabelle 3.1:** Charakteristische Eigenschaften von Filamenten

Diese Daten sind sowohl experimentell gefunden als auch theoretisch in Simulationen berechnet worden.



### 3.2.2 Glimmentladung bei Atmosphärendruck

Seit einigen Jahren gibt es Bestrebungen die dielektrisch behinderte Entladung in einem homogenen Modus zu betreiben. Hierzu gibt es im wesentlichen zwei Ansatzmöglichkeiten, die in [Tepper and Lindmayer, 2000] zusammengefasst sind. Im einzelnen sind dies die Arbeiten in den Forschungsgruppen um Okazaki und Massines.

Okazaki et al. haben in verschiedenen Gasen (Helium, Luft, Argon, Sauerstoff, Stickstoff) mit einem 50 Hz Hochspannungsgenerator eine homogene Entladung betrieben, indem sie auf die mit einem Dielektrikum beschichteten Elektroden zusätzlich ein Metallgitter aufbrachten. Diese Entladung zeichnet sich durch einen Strompuls im ns-Bereich mit einer Stromstärke von mehreren Ampere aus.

[Massines et al., 1998] haben in Stickstoff und Helium mit  $Al_2O_3$  als Dielektrikum eine homogene Entladung untersucht. Der Strom durch die Entladung ist in diesem Fall mehrere  $10 \mu s$  lang und hat eine Amplitude von mehreren 10 mA.

Beide Entladungstypen sind homogen in dem Sinne, dass keine Filamente beobachtet wurden. Allerdings ist noch nicht verstanden, ob sich die Glimmentladung bei Atmosphärendruck (Atmospheric Pressure Glow Discharge, APGD) aus einer Vielzahl von Filamenten zusammensetzt, die miteinander kombiniert sind oder eher die Eigenschaften einer Glimmentladung bei niedrigem Druck besitzt.

## 3.3 Anwendungen

Im folgenden wird ein kurzer Überblick über den Einsatz von dielektrisch behinderten Entladungen gegeben. Näheres findet sich hierzu auch in den Übersichtsartikeln von [Kogelschatz et al., 1997], [Eliasson and Kogelschatz, 1991] und [Kogelschatz, 2000].

### 3.3.1 Ozonproduktion

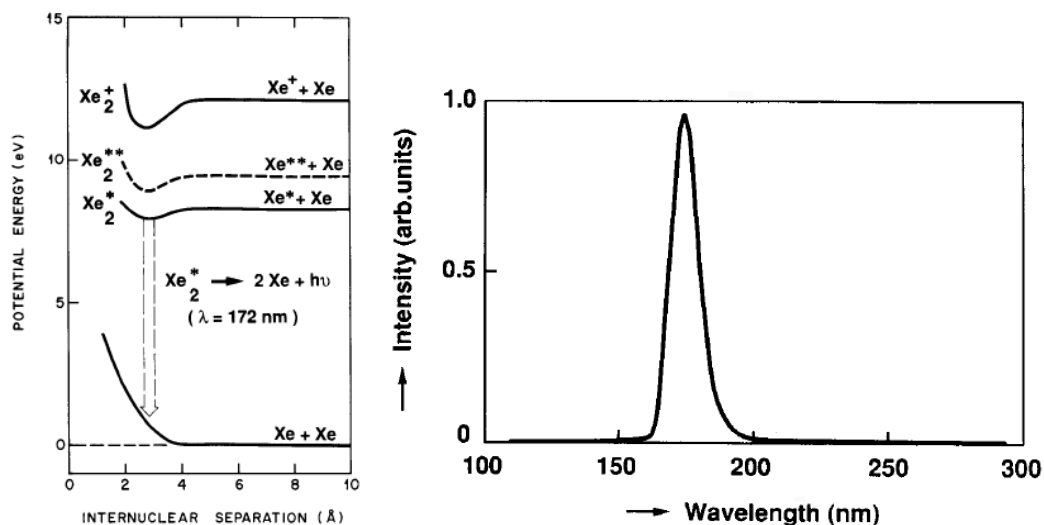
Das Haupteinsatzgebiet der dielektrisch behinderten Entladung ist bis zum heutigen Tag die Ozonproduktion geblieben. Ozon findet seine Anwendung bei der Desinfektion von Trinkwasser und wird bei vielen Bleichprozessen (z. B. in der Papierindustrie) anstelle von Chlor eingesetzt.

Industrielle Ozongeneratoren bestehen heutzutage aus zylindrischen Entladungsröhren mit 20 - 50 mm Durchmesser und 1 - 3 m Länge. Eine Glasröhre ist jeweils innerhalb einer Edelstahlröhre angebracht, so dass ein schmaler Entladungsraum bleibt. Die Hochspannungselektrode ist auf der Innenwand der Glasröhre angebracht, z. B. in Form einer dünnen Aluminumschicht. Das verwendete Dielektrikum ist normalerweise Borsilikat.

Mehrere Hundert dieser Röhren werden zusammen zu einem Ozongenerator geschaltet. Zwischen den Edelstahlröhren befindet sich Kühlwasser, da eine konstante niedrige Temperatur für die Ozonbildung benötigt wird. Moderne Ozongeneratoren erzeugen bis zu 100 kg Ozon pro Stunde.

### 3.3.2 Excimerstrahlung

Stille Entladungen, die in Edelgasen oder Edelgas/Halogen-Mischungen bei Hochdruck betrieben werden, weisen in ihren Mikroentladungen ähnliche Plasmakonditionen auf, wie sie in Excimer-Lasern vorzufinden sind. Daher eignet sich jedes einzelne Filament als eine intensive Quelle für ultraviolette (UV) und Vakuum ultraviolette (VUV) Strahlung. Excimere sind zweiatomige Moleküle, die nur im elektronisch angeregten Zustand molekular gebunden sind (excimers = excited dimers). Wie in Abbildung 3.3 verdeutlicht ist, weist die Potentialkurve nur im angeregten Zustand ein Minimum auf, während im Grundzustand ein repulsives Potential vorliegt. Beispiele für Excimere sind die Edelgasdimere  $\text{Xe}_2^*$ ,  $\text{Ar}_2^*$ ,  $\text{He}_2^*$ , aber auch Verbindungen eines Edelgases mit einem Halogenatom, wie z. B.  $\text{XeCl}^*$ ,  $\text{ArCl}^*$ ,  $\text{KrCl}^*$ .



**Abbildung 3.3:** Vereinfachtes Diagramm der potentiellen Energie von Xenon (links) und Emissionsspektrum einer stillen Entladung in Xenon, zweites Kontinuum der  $\text{Xe}_2^*$  Excimere (rechts) [Eliasson and Kogelschatz, 1991]

Die Bildung von Xenon-Excimeren und deren Strahlung wird hier exemplarisch angeführt. Optimale Bedingungen für Excimer-Bildung liegen bei hohen Kollisionsraten innerhalb eines Plasmas vor. Dies setzt hohen Druck und effiziente Anregung oder Ionisation der beteiligten Partikel voraus. Beides ist in dielektrisch behinderten Entladungen gegeben.

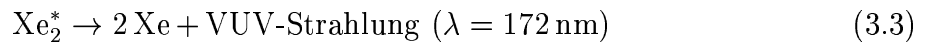
Durch Elektronenstoß werden zunächst Xenon-Atome angeregt (3.1)



Die Excimer-Bildung erfolgt dann über einen Drei-Körper-Stoß (3.2) von zwei Grundzustandsatomen mit dem angeregten  $\text{Xe}^*$ -Atom:



Die Bindungsenergie des Xenon-Excimer liegt bei 8 eV, die beim Zerfall des Moleküls (3.3) innerhalb von ns als VUV-Strahlung emittiert wird.



Das Emissionsspektrum des zweiten Kontinuums (Abbildung 3.3) weist einen Peak bei 172 nm auf und besitzt eine Halbwertsbreite von etwa 12 nm.

Kommerziell erhältlich sind UV-Lampen für die Wellenlängen 126 nm ( $\text{Ar}_2^*$ ), 146 nm ( $\text{Kr}_2^*$ ), 172 nm ( $\text{Xe}_2^*$ ), 222 nm ( $\text{Kr Cl}^*$ ) und 308 nm ( $\text{Xe Cl}^*$ ). Sie werden für produktionstechnische Verfahren in der Materialbearbeitung eingesetzt.

### 3.3.3 Abgasreinigung

Plasmen werden zunehmend beim Abbau von Schadstoffen eingesetzt. Bei motorischen Verbrennungsprozessen, in Müllverbrennungsanlagen und bei industriellen Prozessen entstehen Stick- und Schwefeloxide, sowie flüchtige organische Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOC) wie Kohlenwasserstoffe und Halogen-Kohlenwasserstoffe. Diese Verbindungen können durch freie Radikale, Elektronen oder UV-Photonen zersetzt werden. Die dielektrisch behinderte Entladung liefert hierzu die idealen Bedingungen, da Radikale durch Elektronenstöße in den einzelnen Filamenten gebildet werden. Die Schadstoffe werden so in weniger giftige Substanzen wie  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , einfache Säuren oder durch Zugabe von Ammoniak in Salzpartikel umgewandelt.

### 3.3.4 Oberflächenbehandlung

Oberflächenbehandlung, d. h. die Beschichtung oder Aktivierung von Oberflächen wird meistens als „corona treatment“ bezeichnet, obwohl in Wirklichkeit dielektrisch behinderte Entladungen eingesetzt werden. Während in den bisher angeführten Beispielen ein filamentärer Entladungstyp bevorzugt wurde, versucht man für die Oberflächenbehandlung

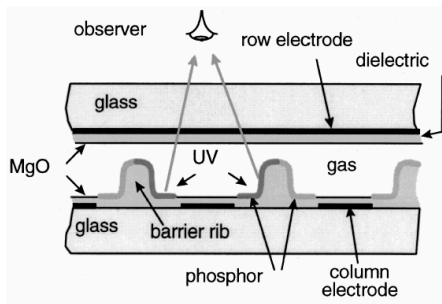
ein homogenes Plasma bei Atmosphärendruck zu erzeugen. Dies hat die Vorteile, dass die Beschichtung wirklich homogen ist und im Gegensatz zu Glimmentladungen bei niedrigem Druck auf Vakuumtechnik verzichtet werden kann, die den Produktionsablauf in der Industrie verzögert.

### 3.3.5 Gaslaser

Ein weiteres Einsatzgebiet der dielektrisch behinderten Entladung ist die Verwendung als Anregungsquelle in Gaslasern. Typische Gasmischungen von  $CO_2/N_2/He$  (1:8:4) bei einem Druck von 6.5 – 20 kPa führen bei einem Elektrodenabstand von 20 – 50 mm zu einer relativ homogenen Entladung. Bei einer Wechselspannung von 160 kHz haben die gebildeten Ionen nicht genug Zeit zu rekombinieren, so dass die Entladung als Ionenfalle angesehen werden kann.

Der SD  $CO_2$ -Laser (SD: Silent Discharge) hat eine Ausgangsleistung von 5 kW auf einer Laserwellenlänge von  $10.6 \mu m$ , die Effizienz liegt bei über 10 Prozent.

### 3.3.6 Plasmabildschirm



**Abbildung 3.4:** Aufbau eines PDP, aus [Punset et al., 1998]

Herkömmliche Bildschirme arbeiten nach dem Prinzip der Kathodenstrahlröhre von Karl Ferdinand Braun. Hierbei gilt, dass die Bildschirmgröße abhängig von der Tiefe des Gerätes ist, so dass große Bildschirme schnell unhandlich werden. Es gibt mehrere Alternativen in Form von Flachbildschirmen, eine davon ist der Plasmabildschirm.

Ein exemplarischer Aufbau ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Ein Plasmabildschirm besitzt eine Matrix von Elektroden, die kammartig angeordnet sind. Die unteren Elektroden sind um  $90^\circ$  zu den oberen Elektroden gedreht. Ein Plasma brennt also immer nur bei dem Kreuzungspunkt der beiden Elektroden. Plasmabildschirme (plasma display panel, PDP) werden in der Regel bei höherem Druck (400 - 600 hPa) und einem Elektrodenabstand von  $100 \mu m$  betrieben. Die angelegte Spannung beträgt  $300 V_{pp}$ . Als Füllgas benutzt man eine Mischung aus Neon und Xenon. Die im Plasma gebildete Excimerstrahlung (3.3.2) wird mit Hilfe von Phosphorbeschichtungen in sichtbares Licht konvertiert. Es gibt jeweils eine Zeile für rot, blau und grün. Der Vorteil dieser Bildschirme ist eine geringe Bautiefe und damit ein verminderter Platzbedarf. Sie emittieren im Gegensatz zu Kathodenstrahl-Bildschirmen keine harte Strahlung. Das Bild ist flimmerfrei und weist einen hohen Kontrast auf.

# Kapitel 4

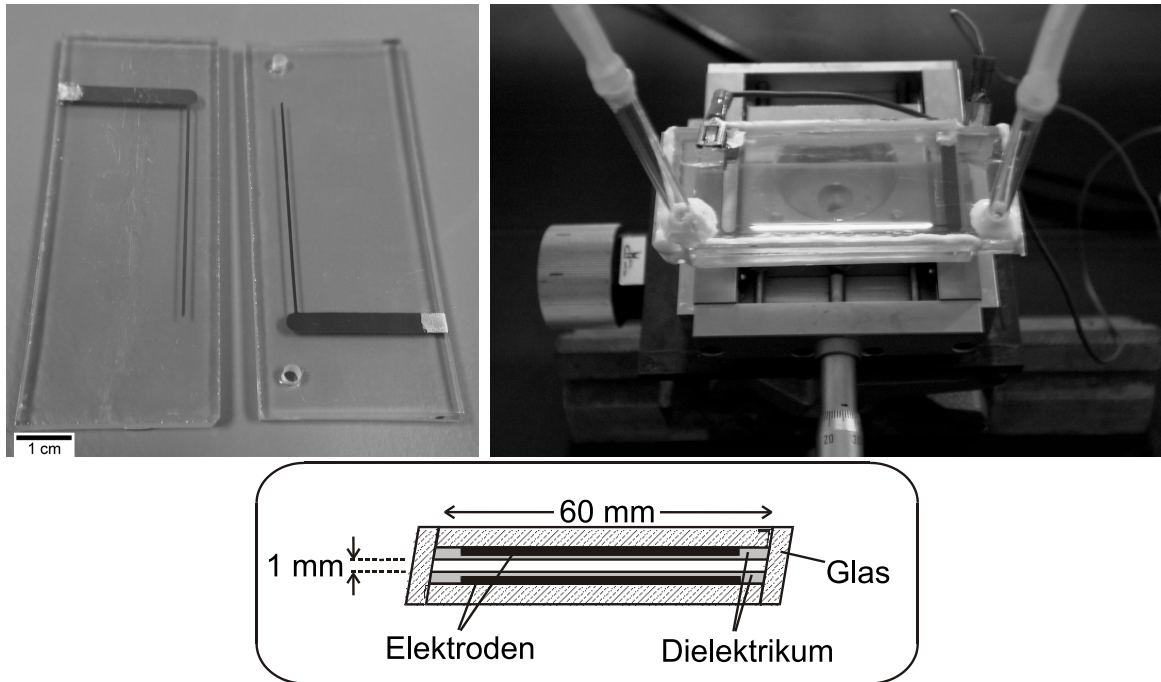
## Elektrische Eigenschaften der dielektrisch behinderten Entladung

### 4.1 Aufbau der untersuchten Entladung

Die in dieser Diplomarbeit untersuchte dielektrisch behinderte Entladung besitzt eine planare Anordnung. Die Elektroden aus Aluminium mit einer Dicke von 50 – 100 nm sind mit einem glasartigen dielektrischen Film überzogen. Dieses Dielektrikum besitzt eine Dielektrizitätskonstante von 6 und ist ca. 20  $\mu\text{m}$  dick. Die Beschichtung der Platten wurde in Bukarest-Magurele (National Institute for Lasers, Plasma and Radiation Physics) vorgenommen. Hierzu wurden mit einem thermionischen Bogen im Vakuum auf Glasplatten Aluminium als Elektrode aufgebracht und anschließend Glaslot als Dielektrikum zentrifugisch über die gesamte Glasplatte verteilt. Das Verfahren führt zu einer relativ homogenen Beschichtung, so dass kaum Instabilitäten im späteren Betrieb auftraten. Die so hergestellten Platten sind in Abbildung 4.1 links abgebildet.

Aus diesen Platten wurde eine Entladungskammer (Abbildung 4.1, rechts) mit einem vakuumdichten Klebstoff gebaut, wobei ein 1 mm dicker Platzhalter für einen Zwischenraum sorgt. An den vier verbliebenen Seiten wurde jeweils ein Glasfenster angebracht, um später Diodenlaserspektroskopie mit verschiedenen Absorptionslängen – 4.5 cm entlang, sowie 1 mm senkrecht zu den Elektroden – betreiben zu können. Die Gaszufuhr erfolgte durch zwei Löcher in der oberen Glasplatte. Ein Schlauch führte zur Pumpe, die für den niedrigen Druck von 10 – 100 mbar sorgte, der andere zu einem Gasflussmesser, der den Gasfluss auf 50 – 500 ml/min konstant hielt. Es wurde also im Durchflussbetrieb gearbeitet. In Abbildung 4.1 ist ebenfalls ein schematischer Querschnitt der Entladung – von der Seite her gesehen – dargestellt.

Aus den geometrischen Abmessungen der Elektroden (0.6 – 1 mm breit und 4.5 cm lang) kann die Kapazität des Plasmagases (Argon oder Helium) und der beiden Dielektrika



**Abbildung 4.1:** Glasplatten zur Herstellung der dielektrisch behinderten Entladung, die fertige Entladungskammer und ein schematischer Querschnitt

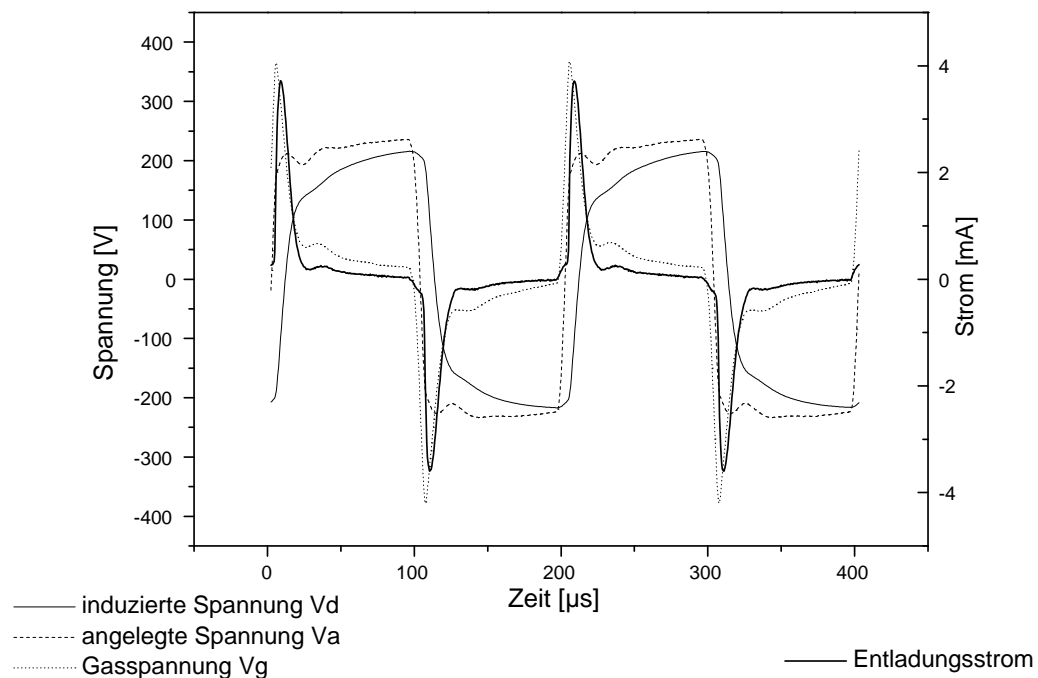
berechnet werden. Die Elektrodenfläche betrug  $3.5 \pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ , die Dicke  $d_D$  des Dielektrikums  $20 \pm 10 \text{ } \mu\text{m}$  und der Abstand  $d_E$  zwischen den beiden Elektroden 1 mm. Damit ergibt sich eine Kapazität  $C_d$  von 75 pF für beide Dielektrika zusammen und  $C_g = 0.3 \text{ pF}$  für das Plasmagas. Der Wert für das Dielektrikum kann nur als Näherung betrachtet werden, da sowohl die Dicke der Glasschicht, als auch die Breite und Länge der Elektroden nicht genau bekannt waren. Die für das untersuchte Plasma wichtigen Kenngrößen befinden sich in Tabelle 4.1.

	Dielektrikum	Gasvolumen
Dicke des Materials	$d_D = 20 \pm 10 \text{ } \mu\text{m}$	$d_E = 1 \text{ mm}$
Dielektrizitätskonstante	$\epsilon_r = 6$	$\epsilon_r \simeq 1$
Kapazität	$C_d = 75 \pm 50 \text{ pF}$	$C_g = 0.3 \pm 0.1 \text{ pF}$
Gesamtkapazität	$C_t = \frac{C_d C_g}{C_g + C_d} = 0.3 \pm 0.1 \text{ pF}$	

**Tabelle 4.1:** Kenngrößen des Plasmas

## 4.2 Spannungen in der dielektrisch behinderten Entladung

Wichtig zum Verständnis der dielektrisch behinderten Entladung ist es, den Verlauf der einzelnen Spannungen zu kennen. Da ein Dielektrikum im Entladungsvolumen vorhanden ist, muss zwischen der angelegten Spannung  $V_a$ , der Spannung im Gasvolumen  $V_g$  und der Spannung am Dielektrikum  $V_d$  unterschieden werden. Zusätzlich wird noch der Strom durch die Entladung  $I_{pl}$  beobachtet. Die angelegte Spannung  $V_a$  ist in Abbildung 4.2 abgebildet. Sie kann näherungsweise als Rechteck-Spannung angesehen werden, weist allerdings – bauartbedingt durch den Generator – einen Überschwinger in den ersten  $10 \mu s$  auf. Der Entladungsstrom  $I_{pl}$  wurde mit einem in Reihe mit der Entladung geschalteten  $200 \Omega$ -Widerstand bei einem Argonplasma gemessen. Die Amplitude des Stroms ist typischerweise mehrere mA hoch und besitzt eine Anstiegszeit im  $\mu s$  Bereich. Es gibt einen schnellen Abfall in den nächsten  $10 \mu s$  und einen darauf folgenden langsamen, bei dem der Strom von  $0.5 \text{ mA}$  auf Null abnimmt. Die positiven und negativen Strompulse weisen das gleiche Verhalten und die gleiche Größe auf.



**Abbildung 4.2:** Spannungen und Entladungsstrom in der dielektrisch behinderten Entladung

Im Gegensatz zur angelegten Spannung und zum Entladestrom, kann die Gasspannung und die Spannung am Dielektrikum nicht direkt gemessen, sondern nur theoretisch aus den bekannten Größen bestimmt werden. Diese Berechnung erfolgt nach [Massines et al., 1998]:

$$V_g(t) = V_a(t) - V_d(t) \quad (4.1)$$

$$V_d(t) = 1/C_d \int_{t_o}^t I_{pl}(t)dt + V_{mem}(t_o) \quad (4.2)$$

$C_d$	Kapazität des Dielektrikums
$I_{pl}$	Entladungsstrom
$V_a$	angelegte Spannung
$V_d$	Spannung an dem Dielektrikum
$V_g$	Spannung im Gas

$V_{mem}(t_o)$  ist die Spannung an dem Dielektrikum aufgrund des vorherigen Entladungszyklus. Diese ist eine theoretisch frei wählbare Größe, die aber so gewählt wird, dass die über einen Entladungszyklus gemittelte Spannung  $V_g$  Null beträgt. Die zur Berechnung benutzte Kapazität  $C_d$  betrug 100 pF. Diese weicht von der theoretisch berechneten Kapazität ( $75 \pm 50$  pF) ab, liegt aber immer noch innerhalb der Fehlerbreite. Diese Abweichung wird auf die ungenaue Dicke des Dielektrikums zurückzuführen sein.

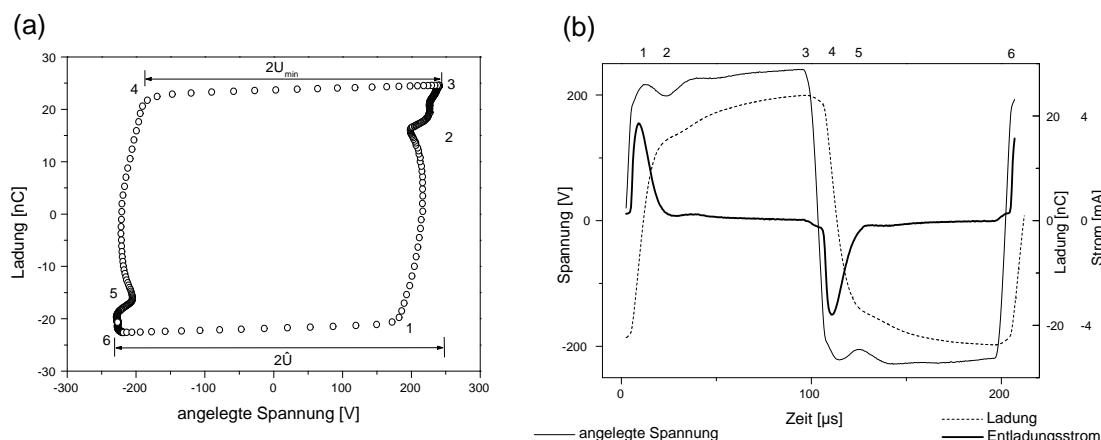
Wie in Abbildung 4.2 zu sehen ist, gibt es eine Phasenverschiebung zwischen der Spannung am Dielektrikum und der angelegten Spannung. Diese resultiert aus der Zeit, die benötigt wird, damit sich Ladungen an die Flächen des Dielektrikums anlagern können und eine Spannung induzieren. Die resultierende Gasspannung hat exakt den gleichen Verlauf, wie der Strompuls. Das Plateau des Strompulses wird möglicherweise durch den Überschwinger in der angelegten Spannung generiert.

### 4.3 Lissajou-Figur

Einen weiteren wichtigen Hinweis auf die Funktionsweise des Plasmas bietet die Gegenüberstellung von Ladung und angelegter Spannung, die in der Literatur [Kogelschatz et al., 1997] der dielektrisch behinderten Entladungen als „Lissajou-Figur“ bezeichnet wird. Hierzu werden in einem Diagramm angelegte Spannung und Ladung gegenseitig aufgetragen. Die Messung der Ladung erfolgt dabei sowohl über einen 10 nF Kondensator, der in Reihe mit der Entladung geschaltet war, als auch durch Integration des Entladungsstroms. Aus diesem Diagramm können wichtige Informationen über die aufgenommene Leistung des Plasmas, sowie die Dielektrizitäten gewonnen werden.

Abbildung 4.3 zeigt die Lissajou-Figur und die dazugehörigen zeitlichen Verläufe von





**Abbildung 4.3:** (a) Lissajou-Figur: Spannung - Ladung, (b) zeitlicher Verlauf der Spannung und Ladung für  $f=5$  kHz

Spannung und Ladung wie sie in einem Argon-Plasma gemessen wurden. Aus der Steigung der Lissajou Figur zwischen den Punkten (2) und (3), sowie (5) und (6) kann die Kapazität der Dielektrika abgelesen werden. In dieser Zeit ist die Entladung erloschen und nur das Dielektrikum wird geladen. Es ergibt sich eine Kapazität von  $100 \pm 10$  pF. Dieser Wert bestätigt den oben angegebenen Wert, der bei der Berechnung der Gasspannung benutzt wurde. Zwischen den Punkten (3) und (5) wird die Entladung gezündet, hier kann keine konstante Kapazität berechnet werden, da das Gas leitend ist. Die Form der Lissajou-Figur ist unabhängig von der Form der angelegten Spannung solange die Annahme einer konstanten Entladung gilt. Die eingeschlossene Fläche ist immer proportional zur Leistung  $P$ , die während eines Entladungszyklus aufgenommen wird [Kogelschatz et al., 1997]:

$$P = 4fC_d^2(C_d + C_g)^{-1}U_{min}(\hat{U} - U_{min}), \quad (4.3)$$

$$\hat{U} \geq U_{min}$$

$f$	Frequenz
$C_g$	Kapazität des Gases
$C_d$	Kapazität des Dielektrikums

$U_{min}$ , die minimale Spannung, die zum Erhalt des Plasmas notwendig ist und  $\hat{U}$ , die maximale Spannung, können aus der Lissajou-Figur (Abbildung 4.3) abgelesen werden. Zwischen den Punkten (3) und (4) liegt  $2U_{min}$  und zwischen (3) und (6)  $2\hat{U}$ .

Die Leistung der Entladung kann zum einen über Gleichung 4.3 bestimmt werden, wobei

die unbekanntenen Werte aus der Lissajou-Figur zu  $U_{min} \simeq 215$  V und  $\hat{U} \simeq 240$  V folgen. Damit ergibt sich bei einer Frequenz von  $f = 5$  kHz die Leistung zu  $P = 10^{-2}$  W. Die eingeschlossene Fläche geteilt durch eine Periodendauer führt auf das gleiche Ergebnis. Zudem kann die Leistung über das Integral aus Strom und Spannung

$$P = \frac{1}{T} \cdot \int_0^T U(t) \cdot I(t) dt \quad (4.4)$$

berechnet werden und liefert die gleiche Größenordnung, nämlich 0.05 Watt. Wie Gleichung 4.3 zeigt, steigt die Leistung linear mit der Frequenz an.

Die Lissajou-Figur wird häufig als Entscheidungskriterium herangezogen, um zwischen filamentären und homogenen Entladungstyp zu unterscheiden. Im Fall einer Glimmentladung bei Atmosphärendruck ergibt sich kein geschlossenes Parallelogramm. Die Punkte zwischen (4)/(6), sowie (1)/(3) in Abbildung 4.3 sind nicht geschlossen, man erhält nur zwei parallele Geraden [Trunec et al., 1998]. Dies könnte bedeuten, dass die hier untersuchte Entladung ebenfalls aus einer Reihe von Mikroentladungen zusammengesetzt ist. Allerdings konnte mit Hilfe der Laserspektroskopie (Kapitel 5) keine Inhomogenität des Plasmas festgestellt werden.

## 4.4 Der Entladungsstrom

### 4.4.1 Vergleich Filament - Homogene Entladung

Der Strom dient normalerweise als Indiz für eine homogene oder filamentäre Entladung. Abbildung 4.4 zeigt dazu ein Beispiel. Hierzu wurde neben Argon auch Stickstoff als Plas-

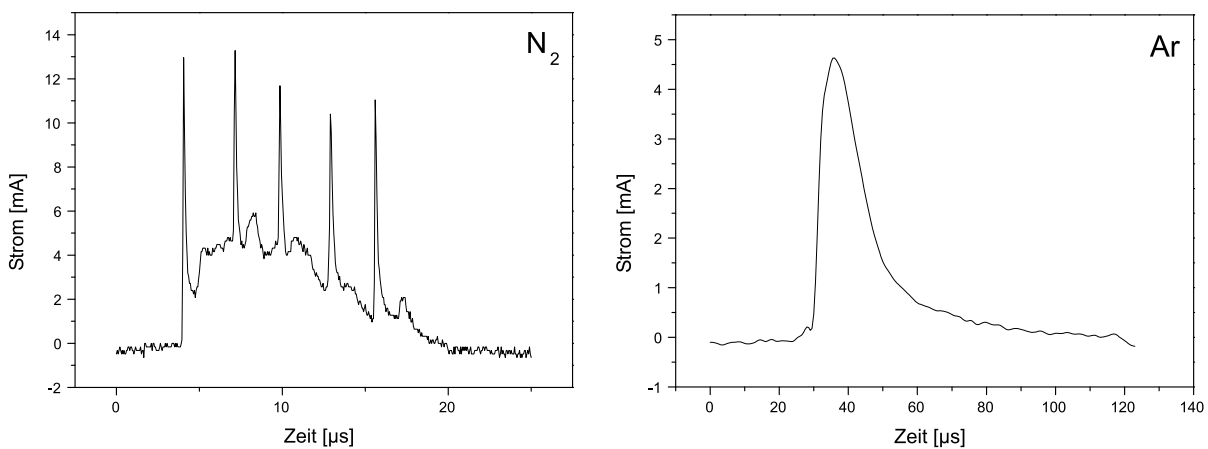


Abbildung 4.4: Exemplarischer Strompuls in Stickstoff und Argon

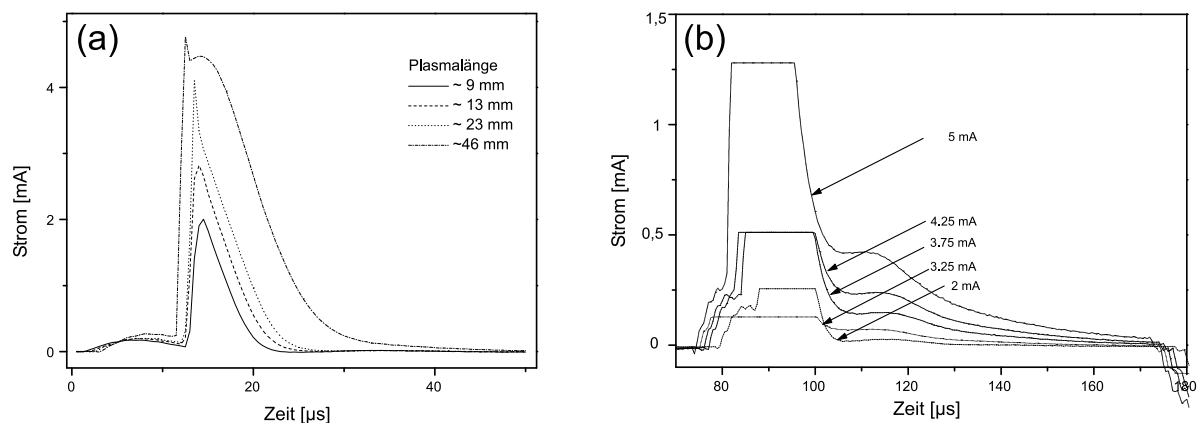
magas benutzt und der Strom der beiden Entladungen gemessen. Links ist der Strompuls in einem Stickstoffplasma dargestellt, rechts in einem Argonplasma. Man erkennt ns-lange Peaks im Fall von Stickstoff, während in Argon ein quasi-kontinuierlicher Stromverlauf beobachtet wird. Schon mit bloßem Auge sind in einem Stickstoffplasma Entladungsfäden zu erkennen, während die Entladung in Argon homogen aussieht.

Allein durch Kenntnis des Stromes kann allerdings keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Entladung auch in Argon aus einzelnen Mikroentladungen besteht.

#### 4.4.2 Die Parameter der dielektrisch behinderten Entladung

In den Abbildungen 4.5 bis 4.7 ist der Strompuls in Argon für verschiedene äußere Parameter dargestellt. Es fällt auf, dass zum Teil ein schmaler Peak zu Anfang des Strompulses beobachtet werden kann, wie er bei Stickstoff beschrieben wurde. In diesem Fall befindet sich die Entladung in einem Übergangsbereich zum filamentären Typ. Dies kann bei erhöhtem Druck und erhöhter Spannung vorliegen und durch Alterungserscheinungen des Dielektrikums begünstigt werden.

Wird die Spannung von 0 V langsam erhöht, so beginnt ab einer gewissen Spannung entsprechend der Paschenbedingung ein Plasma zu brennen. Bei niedrigeren Spannungen jedoch nur auf einem Bruchteil der Elektrodenfläche, um sich dann bei höheren über die ganze Fläche auszubreiten. Abbildung 4.5 (a) zeigt Strompulse für unterschiedliche Plasmalängen. Die Halbwertsbreite der Strompeaks steigt linear mit der Länge des Plasmas



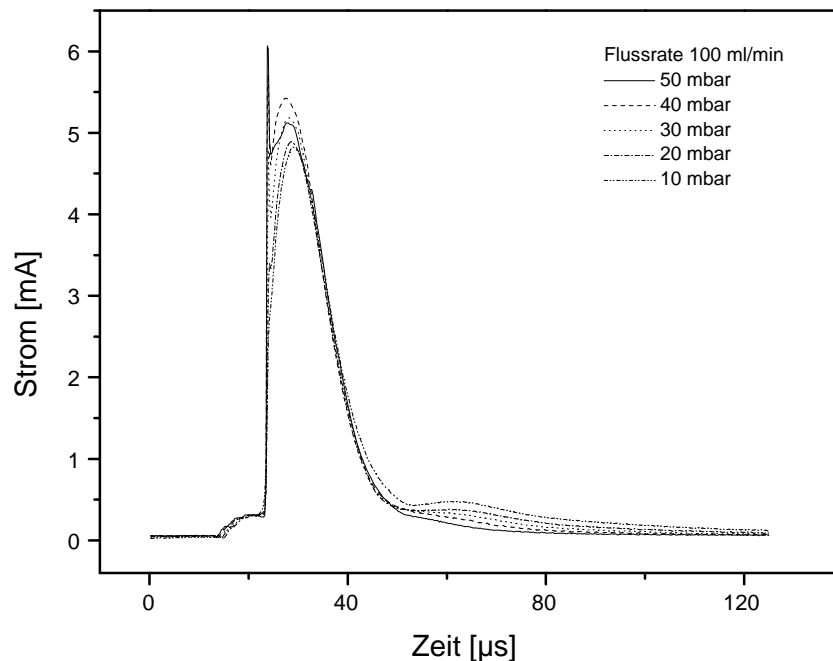
**Abbildung 4.5:** (a) Strompuls in Argon in Abhängigkeit von der angelegten Spannung und damit von der Länge des Plasmas, (b) vergrößerte Strompulse für höhere Spannungen

an. Dies deutet auf einen filamentären Verlauf der Entladung hin, je mehr Filamente gezündet werden, desto größer ist die Fläche, die die Vielzahl von Entladungsfäden ein-

nimmt, und desto länger ist der Strompuls. Erhöht man die Spannung darüber hinaus, so ändert sich die Dauer des Strompulses nicht mehr, nur die Amplitude steigt.

In Abbildung 4.5 (b) ist der Strom für verschiedene angelegte Spannungen vergrößert dargestellt. Nach einem schnellen Abklingen des Strompulses bildet sich ein Nebenpeak, der übrigens auch bei atmosphärischen dielektrisch behinderten Entladungen auftritt. Die Ursache dieses Nebenpeaks ist bislang unklar.

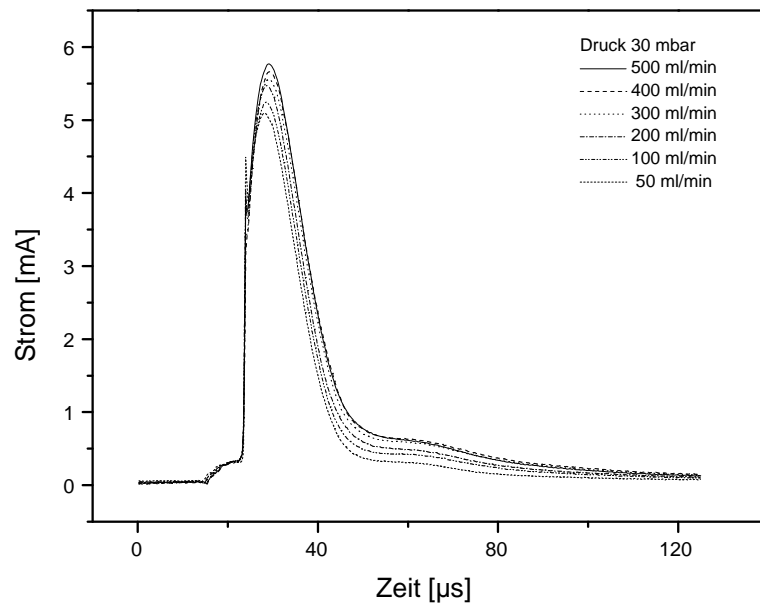
Die Abhängigkeit des Strompulses vom Druck ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Der Verlauf des Stroms in den ersten  $20 \mu s$  ist unabhängig vom Druck, nur die Amplitude ist schwach vom Druck abhängig. Das Nebenmaximum nimmt mit steigendem Druck ab.



**Abbildung 4.6:** Strompuls in Argon in Abhängigkeit vom Druck

Betrachtet man die Abhängigkeit des Strompulses von der Flussrate (Abbildung 4.7), so fällt auf, dass die Amplitude mit höherem Fluss steigt und gleichzeitig die gesamte Dauer zunimmt. Dies könnte damit erklärt werden, dass durch den höheren Gasfluss die Raumladungen auf dem Dielektrikum schneller entfernt werden und damit erneut die Möglichkeit eines Plasmadurchbruchs an derselben Stelle gegeben ist.

In beiden Fällen muss man allerdings auch die Bevölkerung der angeregten Niveaus, vor allem die des niedrigsten metastabilen Niveaus berücksichtigen. Wie in Abschnitt 5.4 ge-



**Abbildung 4.7:** Strompuls in Argon in Abhängigkeit von der Flussrate

zeigt wird, weisen die Atome bei hohem Fluss und niedrigem Druck die längsten Lebensdauern auf. Neue Elektronen können daher zu einem späten Zeitpunkt auch über Penning-Ionisation (Reaktion 2.24) gebildet werden und zu dem gezeigten Plateau führen.



# Kapitel 5

## Charakterisierung der dielektrisch behinderten Entladung

Für einen effektiven Einsatz der dielektrisch behinderten Entladung in der Analytik ist es wichtig, das Plasma zu charakterisieren. Hiermit kann man Aufschluss über die Dissoziationsfähigkeit von eingetragenen Molekülen und anderer Prozesse in der Entladung bekommen. Die dielektrisch behinderte Entladung ist ein komplexes und stark inhomogenes System. Im atmosphärischen Druckbereich wurden in Filamenten Elektronendichten von  $10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  abgeschätzt. Dies ergibt sich zum einen aus Modellierungen [Boeuf et al., 1997], [Oda et al., 1999] und zum anderen aus einer spektroskopischen Messung [Gerova and Müller, 1997] der  $H_\beta$ -Linie. Die Gastemperatur ist mit 300 - 600 K relativ niedrig. Die Elektronen besitzen eine sehr viel höhere Energie als die anderen Partikel in der Entladung und führen zu einer effizienten Ionisation und elektronischen Anregungen der Atome und Moleküle.

Im Bereich zwischen 10 und 100 mbar wurden bisher keine Messungen der Elektronendichte und Gastemperatur durchgeführt. Aufgrund des stark inhomogenen Systems und der geringen Größe des Plasmas ist es notwendig, die Entladung nicht nur mit hoher zeitlicher, sondern auch räumlicher Auflösung zu vermessen. Dies wird, wie unten ausführlicher dargestellt wird, mit Hilfe einer einfachen optischen Anordnung durch Absorptionsmessungen mit einem Diodenlaser erreicht. Die Verteilung von angeregten Argonatomen im Resonanz- bzw. Metastabilen-Zustand inner- und außerhalb des Entladungsraums wurde bestimmt, wobei sich der Versuch auf die beiden untersten Niveaus, einem metastabilen und einem resonanten beschränkt. Es wird gezeigt, dass die Effizienz der Anregung stark von äußeren Parametern, wie Gasfluss und Druck abhängt. Weiterhin wurde aus den Profilen der Absorptionslinien die Gastemperatur bestimmt und eine Abschätzung für die Elektronendichte durchgeführt.

## 5.1 Argon

Die ersten angeregten Zustände des Argonatoms über dem Grundzustand sind die vier Niveaus mit den Konfigurationen  $1s_2$ ,  $1s_3$ ,  $1s_4$  und  $1s_5$ . Zwei davon sind resonant, d. h. sie können direkt in den Grundzustand zerfallen. Die anderen beiden Niveaus sind metastabil, der Übergang in den Grundzustand ist dipolmäßig verboten. Die energetische Lage der Zustände ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Der erste angeregte Zustand ist der

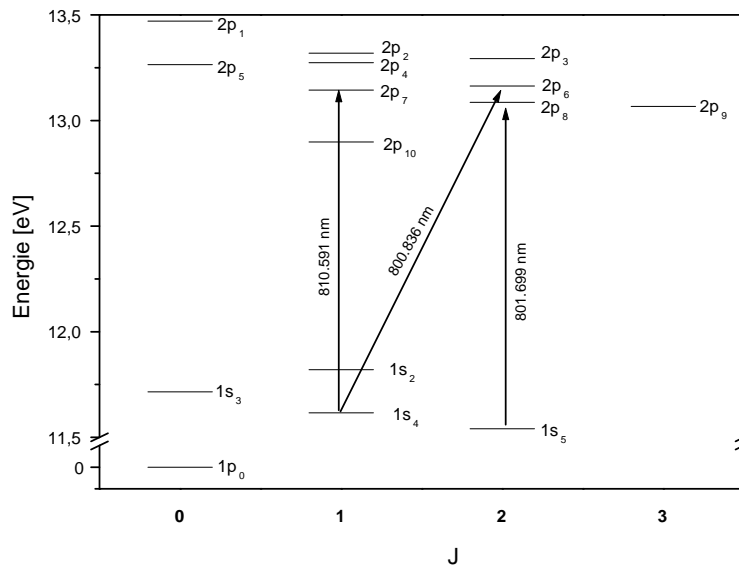


Abbildung 5.1: Diagramm der Argon Niveaus und untersuchte Übergänge

metastabile  $1s_5$  und liegt 11.55 eV über dem Grundzustand. Die ungestörte Lebensdauer wurde zu 55.9 s berechnet [Filipović et al., 2000]. Das zweite metastabile Niveau  $1s_3$  liegt 11.72 eV über dem Grundzustand und hat eine theoretische Lebensdauer von 44.9 s [Filipović et al., 2000]. Die resonanten Niveaus liegen dicht bei den metastabilen.  $1s_4$  besitzt eine Anregungsenergie von 11.62 eV,  $1s_2$  von 11.83 eV. Die Lebensdauern dieser Zustände beträgt 9.5 und 0.24 ns [Ellis and Twiddy, 1969].

Mit der benutzten Laserdiode gelang es die Wellenlängen dreier Absorptionsübergänge zu erreichen. Zwei davon starten vom resonanten  $1s_4$  Niveau, der dritte vom metastabilen  $1s_5$ . Die Kenndaten der Übergänge sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Übergang	$\lambda$	$E_1[cm^{-1}]$	$E_2[cm^{-1}]$	$f$
$1s_4 \rightarrow 2p_6$	800.8358 nm	93750.598	106237.552	0.075
$1s_5 \rightarrow 2p_8$	801.6989 nm	93143.760	105617.270	0.093
$1s_4 \rightarrow 2p_7$	810.5920 nm	93750.598	106087.260	0.273

Tabelle 5.1: Untersuchte Argonübergänge [Kurucz et al., 1996]



## 5.2 Experimenteller Aufbau

### Aufbau

Aufgrund der geringen Ausmaße des Plasmas (1 mm x 1 mm x 5 cm) musste ein spezieller optischer Aufbau (Abbildung 5.2) gewählt werden, der eine hohe räumliche Auflösung erlaubt. Eine einfache Methode bestünde in der Platzierung einer Lochblende kleinen Durchmessers in den kollimierten Strahl eines Lasers vor dem Plasma und der anschließenden Detektion diesen Strahlteils. Die beugungsbedingte Auflösung dieser Anordnung ist allerdings unzureichend. Verwendet man eine Lochblende von 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser, so wäre der Strahl ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ) nach dem Durchgang des 5 cm langen Plasmas bereits auf 500  $\mu\text{m}$  (Abstand der 1. Beugungsminima) aufgeweitet. Die beste örtliche Auflösung wird bei einer Lochgröße von 200  $\mu\text{m}$  erreicht und beträgt 400  $\mu\text{m}$ . Dies reicht für die miniaturisierte Entladung nicht aus. Daher wird hier ein anderer Weg beschrieben. In einer Arbeit von [Vadla et al., 2000] ist ein Experiment beschrieben, das mit einer Hohlkathodenlampe als Strahlungsquelle eine räumliche Auflösung von  $0.25 \cdot 0.25 \text{ mm}^2$  bei Absorptionsmessungen ermöglicht. In diesem Experiment wurde in einem identischen Aufbau die räumliche Auflösung mit Hilfe eines Diodenlaserstrahls sogar noch gesteigert. Der Diodenlaserstrahl (Sharp Diode LT016MD0) wird zunächst mit einer geeigneten Optik kollimiert, so dass der parallele Laserstrahl einen Durchmesser von 2 mm aufweist. Ein Teil dieses Strahls passiert dann den Plasmakanal mit der Höhe  $h = 1 \text{ mm}$ . Mögliche Reflexionen und Brechungen werden durch eine möglichst genaue parallele Ausleuchtung des Entladungskanals vermindert.

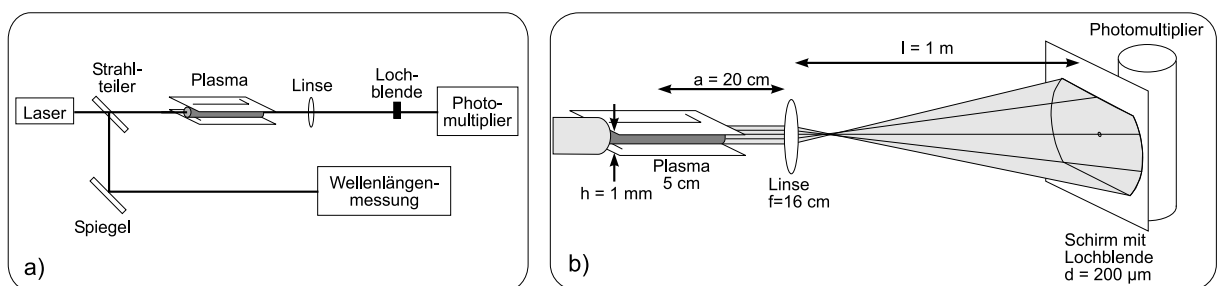
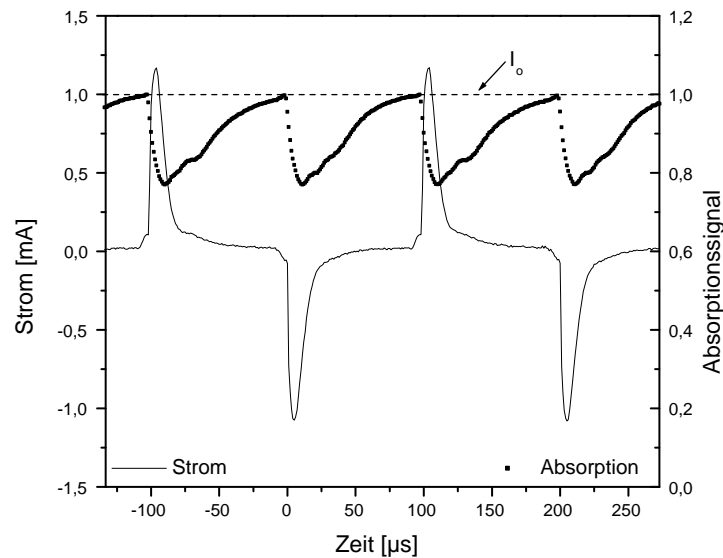


Abbildung 5.2: Experimenteller Aufbau, schematisch (a) und perspektivisch (b)

Eine Linse mit einer Brennweite  $f = 16 \text{ cm}$  bildet den Plasmakanal 5-fach vergrößert auf einem Schirm, der in einem Abstand  $l = 1 \text{ m}$  von der Linse entfernt steht, ab. Im Schirm befindet sich eine Lochblende mit Durchmesser  $d = 200 \mu\text{m}$  und dahinter als Detektor ein Hamamatsu Photomultiplier. Damit erreicht man also eine räumliche Auflösung im Plasma von etwa  $40 - 50 \mu\text{m}$ . Das Plasma befindet sich auf einem Verschiebetisch, der

sowohl horizontal als auch vertikal bewegt werden kann. Zudem kann die Lochblende vor dem Photomultiplier senkrecht zum Tisch verschoben werden. Der Photomultiplier selber kann fixiert bleiben, da die Detektorfläche groß genug für den gesamten Laserstrahl ist. Die Entladungskammer hat vier Fenster, so dass sowohl parallel als auch senkrecht zu den Elektroden gemessen werden kann. Dies war vor allem für die Messungen des metastabilen Zustandes essentiell. Die Absorption des Laserstrahls kann mit dem Photomultiplier zeitaufgelöst aufgenommen werden. Vor der Entladungskammer befindet sich ein Strahlteiler (Abbildung 5.2 (a)), dessen zweiter Strahl die Messung der Wellenlänge ermöglichte. Abbildung 5.3 zeigt das Stromsignal, mit dem das Oszilloskop getriggert wurde und ein



**Abbildung 5.3:** Strom durch die dielektrisch behinderte Entladung und Absorptionssignal

direktes Signal vom Photomultiplier. Die Absorption kann nach Gleichung (2.32) berechnet werden, wobei  $I(t)$  mit einem Speicheroszilloskop (Tektronix TDS 360) aufgezeichnet wurde.  $I_0$  kann im Fall des resonanten Übergangs zum Ende des Strompulses aus dem aufgenommenen Signal bestimmt werden. Die metastabilen Zustände zerfallen jedoch nicht vollständig in der Zeit bis zur Umpolarisation der Spannung, so dass gegen Ende immer noch eine merkliche Absorption auftritt. Hier musste  $I_0$  in einer zusätzlichen Messung ohne Entladung bestimmt werden.

Alle folgenden Messungen wurden mit einer Plasmafrequenz von 5 kHz durchgeführt, so dass sich die zeitliche Auswertung im folgenden auf 200  $\mu s$  beschränkt. In dieser Zeit tritt jeweils ein positiver und ein negativer Strompuls auf, die sich dann periodisch wiederholen.

### Bestimmung des Gasdrucks im Plasma

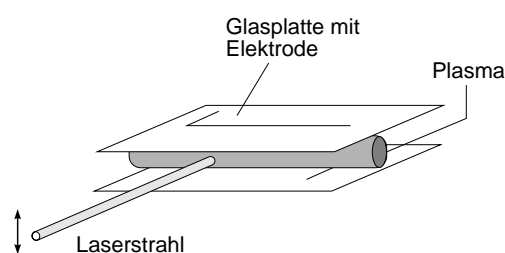
Der Gasfluss in der Entladung wurde mit einem Gasflussmesser am Gaseingang und am Gasausgang mit einem Ventil und Druckmesskopf direkt an der Pumpe kontrolliert. Es ist offensichtlich, dass der an der Pumpe gemessene Druck nicht mit dem Druck in der Entladung übereinstimmt, zumal der Flow-Controller definiert 1 bar erzeugt. Durch die einmalige Messung des Ein- und Auslassdrucks kann der reale Druck in der Gaskammer interpoliert werden.

Der Querschnitt des Gassystems kann als konstant angesehen werden. Die Schläuche mit einem Innendurchmesser von 0.6 cm stehen der Gaskammer mit einem Querschnitt von 0.1 x 3 cm gegenüber. Beides ergibt annähernd 0.3 cm<sup>2</sup>. Da der Schlauch von der Kammer zur Pumpe wesentlich länger war, als der Einlassschlauch, kann im Anfangsbereich ein linearer Druckgradient angenommen werden. Eine „Kalibration“ erfolgte mit einem Schlauch, der die gleiche Länge hatte, wie die Gesamtlänge aller bei der dielektrisch behinderten Entladung verwendeten Schläuche. Dieser Schlauch wurde im ersten Drittel – der Position der Entladung im Versuchsaufbau – zur Druckmessung unterbrochen.

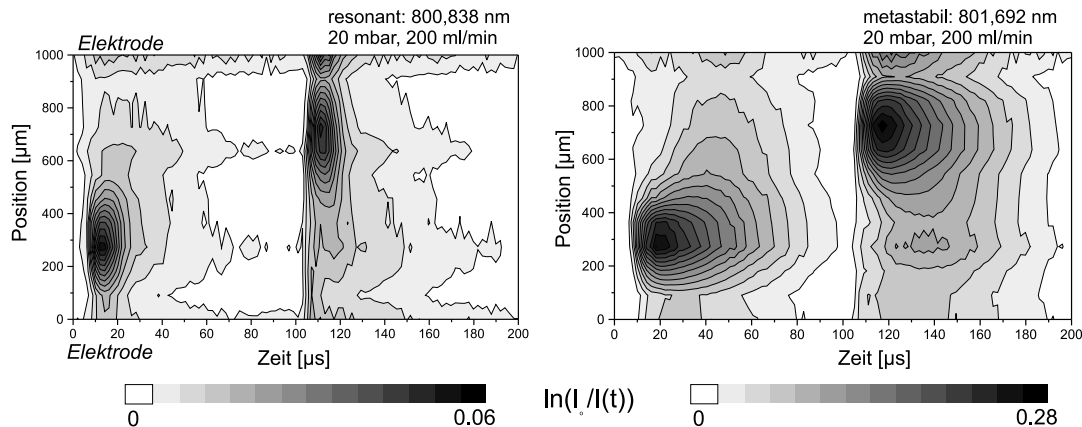
## 5.3 Verteilung der angeregten Atome - Vergleich von metastabilen und resonanten Zuständen

Mit dem oben vorgestellten Aufbau wurde die vertikale Verteilung der metastabilen (801.699 nm) und der resonanten (800.838 nm) Atome orts- und zeitaufgelöst gemessen. Diese Messung erfolgte senkrecht zu den Elektroden (Abbildung 5.4), da der Übergang vom metastabilen Zustand aus parallel zu den Elektroden optisch dick war und damit keine quantitativen Daten ermittelt werden konnten. Die Absorptionslänge bei senkrechter Einstrahlung betrug hingegen nur 1 mm. Die Absorptionslinien waren optisch dünn.

Die Wellenlänge der Laserdiode wurde auf den jeweiligen Übergang fixiert und die Lochblende am Detektor bewegt. Es ergibt sich ein dreidimensionaler Plot, wobei die optische Tiefe  $\ln(I_o/I(t))$  über Zeit und Ort aufgetragen ist (Abbildung 5.5). Wie in Abschnitt 2.2.1 gezeigt wurde, ist die Absorption proportional zur Dichte der angeregten Teilchen. Das Signal entstand bei einem Druck von 20 mbar und einem Fluss von 200 ml/min.



**Abbildung 5.4:** Skizze zur Messung der vertikalen Verteilung



**Abbildung 5.5:** Optische Tiefe  $\ln(I_0/I(t))$  für resonanten (links) und metastabilen Übergang (rechts) über Zeit und Ort (vertikale Verteilung) aufgetragen

Die räumliche Verteilung der beide angeregten Atome ist qualitativ gleich verteilt und weist in jeder halben Periode jeweils ein Maximum  $300 \mu m$  von einer Elektrode entfernt auf. Diese Elektrode kann mit Hilfe des Vorzeichens des Strompulses als temporäre Kathode identifiziert werden. Im Bereich der Anode sind nur wenig angeregte Atome vorhanden.

Im zeitlichen Verhalten unterscheidet sich dagegen die Besetzungsdichte des resonanten und des metastabilen Niveaus. Die Konzentration der metastabilen Atome nimmt wesentlich langsamer als die der Atome im Resonanzzustand ab. Weiterhin fällt auf, dass die Konzentrationsmaxima sich zeitlich unterscheiden. Das Maximum für Atome im Resonanzzustand liegt bei  $12 \mu s$ , das der metastabilen  $5 \mu s$  später.

Die natürliche Lebensdauer des  $1s_4$  beträgt  $9.5 \text{ ns}$  und die des  $1s_5$  Niveaus  $55.9 \text{ s}$ . Beide Werte müssen in einem Plasma korrigiert werden, die Lebensdauer des resonanten Zustandes verlängert sich aufgrund von „radiation trapping“, während sich die Lebensdauer des metastabilen Zustandes durch „Quenching“ und Diffusion zur Wand verkürzt.

Wenn ein Atom im Resonanzzustand ein Lichtquant emittiert, so kann dieses abhängig von der Atomdichte nach einer kurzen Wegstrecke von einem anderen Atom derselben Art erneut absorbiert werden. Dieser Prozess führt dazu, dass die Energie über Emission und Absorption von Atom zu Atom weitergegeben wird („Strahlungstransport“) und die Strahlung langsamer aus dem Gasraum entweicht. Die Strahlung ist „eingefangen“ (Imprisonment of Resonance Radiation, [Holstein, 1947]). Die neue Lebensdauer  $\tau_i$  des angeregten Zustands berechnet sich nach [Holstein, 1951] zu

$$g = 1.150 \cdot \sqrt{\frac{\lambda_o}{3\pi^2 L}} \quad (5.1)$$

g	Verhältnis von natürlicher Lebensdauer $\tau_o$ zu $\tau_i$
$\lambda_o$	Wellenlänge des Resonanzübergangs
L	Höhe einer unendlich langen Box (slab)

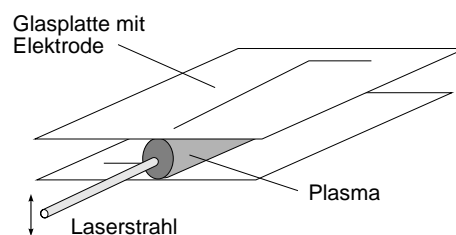
Die Wellenlänge des Resonanzübergangs ( $1p_o \rightarrow 1s_4$ ) beträgt 106.666 nm, der Abstand zwischen den Glasplatten 1 mm. Damit errechnet sich die Lebensdauer aufgrund des Strahlungseinschlusses zu 4.35  $\mu s$ . Dies stimmt mit den experimentellen Daten gut überein, wenn man die zeitlichen Signale mit einem exponentiellen Abfall approximiert. Im Fall des metastabilen Zustandes ist eine Periodendauer von 100  $\mu s$  nicht ausreichend, damit der Zustand entvölkert wird, gegen Ende des Zyklus ist eine Absorption von 10 Prozent messbar.

#### Absolute Dichte der angeregten Atome

Bisher wurde nur ein relativer Vergleich zwischen dem Verhalten der beiden angeregten Atome angeführt. Zur Berechnung der absoluten Teilchendichte ist neben der maximalen Absorption die Kenntnis der integralen Absorption notwendig. Die Aufnahme von Linienprofilen in der gepulsten Entladung wird im Abschnitt 5.6 beschrieben. Die Berechnung erfolgte nach Gleichung (2.32) – (2.35). Auf diese Art und Weise ergab sich eine maximale Dichte der metastabilen Atome von  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  und die Dichte der Atome im angeregten Resonanzzustand zu  $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  für die in Abbildung 5.5 angeführten Plasmabedingungen.

## 5.4 Räumliche Verteilung (vertikal) der resonanten Atome

Wie bereits geschrieben wurde, ist eine Messung des metastabilen Übergangs parallel zu den Elektroden nicht möglich, da das Medium optisch dick ist. Um Aussagen über die Entladung zu treffen, ist eine solche Messung jedoch notwendig, da bei der oben beschriebenen „side-on“ Messung ebenfalls über diffundierende Partikel gemittelt wurde. Aus diesem Grund wird im folgenden (Abbildung 5.6) nur die räumliche Ver-

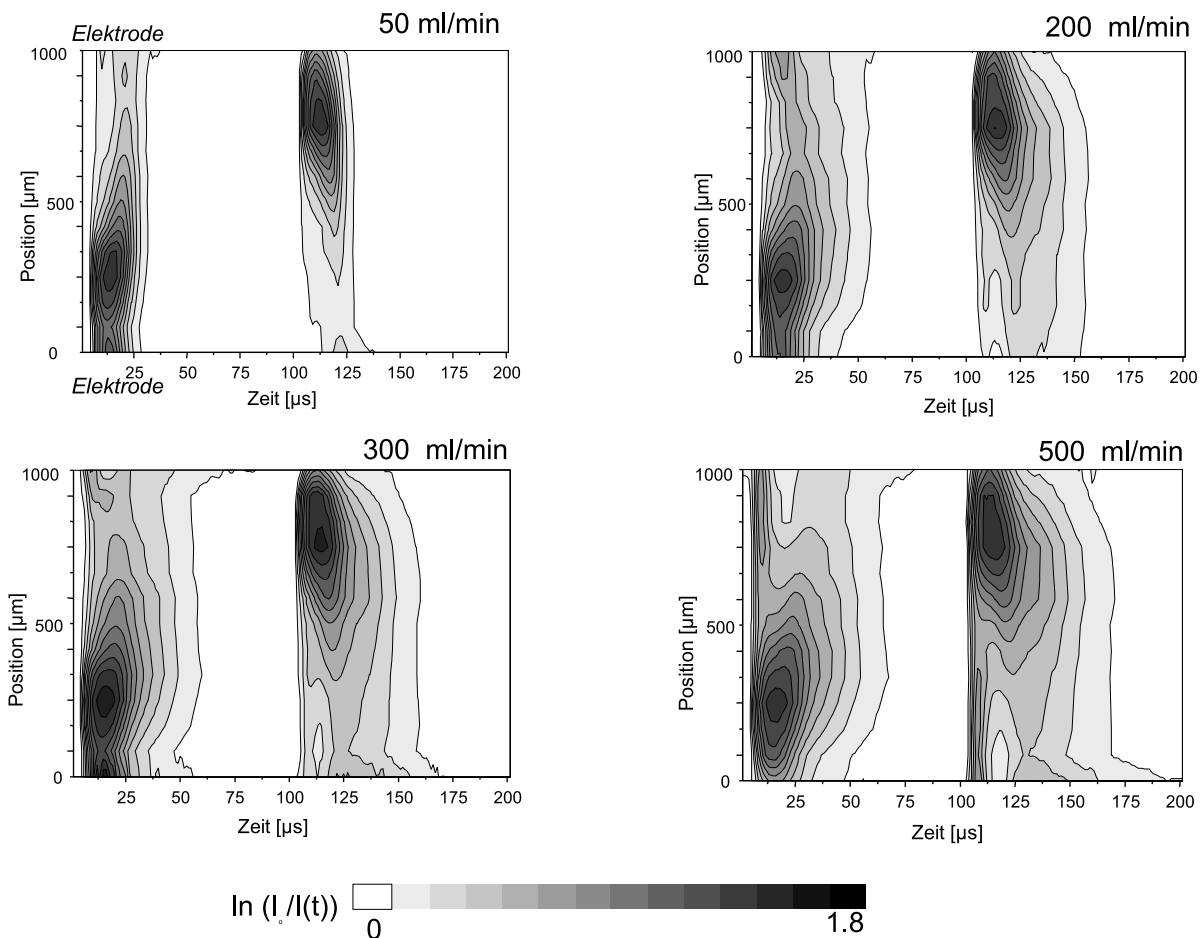


**Abbildung 5.6:** Skizze zur Anordnung bei der vertikalen Messung

teilung der resonanten Atome parallel zu den Elektroden untersucht. Die Wellenlänge des Diodenlasers wurde dabei wieder auf das Zentrum des Übergangs eingestellt und der Laserstrahl vertikal mit der Lochblende vor dem Photomultiplier abgetastet. Dabei wurden jeweils Absorptionssignale für unterschiedliche Drücke und Flüsse aufgenommen.

### 5.4.1 Abhängigkeit vom Fluss

Der Druck im Plasma wurde konstant auf 40 mbar gehalten und der Fluss von 50 bis 500 ml/min mit einem Flow-Controller variiert. Abbildung 5.7 zeigt die optische Dicke  $\ln(I_o/I(t))$  aufgetragen über Ort und Zeit.



**Abbildung 5.7:** Vertikale Verteilung: optische Dicke  $\ln(I_o/I(t))$  für verschiedene Flüsse bei konstantem Druck (40 mbar) über Zeit und Ort aufgetragen, 800.836 nm - resonanter Übergang

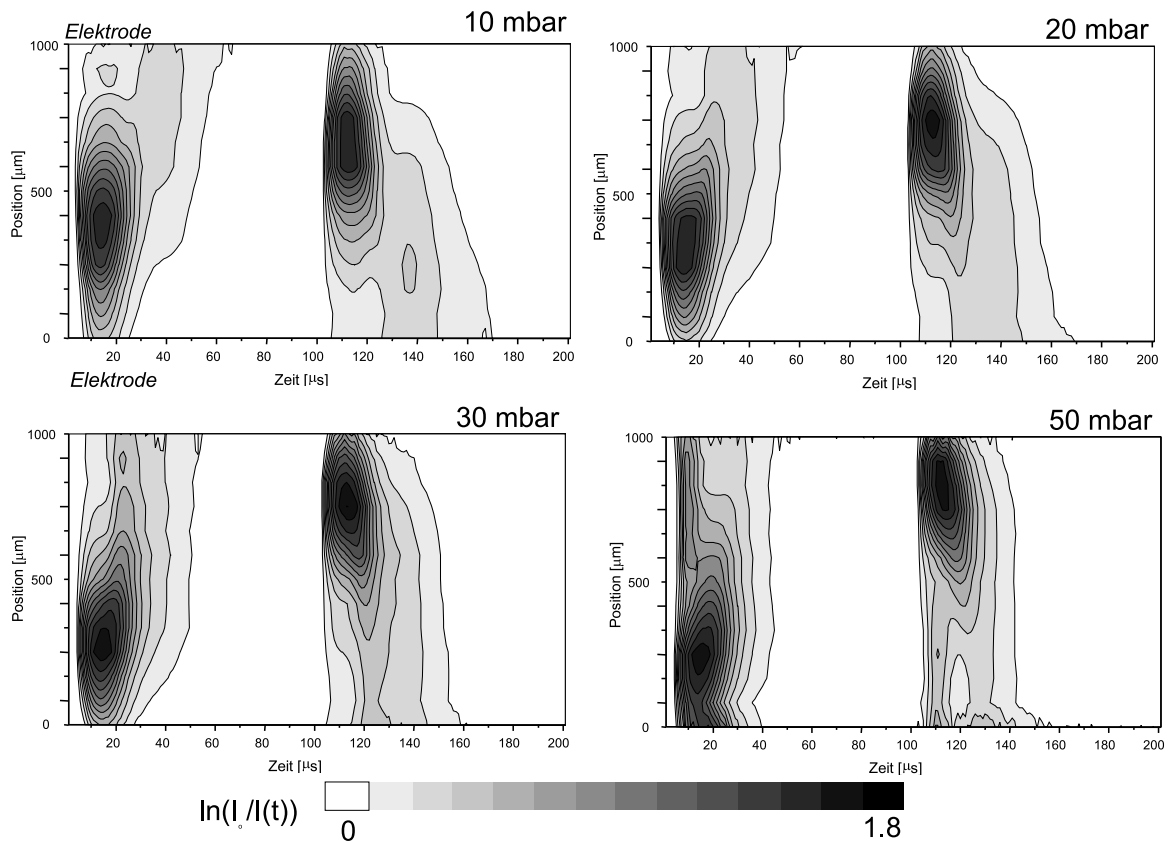
Das räumliche Maximum der Absorption liegt in allen vier Fällen 250  $\mu\text{m}$  von der Elektrode entfernt und ist gleich groß. Auch die Abnahme zu den Elektroden hin ist ähnlich. Im zeitlichen Verhalten ist dagegen ein Unterschied zu erkennen, während das Signal bei 50 ml/min nur 25  $\mu\text{s}$  lang ist, dauert es bei 10-fachem Fluss 75  $\mu\text{s}$ . Die Geschwindigkeit der Teilchen aufgrund des Gasflusses beträgt wenige  $\mu\text{m}/\mu\text{s}$ , dies kann also keinen Effekt auf das Signal haben. Es spielt vielmehr der Mechanismus zur Entvölkerung der Niveaus

eine Rolle. Durch Verunreinigungen des Gases können angeregte Atome gequenchet werden. Diese Verunreinigungen können bereits im eingespeisten Gas liegen, aufgrund von Undichtigkeiten der Entladungskammer oder durch Ablösung von den Wänden entstehen. Wie aufgenommene Echellespektren zeigen, liegen z. B. Sauerstoff und Stickstoff in nicht zu vernachlässigbaren Konzentrationen vor. Eine höhere Flussrate vermindert diese Verunreinigungen, so dass die Lebensdauer der angeregten Zustände ansteigt.

Messungen in einer mit zwei Ventilen geschlossenen Kammer, d. h. Flussrate 0 ml/min zeigten Absorptionszeiten unter  $25 \mu\text{s}$ , wobei die Amplitude des Signals rasch abnahm, so dass nach mehreren Minuten keine Atome des  $1s_4$ -Zustandes mehr detektiert werden konnten. Hier überwog das Quenching.

### 5.4.2 Abhängigkeit vom Druck

Der Gasfluss des Plasmas wurde auf 100 ml/min konstant gehalten und der Druck von 10 bis 50 mbar variiert. Abbildung 5.8 zeigt wieder die optische Dicke  $\ln(I_o/I(t))$  über Ort und Zeit aufgetragen.

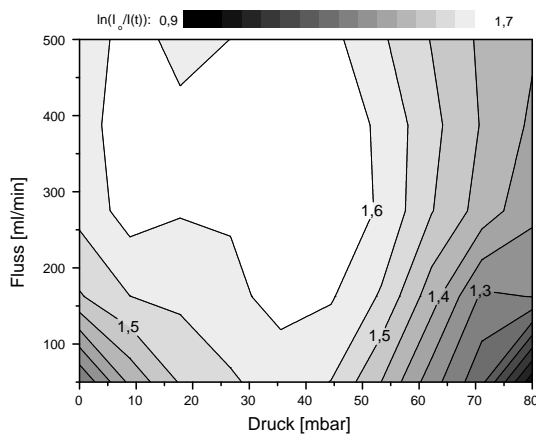


**Abbildung 5.8:** Vertikale Verteilung: optische Dicke  $\ln(I_o/I(t))$  für verschiedene Drücke bei konstantem Fluss (100 ml/min) über Zeit und Ort aufgetragen, 800.836 nm – resonanter Übergang

Das zeitliche Verhalten dieser Absorptionen ist nahezu gleich, da der Fluss konstant gehalten wurde. Leichte Unterschiede ergeben sich durch den druckabhängigen Zerfall der Atome, der über zwei-Körper-Stöße, sowie Diffusion zur Wand stattfindet und um so schneller abläuft, je höher der Druck ist.

Es ist eine räumliche Verschiebung des Maximums zu erkennen. Bei 10 mbar beträgt der Abstand zu den Elektroden  $400 \mu\text{m}$ , bei 50 mbar dagegen nur noch  $200 \mu\text{m}$ . Dieses Verhalten ist äquivalent zu einer Glimmentladung. Hier verschiebt sich das negative Glimmlicht bei höherem Druck Richtung Kathode, da die freie Weglänge der Atome antiproportional zum Druck ist.

### 5.4.3 Maxima in Abhängigkeit von Druck und Fluss



**Abbildung 5.9:** Maximale optische Dichte  $\ln(I_o)/I(t)$  für verschiedene Drücke und Flüsse,  $800.836 \text{ nm}$  – resonanter Übergang

In Abbildung 5.9 sind die maximalen Werten der optischen Dichte  $\ln(I_o)/I(t)$  für verschiedene Flüsse und Drücke aufgetragen. Je nach eingestellten äußerem Plasmaparameter lag der höchste Wert an einer anderen Position in der Entladung und trat zu einer unterschiedlichen Zeit auf. Es ist zu erkennen, dass es einen leichten Anstieg der Population der resonanten Zustände mit höherem Fluss gibt. Beim Druck liegt das Maximum im mittleren Bereich bei 30 bis 40 mbar. Insgesamt liegt die Variation mit Druck und Fluss allerdings nur bei 20 Prozent.

### 5.4.4 Zeitliche Verschiebung der Maxima

Betrachtet man die Abbildungen 5.7 und 5.8 genau, so liegt das Maximum der Absorption zu verschiedenen Zeiten an unterschiedlichen Positionen. Die angeregten Atome bewegen sich also im Laufe der Zeit in die Mitte der Entladung. Dieser Prozess ist bei hohem Fluss und niedrigem Druck am ausgeprägtesten.

Wenn die Teilchen sich aufgrund von Diffusion bewegen würden, so wäre zu erwarten, dass die Diffusion in beide Richtungen, Anode und Kathode erfolgen sollte. Zu beobachten ist allerdings nur eine Bewegung in Richtung Anode. Dies legt nahe, dass die Produktion der



angeregten Teilchen durch negative geladene Partikel, also Elektronen erfolgt, die nach dem Stoß einen kleinen Bruchteil ihres Impulses auf die Atome übertragen. Nach der Impulserhaltung ist die Geschwindigkeit der Atome  $v_a$  nach einem Elektronenstoß

$$v_a \leq 2 \frac{m_e}{m_a} v_e \quad (5.2)$$

wobei  $v_e$  die Elektronengeschwindigkeit,  $m_e$  und  $m_a$  die Masse des Elektrons und des Atoms bezeichnet. Die Elektronengeschwindigkeit kann vor und nach dem Stoß als konstant angenommen werden, da das Elektron durch den Stoß fast keine Energie verliert. Das Gleichheitszeichen gilt im unwahrscheinlichen Fall eines zentralen Rückstoßes. Die Elektronengeschwindigkeiten  $v_e$  aufgrund des Driftes im elektrischen Feld  $E$  können durch

$$v_e = \sqrt{2 \int_0^{x_1} eE \, dx / m} \quad (5.3)$$

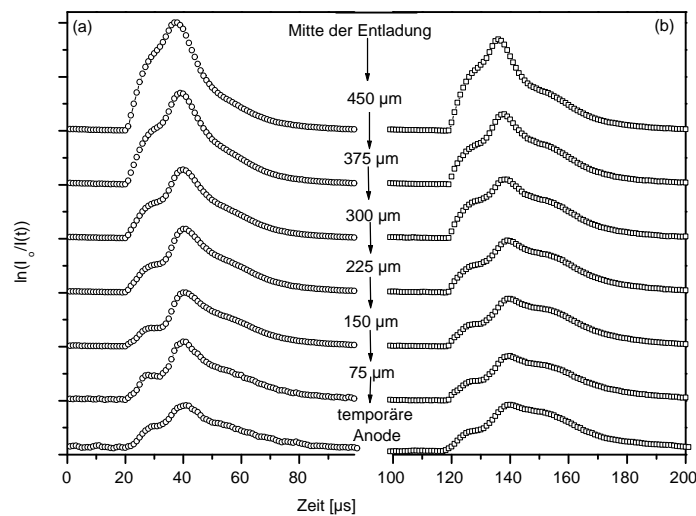
abgeschätzt werden. Als Wegstrecke  $x_1$  setzt man sinnvollerweise die freie Weglänge eines Elektrons ein, die je nach Druck in der Größenordnung von 50 - 100  $\mu m$  liegt. Das elektrische Feld  $E$  beträgt im homogenen Fall 500 V / 1 mm. Damit ergibt sich eine maximale gerichtete Atomgeschwindigkeit von 80 - 110 m/s. Berücksichtigt man, dass in der Regel nur ein Bruchteil des Impulses übertragen wird, so stimmt diese Geschwindigkeit mit der überein, die man aus den Abbildungen 5.7 und 5.8 ablesen kann. Hier werden 500  $\mu m$  in 25  $\mu s$  zurückgelegt, also  $v_a \simeq 20$  m/s.

Der Hauptanregungsmechanismus in der dielektrisch behinderten Entladung liegt daher, wie zu erwarten war, im Elektronenstoß (Gleichung 2.11).

#### 5.4.5 Zeitliches Verhalten des Absorptionssignals nahe der Anode

Das zeitliche Verhalten der Absorption im Bereich der Kathode wurde in Abbildung 5.3 dargestellt. Es war ein Anstieg und ein exponential-ähnlicher Zerfall zu erkennen. Abbildung 5.10 zeigt dagegen den zeitlichen Verlauf der Absorptionssignale für verschiedene Abstände von der Anode. Der Fluss betrug 100 ml/min, der Druck 30 mbar. Es sind sowohl für den negativen (a) als auch für den positiven (b) Strompuls jeweils die Signale nahe der jeweiligen temporären Anode abgebildet.

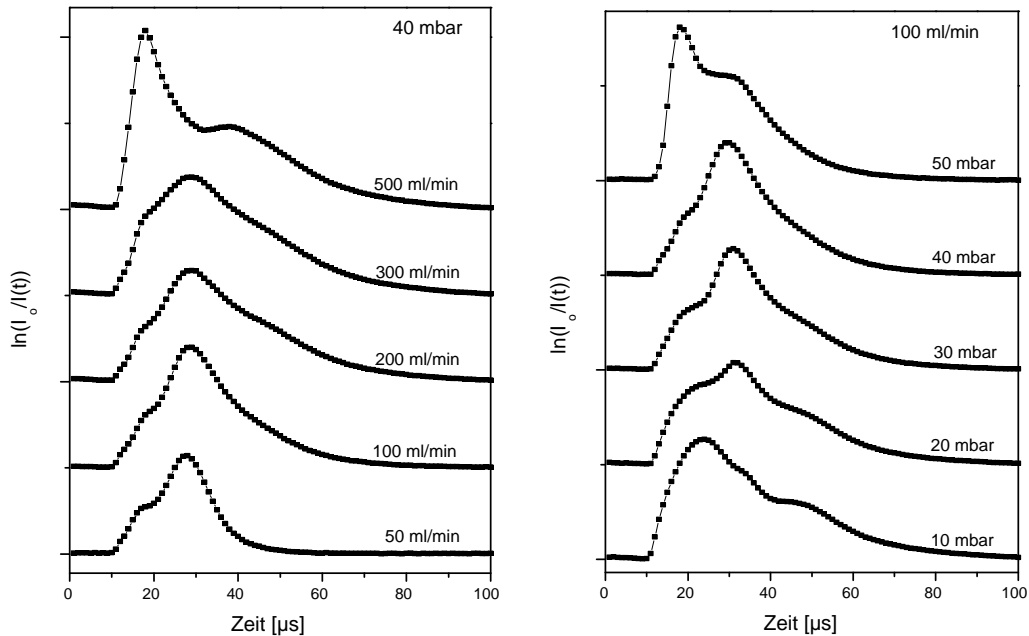
Das zeitliche Absorptionsverhalten weist eine Struktur mit drei Maxima auf, deren Amplitude von den experimentellen Bedingungen abhängt. Der erste Peak hat an allen



**Abbildung 5.10:** Absorptionssignale nahe der Anode, Druck: 30 mbar, Fluss: 100 ml/min, 800.836 nm - resonanter Übergang

Positionen im Plasma den gleichen zeitlichen Anstieg. Sowohl an der Kathode, als auch an der Anode erfolgt dieser Anstieg ähnlich dem des Stroms, wobei das Maximum der Absorption später als das Maximum des Entladungsstroms erreicht wird. Der Zeitpunkt des ersten Maximums ist nahezu unabhängig von dem eingestellten Druck oder Fluss. Der zweite Peak entsteht zu einem Zeitpunkt, an dem die Dichte der angeregten Atome an der Kathode bereits nahezu vollständig abgeklungen ist. Hier lässt sich eine zeitliche Verzögerung in Abhängigkeit von der Position im Entladungsvolumen erkennen. An der Anode erscheint der zweite Peak wenige  $\mu s$  nach dem Maximum in der Mitte des Plasmas. In Abbildung 5.11 ist das Signalverhalten 200  $\mu m$  von der Anode entfernt für verschiedene Drücke und Flüsse dargestellt. Im kleineren Druckbereich dominiert der erste Peak, während sich die Amplitude bei höherem Druck zum zweiten Peak hin verlagert. 50 mbar stellt hier eine Ausnahme dar. Allerdings waren bei der hier benutzten Entladungskammer deutliche Instabilitäten (Filamente) bei höherem Druck (50 - 70 mbar) sowohl in der Emission, als auch im Strompeak (Abschnitt 4.4.2) zu sehen. Bei kleinem Fluss liegt der Schwerpunkt des Signals auf dem zweiten Peak. Erhöht man die Gasflussrate dagegen, so wird der erste Peak dominant. Den dritten Peak zu einem späteren Zeitpunkt ist durch die Überlagerung mit den beiden anderen Peaks nicht immer klar zu erkennen, scheint aber vor allem bei niedrigerem Druck eine wesentliche Amplitude zu haben.

Die bis zu 3 Peaks des Absorptionssignals werden vermutlich durch 3 unterschiedliche



**Abbildung 5.11:** Absorptionssignale  $200 \mu\text{m}$  vor der Anode für unterschiedliche Drücke und Flüsse,  $800.836 \text{ nm}$  – resonanter Übergang

Prozesse im Plasma bedingt. Über diese liegen jedoch keine gesicherten Erkenntnisse vor, so dass nur spekuliert werden kann. Der erste Peak könnte z. B. durch eine Elektronenproduktion und anschließende Anregung der Atome direkt an der Anode zu erklären sein. Ein zweiter Peak könnte durch eine Diffusion oder gerichtete Bewegung (s.o.) von Kathode zu Anode entstehen. Die Zeit zwischen Beginn des Signals und zweitem Maximum beträgt  $20 \mu\text{s}$  und nimmt in Richtung Anode hin zu. Dieser Wert lässt sich auch aus Abbildung 5.8 für 30 mbar ablesen und stimmt mit obigen Abschätzungen aufgrund von Elektronenstößen überein. Diese Überlegung widerspricht allerdings der Tatsache, dass bei höherem Druck die freie Weglänge der Atome aufgrund von Kollisionen kleiner ist. Daher müsste die Amplitude des zweiten Peaks mit zunehmenden Druck abnehmen, was im Gegensatz zu den experimentellen Daten steht. Bei höherem Fluss liegt vermutlich ein geringerer Quenchingprozess (Abschnitt 5.4.1) vor, so dass der Drift der Atome kleiner sein sollte und damit der erste Peak überwiegen müsste. Auch dies steht im Widerspruch

mit den experimentellen Daten.

Ein weiterer Erklärungsansatz für die Struktur der Signale besteht in der Möglichkeit von Schockwellen in der Entladung [Surmeian et al., 1997]. Diese entstehen bei einer gepulsten Anregung und breiten sich mit Schallgeschwindigkeit in der Entladung aus. Die Geschwindigkeit des Schalls lässt sich aus den experimentellen Daten wie folgt bestimmen:

$$v_s = 2\pi\nu_s/k_s \quad (5.4)$$

$v_s$	Schallgeschwindigkeit
$\nu_s$	Frequenz der Welle
$k_s$	Wellenzahl der Welle

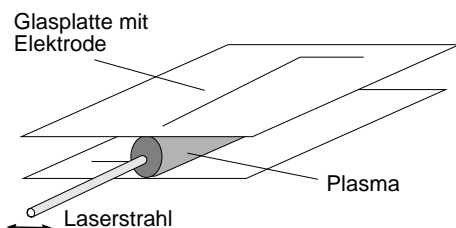
Die Wellenzahlen der Schwingungen sind durch die geometrischen Abmessungen gegeben; die erste harmonische entspricht  $k_s = \pi/d$ , wobei  $d=1$  mm der Abstand zwischen den Elektroden ist. Aus den Abbildungen 5.10 und 5.11 kann eine Frequenz  $\nu_s$  von 50 kHz abgeschätzt werden. Dies würde zu einer Schallgeschwindigkeit von 100 m/s führen. Andererseits kann die Schallgeschwindigkeit in Argon nach [Rayleigh, 1945] bestimmt werden:

$$v_s = \sqrt{\gamma k_B T / m} \quad (5.5)$$

$v_s$	Schallgeschwindigkeit
$\gamma$	Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten $c_p/c_v$
$T$	Gastemperatur
$m$	Masse des Gasatoms

Der theoretische Wert für  $\gamma$  beträgt 1.67, die Molmasse des Argon 40 und die Gastemperatur liegt zwischen 300 und 600 K (s. Abschnitt 5.6.2). Die zu erwartende Schallgeschwindigkeit in Argon beträgt zwischen 320 und 450 m/s und ist damit viel größer, als der experimentell bestimmte Wert. Daher wird die Signalstruktur nahe der Anode nicht durch Schockwellen hervorgerufen.

## 5.5 Absorptionsmessungen außerhalb der Entladung

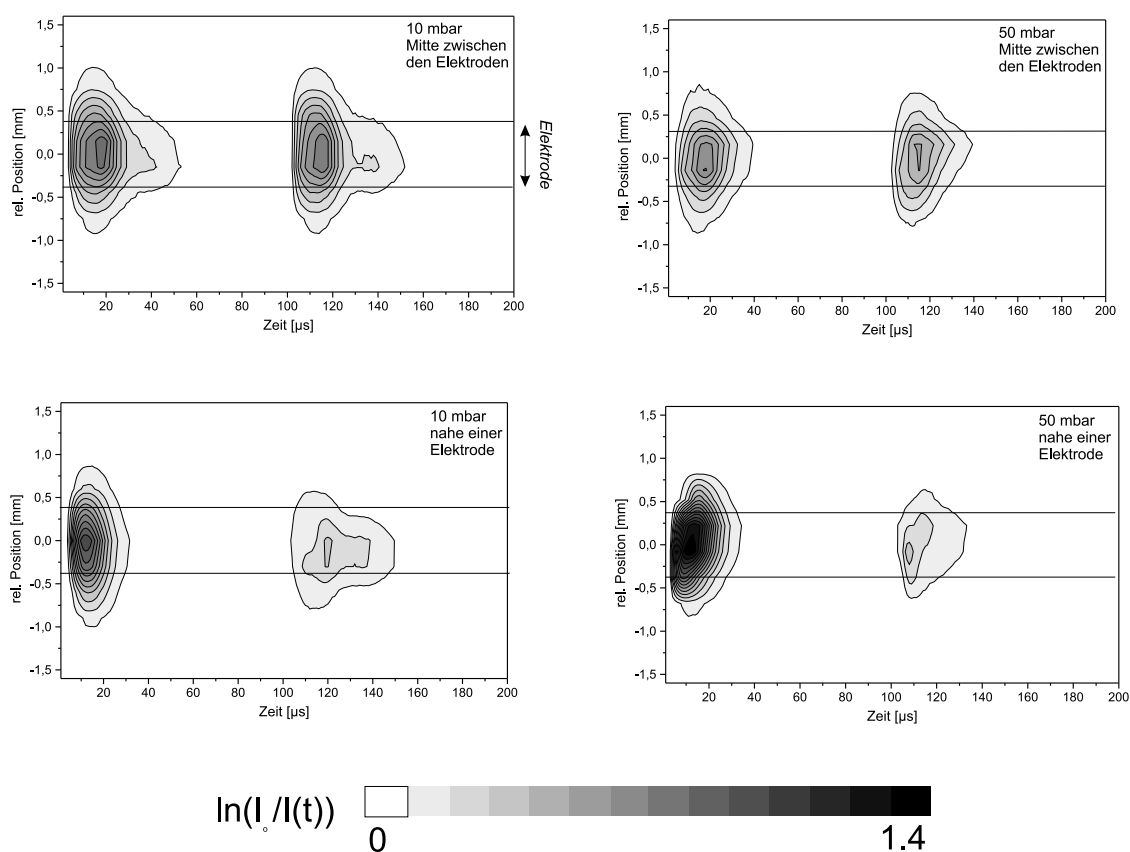


**Abbildung 5.12:** Skizze zur Anordnung der horizontalen Messung

Es ist zu erwarten, dass die angeregten Teilchen sich nicht nur zwischen den Elektroden befinden, sondern auch nach außen diffundieren. Zur Überprüfung wurde die zeitabhängige Absorption in- und außerhalb der Entladung gemessen. Hierzu wurde der Laserstrahl und die Lochblende vor dem Photomultiplier räumlich fixiert und die gesamte Entladungskammer parallel zum Tisch verschoben (Abbildung 5.12). Ab-

bildung 5.13 zeigt jeweils einen 3d-Plot der Absorption in der Mitte der Entladung und

nahe einer Elektrode (ca.  $200 \mu\text{m}$  entfernt) für 10 und 50 mbar. Man erkennt eine nahezu



**Abbildung 5.13:** Horizontale Verteilung: optische Dichte  $\ln(I_0/I(t))$  über Ort und Zeit aufgetragen, die Linien repräsentieren die Grenzen der Elektrode,  $800.836 \text{ nm}$  – resonanter Übergang

instantane Ausbreitung der Atome bis zu  $1 \text{ mm}$  außerhalb des Entladungszentrums, d. h.  $0.5 \text{ mm}$  aus dem Entladungsvolumen heraus. Die eingezeichneten Linien repräsentieren die Durchmesser der Elektroden. Dass angeregte Atome bis zu  $1 \text{ mm}$  vom Zentrum entfernt gemessen werden, ist wohl auf inhomogene elektrische Felder zurückzuführen, die umso größer werden, je größer das Verhältnis von Plattenabstand zu Breite eines Kondensators wird. Die hier benutzte Elektrodenanordnung mit  $1 \text{ mm}$  Abstand ( $d$ ) und einer Breite ( $D$ ) von  $0.6 - 1 \text{ mm}$  ist weit entfernt vom idealen Kondensator mit  $d \ll D$ . Die Feldlinien verlaufen daher weit aus dem von den Elektroden eingefassten Volumen heraus und erklären das Vorhandensein angeregter Atome außerhalb der durch die Elektrodengröße gegebenen Volumens. Bei  $10 \text{ mbar}$  sind Absorptionen über eine Breite von  $2.2 \text{ mm}$  zu messen, bei  $50 \text{ mbar}$  über  $1.6 \text{ mm}$ .

## 5.6 Linienprofile

### 5.6.1 Überblick

Die Messung der Absorptionslinienprofile kann Aufschluss über verschiedene Plasmaparameter geben. Gastemperatur und Elektronendichte können z. B. aus der Breite der Profile ermittelt werden. Jeder Übergang besitzt eine natürliche Linienbreite aufgrund der begrenzten Lebensdauer eines Zustandes. Diese ist jedoch in der Regel so klein im Verhältnis zu den anderen Verbreitungsmechanismen, dass sie bei der weiteren Behandlung vernachlässigt werden kann. Die drei wichtigsten Verbreiterungsmechanismen in einem Plasma sind Doppler-, Druck- und Starkverbreiterung.

Man unterscheidet in dem Zusammenhang homogene und inhomogene Verbreiterungen. Die erste ist für jedes Atom gleich, zu ihnen zählen die natürliche Linienbreite, sowie Druck- und Starkverbreiterung. Sie bilden ein Lorentzprofil:

$$y_{Lorentz}(x) = \frac{2A}{\pi} \frac{2}{4(x - x_c - \beta)^2 + w^2} \quad (5.6)$$

wobei  $A$  die Fläche unter der Kurve,  $x_c$  das Linienzentrum,  $\beta$  eine Verschiebung des Linienmaximums zum Linienzentrum und  $w$  die volle Breite auf halber Höhe bezeichnet. Die inhomogene Verbreiterung entsteht dagegen nur durch das Zusammenwirken eines Ensembles. Ein einzelnes Atom weist keine Dopplerverbreiterung auf, sondern nur eine durch den Dopplereffekt verschobene Linie. Daher wird diese Verbreiterung auch inhomogen genannt. Sie bildet ein Gaußprofil:

$$y_{Gauß}(x) = \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \cdot e^{-2\frac{x-x_c}{w^2}} \quad (5.7)$$

### Dopplerverbreiterung

Die Dopplerverbreiterung entsteht aufgrund der thermischen Bewegung der Atome. Bewegt sich ein Atom mit der Geschwindigkeit  $v$  relativ zum Beobachter, so erscheint die Frequenz des Lichtes im Verhältnis zum ruhenden Atom aufgrund des Dopplereffektes verschoben. Befindet sich das System im Gleichgewicht, so ist die Geschwindigkeitsverteilung der Atome (Maxwell-Verteilung) durch

$$n_i(v_z)dv_z = \frac{N_i}{v_w\sqrt{\pi}} \exp(-v_z/v_w)^2 dv_z \quad (5.8)$$

gegeben, wobei  $v_w = \sqrt{2k_B T/m}$  als die wahrscheinlichste Geschwindigkeit,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $N_i = \int_{-\infty}^{\infty} n_i(v_z) dv_z$  die Gesamtzahl aller Atome im Zustand  $E_i$  pro Volumeneinheit sind. Dies führt auf eine gaußförmige Verbreiterung der Linie, dessen volle Breite auf halber Höhe mit

$$\Delta\lambda_{Doppler} = \lambda_o \sqrt{\frac{8k_B T_g}{mc^2}} \quad (5.9)$$

bestimmt werden kann, wobei  $\lambda_o$  die Wellenlänge des ungestörten Überganges,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $T_g$  die Gastemperatur,  $m$  die Masse des untersuchten Atoms und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit sind.

### Druckverbreiterung

Die Druckverbreiterung entsteht aufgrund von interatomarer Wechselwirkungen während der Stöße zwischen den absorbierenden Atomen und deren Umgebungsteilchen. Die Breite des Lorentzprofils ist linear von der Dichte  $n$  der stoßenden Teilchen abhängig

$$\Delta\lambda_{Druck} = 2\gamma n \quad (5.10)$$

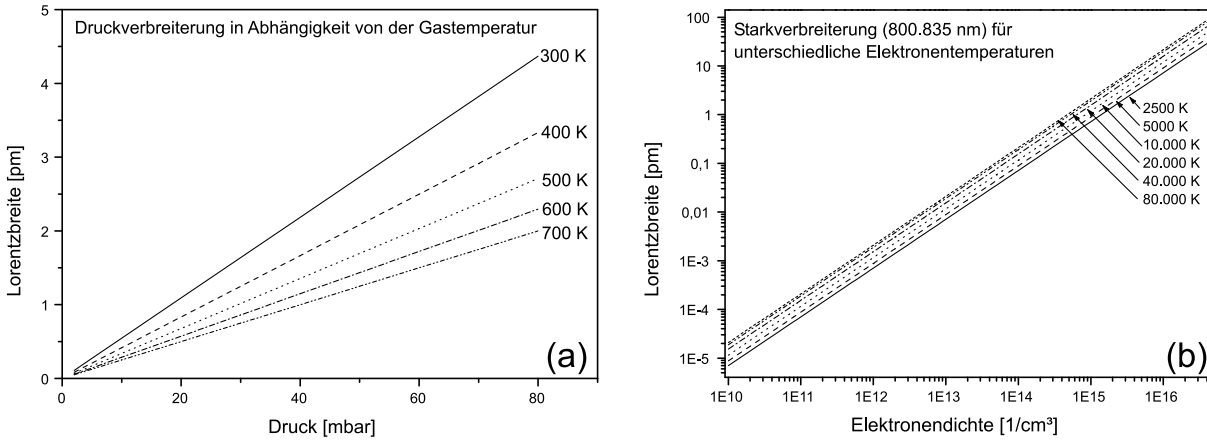
$\gamma$  ist der Stoßverbreiterungskoeffizient. Entsprechend errechnet sich die Linienverschiebung zu

$$\Delta\lambda_{Druck-Shift} = \beta n \quad (5.11)$$

wobei  $\beta$  der Shift Koeffizient und in der Regel eine Größenordnung kleiner als die Verbreiterung ist. Daher wird die Verschiebung im folgenden vernachlässigt und nur die Linienbreite betrachtet. Der Koeffizient  $2\gamma$  für den hier betrachteten Übergang (800.8358 nm) ist in [Tachibana et al., 1982] zu  $3.5 - 4 \cdot 10^{-20} \text{cm}^{-1} \text{cm}^3$  gegeben. Die Umrechnung von Teilchendichte auf Druck erfolgt über die ideale Gasgleichung (2.2). Die theoretischen Daten sind in Abbildung 5.14 (a) dargestellt.

### Starkverbreiterung

Die Starkverbreiterung entsteht aufgrund der elektrischen Mikrofelder, die durch umgebene Elektronen hervorgerufen werden. Das Linienprofil einer starkverbreiterten Linie ist ebenfalls lorentzförmig. Die Breite in Ångström berechnet sich nach



**Abbildung 5.14:** (a) Stoßverbreiterung nach Daten von [Tachibana et al., 1982] und (b) Starkverbreiterung nach Daten von [Griem, 1964]

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2(1 + 1.75 \cdot 10^{-4} \sqrt[4]{N_e} \alpha (1 - 0.0068 \frac{\sqrt[6]{N_e}}{\sqrt{T_e}})) \cdot 10^{-16} w N_e \quad (5.12)$$

[Huddelstone and Leonard, 1965], wobei  $\alpha$  den Ionenverbreiterungsparameter und  $w$  die Halbwertsbreite aufgrund von Elektronenstoß angibt.  $N_e$  und  $T_e$  sind die Elektronendichte und -temperatur. Neben einer Verbreiterung kann beim Starkeffekt auch eine Verschiebung der Linie - in der Regel zu höheren Wellenlängen ins Rote - vorliegen. Die Linienverschiebung errechnet sich aus

$$\Delta\lambda_{Stark-Shift} = (d/w \pm 2.0 \cdot 10^{-4} \sqrt[4]{N_e} \alpha (1 - 0.0068 \frac{\sqrt[6]{N_e}}{\sqrt{T_e}})) \cdot 10^{-16} w N_e \quad (5.13)$$

mit der Verschiebung  $d$  aufgrund von Elektronenstoß. Der Linienshift ist bei kleinen Elektronendichten allerdings vernachlässigbar. Die Koeffizienten für die Starkverbreiterung sind im Buch von [Griem, 1964] aufgelistet. Alle Parameter sind dabei in Ångström angegeben (Tabelle 5.2).

T	2500 K	5000 K	10000 K	20000 K	40000 K	80000 K
w	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$4.38 \cdot 10^{-2}$	$5.76 \cdot 10^{-2}$	$7.65 \cdot 10^{-2}$	$9.4310^{-2}$	$1.0410^{-1}$
d/w	1.768	1.655	1.381	1.032	0.752	0.565
$\alpha$	0.047	0.040	0.032	0.026	0.022	0.021

**Tabelle 5.2:** Koeffizienten für die Starkverbreiterung in Ångström,  $\lambda=800.8358$  nm

Die mit Gleichung (5.12) berechneten Werte für die Halbwertsbreite der 800.836 nm Linie sind in Abbildung 5.14 (b) dargestellt.



### Vogtprofil

Faltet man das Gaußprofil mit dem Lorentzprofil (Stark- und Druckverbreiterung) so erhält man ein Voigtprofil:

$$y_{Voigt}(x) = A \frac{2 \ln 2}{\pi^{3/3}} \frac{w_l}{w_g} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2)}{\ln 2 (w_l/w_g)^2 + (\sqrt{4 \ln \frac{x-x_e}{w_g}} - t)^2} dt \quad (5.14)$$

Die neue Halbwertsbreite  $\Delta\lambda_{Voigt}$  berechnet sich aus der Lorentzbreite  $\Delta\lambda_{Lorentz}$  und der Gaußbreite  $\Delta\lambda_{Gauß}$ :

$$\Delta\lambda_{Voigt} = \sqrt{\Delta\lambda_{Gauß}^2 + \Delta\lambda_{Lorentz}^2/4} + \Delta\lambda_{Lorentz}/2 \quad (5.15)$$

Die gesamte Lorentzbreite setzt sich additiv aus den beiden verschiedenen Lorentzbreiten  $\Delta\lambda_{Stark}$  und  $\Delta\lambda_{Druck}$  zusammen.

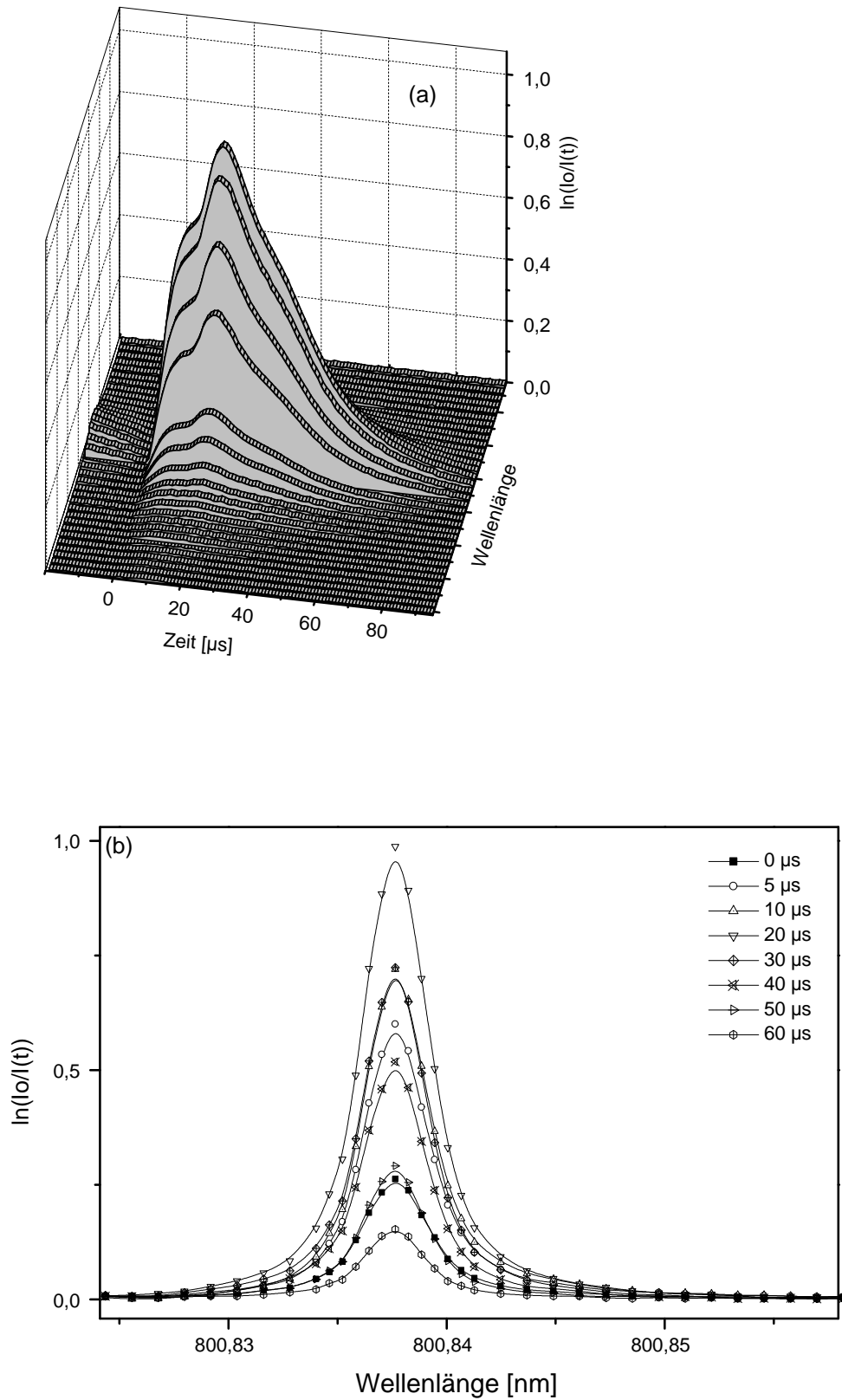
### 5.6.2 Experimentelle Durchführung

Üblicherweise wird zur Aufnahme eines Linienprofils der Strom der Laserdiode und damit die Wellenlänge mit einem Funktionsgenerator durchgestimmt. Dies setzt jedoch ein zeitlich konstantes Absorptionsprofil voraus. Im hier dargestellten Fall, sind die Signale transient. Sie sind zu schnell, um den Laser vollständig über die Linie durchzustimmen und z. B. einen Lock-In-Verstärker einsetzen zu können.

Um zeitaufgelöst die Linienbreiten bestimmen zu können, wurde daher für verschiedene Laserwellenlängen je ein transientes Signal aufgenommen. Man erhält damit für eine bestimmte Position ein dreidimensionales Bild der Absorption (Abbildung 5.15 a): das Signal kann über Zeit und Wellenlänge aufgetragen werden. Die Voigtprofile erhält man, indem man zu einem bestimmten Zeitpunkt die Daten aus den einzelnen transienten Signalen auswertet. So gewonnene Profile sind in Abbildung 5.15 (b) dargestellt. Die jeweiligen Gauß- und Lorentzbreiten kann man über Bestapproximation mit einem Voigtprofil bestimmen.

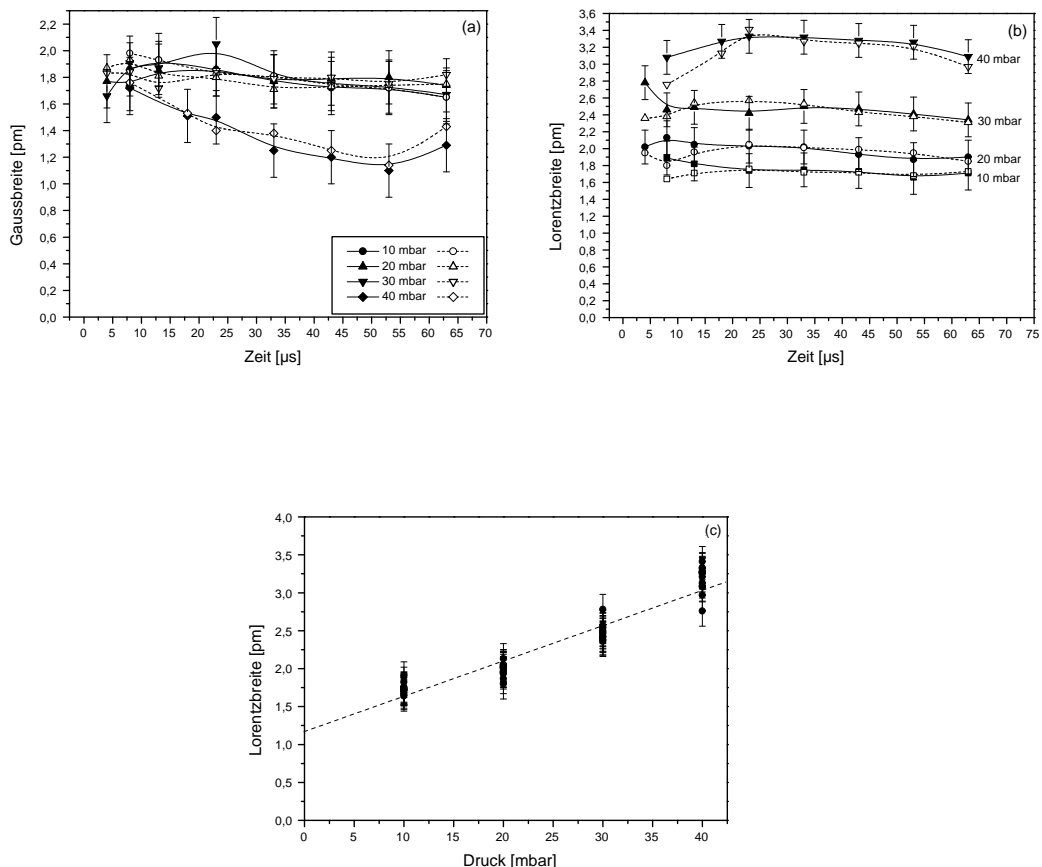
#### Experimentelle Gauß- und Lorentzbreiten

Linienprofile wurden im wesentlichen für den Übergang 800.8358 nm aufgenommen. Im Abschnitt 5.7 wird gezeigt werden, warum dies für den Übergang von dem metastabilen Niveau (801.6989 nm) nicht möglich war. Wie in Abschnitt 5.4 gezeigt wurde, ändert sich die örtliche Verteilung der angeregten Atome mit dem Gasdruck und -fluss. Um möglichst



**Abbildung 5.15:** Zusammensetzung der Voigt-Profile - 30 mbar: (a) 3-dimensionaler Plot, optische Dichte  $\ln(I_0/I(t))$  über Wellenlänge  $\lambda$  und Zeit aufgetragen, (b) Absorptionsprofile zu verschiedenen Zeiten

konstante Bedingungen zu haben wurden die Profile jeweils in der Mitte der Entladung gemessen. Es wurde gezeigt, dass sich die maximale Teilchendichte mit zunehmenden Druck näher an der Kathode befindet. Dies ist eine Folge davon, dass sich auch die Elektronendichte räumlich ändert, wenn der Druck erhöht wird. Zum Vergleich der experimentell bestimmten Lorentzbreite mit der Stoßverbreiterung nach [Tachibana et al., 1982] ist es aber notwendig, Absorptionsprofile bei unterschiedlichen Drücken aufzunehmen. Die Absorptionsprofile wurden in der Mitte der Entladung aufgenommen, da hier die optische Dicke und damit die Dichte der angeregten Atome nahezu unabhängig vom Druck ist. Zudem erhält man während einer Periode der angelegten Spannung zwei gleiche Absorptionssignale, die man miteinander vergleichen kann. In Abbildung 5.16 sind die aus den Voigtprofilen durch Bestapproximation bestimmten Gauß- und Lorentzbreiten für verschiedene Drücke dargestellt. Es wurde jeweils ein Profil für einen positiven (offe-



**Abbildung 5.16:** Experimentelle Halbwertsbreiten der Absorptionsprofile bestimmt durch Bestapproximation mit einem Voigt-Profil: (a) Gauß- und (b) Lorentzbreite je für einen positiven (offenes Symbol) und negativen (ausgefülltes Symbol) Strompuls gegen Zeit aufgetragen, sowie (c) Lorentzbreite gegen Druck aufgetragen.

ne Symbole) und negativen (ausgefüllte Symbole) Strompeak ausgewertet. In der Mitte der Entladung sind die beiden Absorptionssignale gleich, so dass sich auch die gemessenen Breiten nicht wesentlich unterscheiden. Die Gaußbreite ist nahezu unabhängig vom Druck. Nur bei 40 mbar ist eine Abweichung die etwas größer als der Fehlerbereich ist zu sehen. Eine mögliche Ursache dafür wird weiter unten erläutert. Die Lorentzbreite steigt linear mit dem Druck an, wie in Abbildung 5.16 (c) verdeutlicht ist.

Es wurden ebenfalls Profile mit der Argon-Linie 810.592 nm aufgenommen. Die experimentell bestimmten Breiten liegen in der gleichen Größenordnung, wie die der 800.836 nm Linie. Dies ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die Druck- und Starkverbreiterungskonstanten der 810.592 nm Linie sich nur unwesentlich von den entsprechenden Daten für die 800.836 nm Linie unterscheiden [Griem, 1964], [Tachibana et al., 1982].

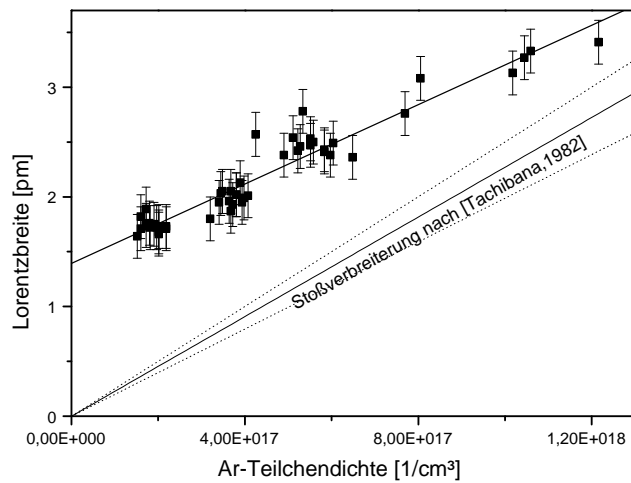
### Gastemperatur und Elektronendichte

Formt man Gleichung (5.9) um, so kann man die Gastemperatur direkt aus der Dopplerbreite bestimmen:

$$T = 1,40 \cdot 10^6 \left( \frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_o} \right)^2 M \quad (5.16)$$

Die Gastemperatur erreicht 10  $\mu s$  nach Beginn des Strompulses ihr Maximum mit  $550 \pm 50 K$  und nimmt danach auf Raumtemperatur ( $300 \pm 50 K$ ) ab. Die Gaußbreiten bei 40 mbar führt zu späteren Zeitpunkten zu Gastemperaturen, die innerhalb der Fehlergrenzen deutlich unter Raumtemperatur liegen. Hier muss ein systematischer Fehler möglicherweise bei der Bestapproximation vorliegen. Dies wurde auch bei anderen aufgenommen Profilen niedrigerer Drücke beobachtet, allerdings nicht so oft, wie bei hohem Druck. Im weiteren Verlauf werden diese Daten daher nur noch eingeschränkt in Betracht genommen. Mit der so berechneten Gastemperatur kann zu jedem Zeitpunkt die Argonteilchendichte berechnet werden, die man zur Berechnung der Druckverbreiterung benötigt. In Abbildung 5.17 ist die gemessene Lorentzbreite in Abhängigkeit von der nach der idealen Gasgleichung (2.2) berechneten Teilchendichte aufgetragen.

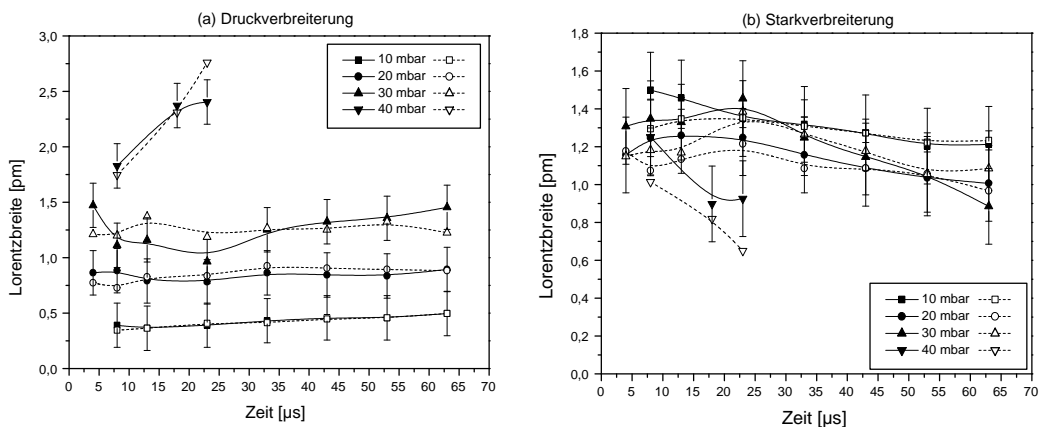
Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang, wobei die Steigung der Ausgleichsgeraden den Stoßverbreiterungskoeffizienten  $2\gamma = 2.8 \pm 1 \cdot 10^{-20} cm^{-1} cm^3$  ergibt. Die große Fehlerabschätzung ergibt sich aus der Vielzahl der in Betracht zu ziehenden Fehlermöglichkeiten. Es gibt einen Fehler in der Abschätzung der Wellenlänge und ein gewisse Streuung der optischen Dicken um das Absorptionsprofil. Fehler bei der Bestapproximation werden dadurch verstärkt, dass sowohl der Gauss- als auch der Lorentzanteil diesem Feh-



**Abbildung 5.17:** Experimentell bestimmte Lorentzbreite und die Stoßverbreiterung nach [Tachibana et al., 1982]

ler unterliegen und der Gaussanteil durch die Gastemperatur wieder in die Berechnung der Teilchendichte eingeht, ebenso wie eine ungenaue Druckbestimmung. In die Abbildung 5.17 wurden ebenfalls die Druckverbreiterung nach [Tachibana et al., 1982] ( $2\gamma = 3.5 \pm 0.4 \cdot 10^{-20} \text{cm}^{-1} \text{cm}^3$ ) eingezeichnet. Beide Größen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

In Abbildung 5.18 (a) ist die Druckverbreiterung ebenfalls zeitabhängig dargestellt.



**Abbildung 5.18:** (a) Zeitlicher Verlauf der Stoßverbreiterung für verschiedene Drücke und (b) vermutete Starkverbreiterung

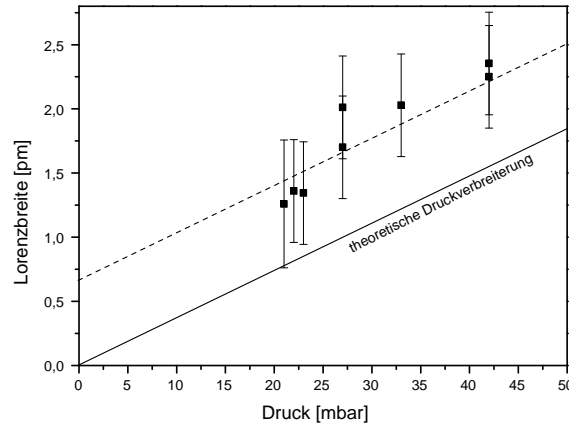
Die Differenz zwischen gemessener Lorentzbreite und Druckverbreiterung gibt die Starkverbreiterung (Abbildung 5.18 b). Dies würde auf einer Elektronendichte von  $10^{14} \text{cm}^{-3}$  –

$10^{15} \text{ cm}^{-3}$  führen. Die Elektronendichte folgt dabei nicht dem zeitlichen Verlauf des Stromes (Abfall innerhalb der ersten  $20 \mu\text{s}$ ), sondern ist auch am Ende des Entladungszyklus in der gleichen Größenordnung. Dies steht im Gegensatz zum schnellen Abfall des Strompulses und dem ebenfalls sichtbaren Zerfall der angeregten Argon-Atome. Es wäre zu erwarten, dass der zeitliche Verlauf der Elektronendichte einem der beiden folgen würde und gegen Ende einer Periode der angelegten Spannung auf sehr kleine Werte abfällt. Dies ist nicht erkennbar. Auffällig ist dagegen, dass die experimentell gemessenen Lorentzbreiten im Verhältnis zur theoretisch bestimmten Druckverbreiterung um ein Residuum verschoben sind, ansonsten aber der gleichen Druckabhängigkeit folgen. Eine Erklärung für dieses Residuum wäre eine zusätzliche Linienverbreiterung durch hohe elektrische Felder, die durch das Dielektrikum im Entladungsraum zeitlich und räumlich inhomogen sind. Hohe elektrische Felder führen zu einer Stark-Aufspaltung und -Verschiebung der Niveaus im Atom, so dass die Linienübergänge verbreitert und verschoben sein können. Im Fall der hier untersuchten dielektrisch behinderten Entladungen treten Felder von bis zu  $10 \text{ kV/cm}$  auf. In einer Arbeit von [Windholz, 1980] wird ein Überblick über die Parameter für Argonlinien im Bereich von  $410$  bis  $680 \text{ nm}$  gegeben. Die hier untersuchte Linie liegt außerhalb des untersuchten Wellenlängenbereichs. Es ist aber bekannt, dass der Übergang nur einer Verschiebung und keiner Aufspaltung unterliegt. Hierdurch kann zunächst also keine Verbreiterung zustande kommen. Eine Verschiebung der Linie bei den hier benutzten Feldern kann zu  $0.2 \text{ pm}$  abgeschätzt werden.

Es könnte allerdings ein Artefakt auftreten, falls die elektrischen Felder in der dielektrisch behinderten Entladung räumlich inhomogen sind. Dann ist die Linienverschiebung in der Entladung nicht konstant, sondern räumlich und zeitlich verschieden, d. h. ein Photon, welches am Anfang des Plasmas absorbiert wird, benötigt eine andere Wellenlänge, als eines, welches z. B. in der Mitte der Entladung absorbiert wird. Summiert man diese Effekte über den gesamten Entladungskanal auf, so kann es zu einer zusätzlichen Linienverbreiterung kommen.

Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden mit dem gleichen experimentellen Aufbau Absorptionsprofile in einer Gleichstromentladung aufgenommen. Diese wurde in einer Hohlkathodenanordnung mit einem Abstand von ca.  $10 \text{ cm}$  zwischen den Elektroden betrieben. Die Spannung beträgt typischerweise  $500 - 1000 \text{ V}$ , der Strom  $5 - 10 \text{ mA}$ . Es ist bekannt, dass in einer Gleichstromentladung keine hohen Felder vorliegen. Da das Plasma zeitlich homogen ist, konnte die Wellenlänge der Diode mit einem Funktionsgenerator durchgestimmt werden. Die Auswertung der Linienprofile erfolgte wiederum durch eine Bestapproximation mit einem Voigtprofil. Aus der druckunabhängigen Gaußbreite

wurde eine Gastemperatur von  $450 \pm 80$  K abgeschätzt. Die Lorentzbreite der Voigtprofile ist in Abhängigkeit vom Druck in Abbildung 5.19 dargestellt. Es gibt eine große Streu-



**Abbildung 5.19:** Gemessene Lorentzverbreiterung in DC-Entladung und die nach [Tachibana et al., 1982] bestimmte Druckverbreiterung bei einer Gastemperatur von 450 K

ung der Messwerte, da die Absorptionsprofile im Verhältnis zur dielektrisch behinderten Entladung verrauschter waren. Die durchgezogene Linie stellt die nach Abschnitt 5.6.1 berechnete Druckverbreiterung dar. Es ist wie in der dielektrisch behinderten Entladung ein Residuum vorhanden. Die experimentellen Daten verlaufen 0,7 pm oberhalb der theoretischen Kurve und würden damit eine Elektronendichte von  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  ergeben. Die bekannten Elektronendichten in Niederdruckglimmentladungen sind allerdings mehrere Größenordnungen kleiner und damit über die Starkverbreiterung nicht messbar.

Aus diesem Grund ist fraglich, ob die Elektronendichte in der dielektrisch behinderten Entladung wirklich  $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  beträgt. Das beobachtete Residuum der Lorentzbreite ist sicherlich weder in der Gleichstrom- noch in der dielektrisch behinderten Entladung auf Starkverbreiterung zurückzuführen.

### Vergleich mit Literatur

Elektronendichten in dielektrisch behinderten Entladungen sind bisher immer im filamentären Typ gemessen worden. [Gerova and Müller, 1997] bestimmten in Emission über die Starkverbreiterung der  $H_{\beta}$ -Linie eine Elektronendichte von  $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Dieses Maximum wird 80 ns nach Beginn des Streamers an der Anode erreicht. In theoretischen Arbeiten wird von Elektronendichten in der Größenordnung von  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  [Oda et al., 1999] bis  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  [Boeuf et al., 1997] beim Maximum des Stromes berichtet. Im Fall der

theoretischen Modellierungen folgt die Elektronendichte allerdings immer dem zeitlichen Verlauf des Stroms und nimmt innerhalb von ns zu einem sehr kleinen Wert ab. Dies sollte daher auch hier beobachtet werden.

Subtrahiert man von allen gemessenen Lorentzbreiten nicht nur die Druckverbreiterung, sondern auch das beobachtete und nicht erklärbare Residuum, so nähert sich die restliche Lorentzbreite am Ende einer Periode der angelegten Spannung Null. Die verbliebene Breite ist nur  $0.3 \pm 0.2$  pm groß und führt damit auf eine Elektronendichte von  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  Elektronen. Allerdings ist die Größe zu fehlerbehaftet, um eine wirkliche Aussage über die Elektronendichte in der dielektrisch behinderten Entladung zu geben.

### Zusammenfassung

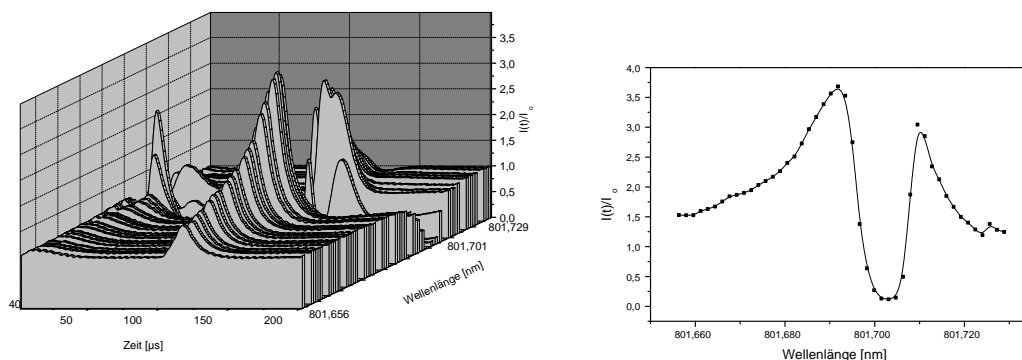
Sowohl in der dielektrisch behinderten Entladung, als in einer Gleichstromentladung wurden mit dem hier vorgestellten experimentellen Verfahren Absorptionsprofile aufgenommen und mit einer Bestapproximation mit Voigtprofilen ausgewertet. Die Gaußbreiten führten dabei auf Gastemperaturen in der Höhe von 300 – 600 K, von denen auch in der Literatur berichtet wird. Für die Lorentzbreiten ergaben sich allerdings ungewöhnlich hohe Werte, d. h. neben der aus der Arbeit von [Tachibana et al., 1982] bekannten Stoßverbreiterung gibt es ein Residuum in Höhe von 0.7 – 1.2 pm, welches nicht erklärt werden kann. Es liegt die Vermutung nahe, dass ein Fehler in der Messapparatur oder dem Messverfahren liegen könnte. Allerdings bestätigt die gemessene Temperaturverteilung in beiden Entladungen und die Übereinstimmung des gemessenen Stoßverbreiterungskoeffizient  $\gamma$  mit der Literatur die Richtigkeit der Messung. Es wurde überprüft, dass die Verbreiterung nicht durch hohe inhomogene elektrische Felder entsteht, da auch in einer Gleichstromentladung mit niedrigen elektrischen Feldern ein Residuum auftrat. Weiterhin kann Sättigungsverbreiterung ausgeschlossen werden, da hier mit einer Laserleistung von maximal  $250 \mu\text{W}$  gearbeitet wurde, die auf einen Querschnitt von mehreren  $\text{mm}^2$  verteilt war. Im Rahmen dieser Arbeit kann nicht geklärt werden, woher dieses Residuum kommt und die Elektronendichte kann mit  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  nur nach oben abgeschätzt werden.

## 5.7 Linienprofile der 801.703 nm Linie

Es wurde ebenfalls versucht, die Profile der 801.7 nm Linie des Argon in Absorption zu messen. Dieser Übergang geht von dem metastabilen Niveau  $1s_5$  (s. Abbildung 5.1) aus. Im Linienzentrum wurde der Laserstrahl vollständig absorbiert. Im Linienflügel wurde jedoch ein Zunahme der am Detektor gemessenen Strahlung festgestellt. Abbildung 5.20



zeigt das Verhältnis der Laserintensität  $I(t)$  hinter der Entladung und der Ausgangsintensität  $I_o$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die rechte Abbildung beschränkt sich dabei auf den Zeitpunkt maximaler Intensität. Die Wellenlänge wurde über 70 pm verstimmt,

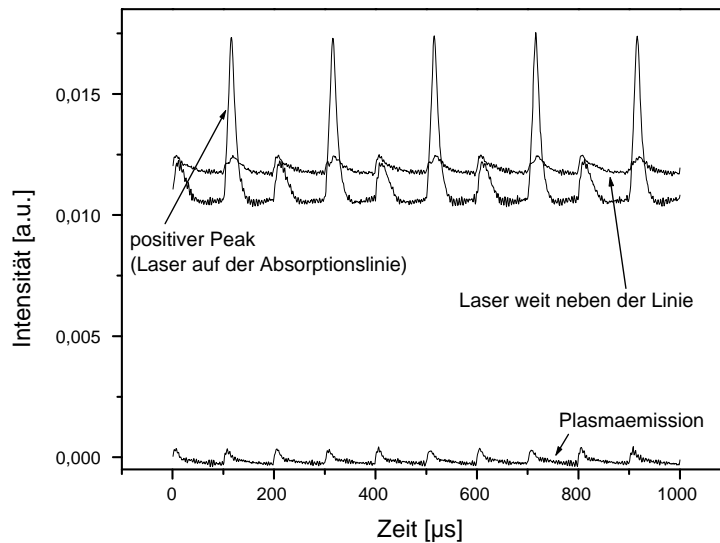


**Abbildung 5.20:** Profil  $(I(t)/I_o)$  des 801.703 nm Übergangs - metastabiles Ausgangsniveau

Absorption trat dabei im Bereich  $801.703 \text{ nm} \pm 3 \text{ pm}$  auf. Das positive Signal hat sein Maximum nahe am Linienzentrum und nimmt dann kontinuierlich ab, die Halbwertsbreite beträgt ca. 40 pm. Dieser Effekt ist räumlich sehr begrenzt, d. h. verschiebt man die Position der Lochblende vor dem Detektor und beobachtet damit unterschiedliche Stellen in dem Entladungskanal, so wechseln sich Stellen mit starker Absorption (auch im Linienflügel) mit Positionen mit positiven Signalen ab. Im Übergangsbereich dazwischen tritt eine Überlagerung der beiden Signal auf. Dies ist auch beim Verstimmen der Wellenlänge nahe dem Wellenlängenzentrum zu sehen (Abbildung 5.20). Die Asymmetrie im Profil ist nicht einheitlich, sie hängt von der untersuchten Plasmaregion ab. Ebenso verändert sich das Verhältnis der Signale bei einem positiven und negativen Strompuls in Abhängigkeit von der Position.

### Plasmaemission und thermische Linse

Befindet sich der Laser außerhalb des Einflussbereichs des Übergangs, so kann kein derartiger Anstieg der Laserintensität beobachtet werden. In Abbildung 5.21 werden hierzu drei Signale verglichen. Das unterste Signal repräsentiert die Plasmaemission, die am Photomultiplier - ca. 1 m vom Plasma entfernt - gemessen wird. Im oberen Teil der Abbildung befindet sich das schon vorher beschriebene positive Signal, wenn der Laser ca. 20 pm vom Linienzentrum verstimmt wird. Außerdem ist das Signal dargestellt, wenn die Laserwellenlänge weit von der Linie entfernt ist.  $I_o$  ist größer, da der Diodenstrom und da-



**Abbildung 5.21:** Plasmaemission, Anstieg der Laserintensität im Linienflügel und Signal außerhalb des Überganges

mit die Ausgangsleistung höher ist. Wenn sich der Laser nicht im Bereich des Überganges befindet, so sind die hierbei auftretenden zusätzlichen Signale in der Größenordnung der Signale der Plasmaemission. Allerdings ist die Form des Signals nicht identisch. Dies liegt daran, dass zugleich noch Effekte der thermischen Linse auftreten, d. h. der Brechungsindex des Plasmas ändert sich aufgrund der Erwärmung und das Plasma wirkt wie eine Linse. Es kann zu einer Fokussierung oder Defokussierung kommen.

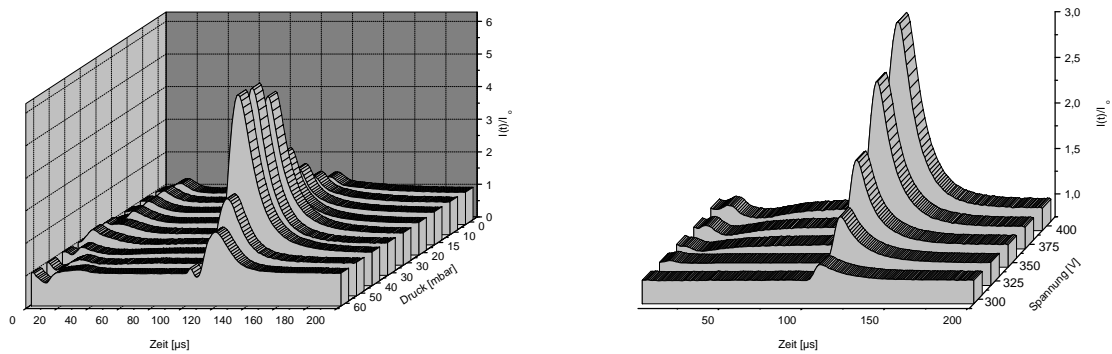
Mit einem Echelle-Spektrometer wurde überprüft, dass die in Laserrichtung emittierte Strahlung der Wellenlänge des Lasers entspricht.

## Druck, Spannung

Eine Untersuchung der Abhängigkeit des Signals von Druck (Spannung: 375 V) und angelegter Spannung (Druck: 20 mbar) ist in Abbildung 5.22 dargestellt.

Es zeigt sich, dass die Laserintensität mit ansteigendem Druck weiter anwächst, bis bei 50 mbar eine maximale Zunahme der Intensität um den Faktor sechs vorliegt. Steigt der Druck weiter, so nimmt das Signal wieder ab. Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass durch die Veränderung des Drucks sich gleichzeitig die Plasmaparameter ändern, wie in Abschnitt 5.4.2 beschrieben.

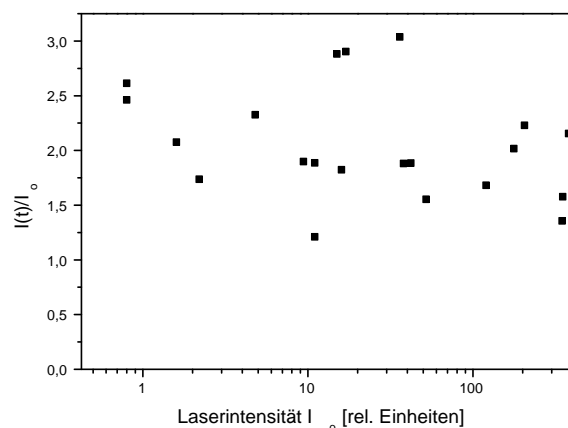
Mit der angelegten Entladungsspannung steigt das Signal stetig an.



**Abbildung 5.22:** Signale in Abhängigkeit vom Druck (Spannung: 375 V) und angelegter Spannung (Druck: 20 mbar)

### Laserleistung

Um zu überprüfen, dass kein nicht-linearer Effekt vorliegt, wurde weiterhin die Abhängigkeit des Intensitätsanstieg von der eingestrahlt Laserintensität untersucht. Hierzu wurden verschiedene Neutralfilter zwischen Entladung und Laserdiode benutzt. Abbildung 5.23 zeigt ein nahezu konstantes Verhalten. Die maximale Laserintensität betrug ohne Filter 6 mW.



**Abbildung 5.23:** Signale in Abhängigkeit der Laserleistung

Die Schwankungen können damit erklärt werden, dass mehrere Filter gleichzeitig benutzt wurden und sich jedesmal ein leichter Strahlversatz ergab.

### Fluoreszenz

Der Anstieg der am Detektor gemessenen Intensität ist vermutlich auf Fluoreszenz zurückzuführen. Das durch die Lasereinstrahlung bevölkerte  $2p_8$ -Niveau kann über 3 verschiedene Kanäle entvölkert werden. Neben dem Übergang der 801.699 nm-Linie auf das  $1s_5$ -Niveaus sind auch Übergänge zu den resonanten  $1s_4$  und  $1s_2$ -Niveaus möglich. Die Wellenlängen dieser Übergänge sind 842.6962 nm und 978.7185 nm. Die Oszillatorenstärke der erstgenannten Linie ist sogar stärker als die des 801 nm Übergangs, allerdings ist die Empfindlichkeit des Photomultipliers in diesem Wellenlängenbereich zu gering, um diese Anteile zu sehen.

Beobachtet man senkrecht zur Lasereinstrahlung die Entladung, so kann man neben der Plasmaemission auch einen zusätzlichen Signalanstieg beim Einschalten des Lasers beobachten. Diese Fluoreszenz ist sehr viel geringer als der Signalanstieg, den man in Laserrichtung messen kann. Allerdings muss man berücksichtigen, dass in dem einem Fall über den gesamten Entladungskanal von ca. 5 cm Länge Fluoreszenzphotonen gesammelt und auf den Detektor abgebildet werden, im anderen dagegen nur ein kleiner 1 mm langer Bereich. Dies erklärt den ungewöhnlich hohen Anstieg der Intensität am Detektor durch Fluoreszenz.

# Kapitel 6

## Anwendung in der Analytik

Der elementspezifische Nachweis in geringen Substanzmengen geschieht häufig durch Verdampfung und Atomisierung der Probe in einem Plasma mit anschließenden Absorptions- oder Emissionsmessungen. Bei Absorptionsmessungen wird die Nachweisgrenze dabei durch die Besetzungsdichte des unteren Niveaus und die Oszillatorenstärke des Übergangs begrenzt. Im Bereich der Halogene liegen die Absorptionsübergänge vom Grundzustand aus im fernen UV, das mit Laserdioden nicht erreichbar ist. Als Alternative bieten sich aber Absorptionsmessungen von den metastabilen Niveaus an, die eine hohe Besetzungsdichte insbesondere in Niederdruckplasmen aufweisen. Im folgenden wird die Leistungsfähigkeit der dielektrisch behinderten Entladung beim Einsatz als elementspezifischer Detektor in der Diodenlaser-Atomabsorptionsspektroskopie nachgewiesen.

### 6.1 Aufbau des Experiments

#### Aufbau

Der experimentelle Aufbau der analytischen Messungen ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Zwei kollineare Laserstrahlen der Laserdioden DL1 (Cl 837.824 nm, Hitachi HL 8325G) und DL2 (F 685.792 nm, Mitsubishi ML 1012R-01) werden mit einem Strahlteiler vereinigt und durch die Entladung geführt. Hinter der Entladung spaltet ein Gitter die beiden Strahlen wieder auf. Die Laserstrahlung wird dann einzeln mit je einer Photodiode detektiert. Um optische Sättigung der Übergänge zu verhindern werden die Laserleistungen vor der Entladungskammer mit Neutralfiltern auf ca. 0.65 W abgeschwächt. Vermindert durch Reflexionen an den Fenstern und Verlusten an den Wänden passiert 70 Prozent davon das Plasma. Der Einsatz des Gitters hat einen weiteren Vorteil. Er verringert den Anteil der Plasmaemission, die auf die Photodioden fällt.

Eine Modulation der Absorption erfolgt automatisch durch den Wechselspannungsbetrieb

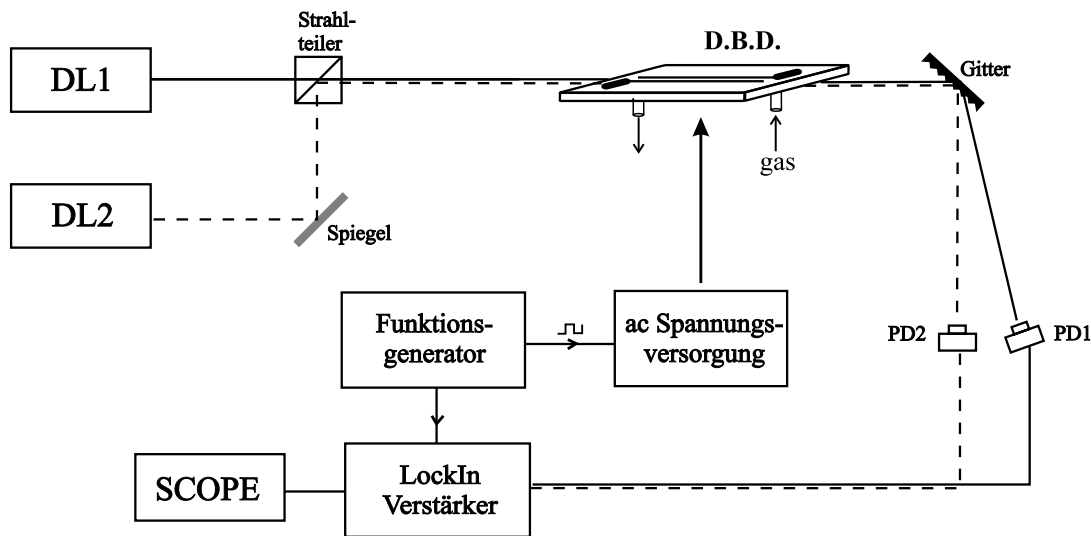


Abbildung 6.1: Experimenteller Aufbau für Chlor und Fluor Messungen

des Plasmas. Detektiert wird dabei auf der doppelten Frequenz der angelegten Hochspannung, da - wie gezeigt - das Plasma innerhalb einer Periode der angelegten Spannung zweimal an und aus geht. Mit einem Lock-In Verstärker (Stanford Research RS 830DS) wird phasensensitiv gemessen. Das verstärkte Signal wird dann entweder mit einem Speicheroszilloskop (Tektronix TDS 360) oder einem Computer aufgenommen. Die Zeitkonstante des Lock-In Verstärkers betrug bei allen Messungen 1 s.

### Gasmischungen

Als Plasmagas wurde Helium, Argon oder Neon benutzt und mit dem zu untersuchenden Analyt vermischt. Hierzu wurde eine Spritze von 1 ml eines FCKW-Gases in eine Flasche von 9,5 l Volumen injiziert und anschließend mit 6 bar Edelgas aufgefüllt. Es ergab sich damit eine Ausgangskonzentration von 17.5 ppm FCKW im Gas. Geringere Konzentrationen wurden durch eine Verdünnung der Ausgangsmischung erreicht, d. h. die Flasche wurde in der Regel auf drei bar evakuiert und dann wieder auf 6 bar aufgefüllt.

### Untersuchte Elemente

Drei Gase wurden auf Chlor und Fluor untersucht:  $CCl_2F_2$ ,  $CClF_3$  und  $CHClF_2$ . Die Kenndaten der Chlor und Fluor Übergänge sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Element	Übergang	$\lambda$ [nm]	$E_1$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tau$ [ $\mu\text{s}$ ]	$A_{21}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
Cl	$4s^4P_{5/2} - 4p^4D_{7/2}^o$	837.824	71958.36	83894.037	15	$3.42 \cdot 10^7$
F	$3s^4P_{5/2} - 3p^4D_{7/2}^o$	685.792	102405.71	116987.39	30	$4.66 \cdot 10^7$

Tabelle 6.1: Kenngrößen der untersuchten Übergänge in Chlor und Fluor [Kurucz et al., 1996]

Bei der Untersuchung des Fluor konnte beobachtet werden, dass Fluor zwar in Helium nachweisbar war, nicht jedoch in Argon. In Abbildung 6.2 sind die Niveaus und Übergänge eingezeichnet.

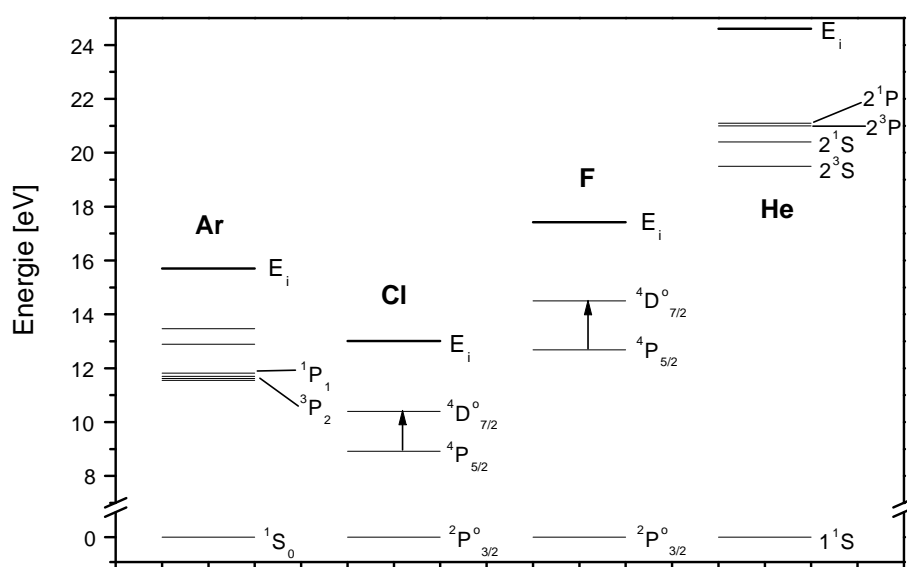


Abbildung 6.2: Relevante Energie-Niveaus in Argon, Chlor, Fluor und Helium

Das Metastabilen-Niveau von Chlor ( ${}^4P_{5/2}$ ) liegt sowohl unter dem ersten angeregten Zustand von Argon ( ${}^3P_2$ ), als auch von Helium ( $2^3S$ ), während sich im Falle des Fluor ( ${}^4P_{5/2}$ ) das Level zwischen dem ersten angeregten Zustand von Argon und Helium befindet. Dies führt dazu, dass sich das metastabile Niveau des Fluors durch Stoßtransfer mit Argon leicht entvölkert

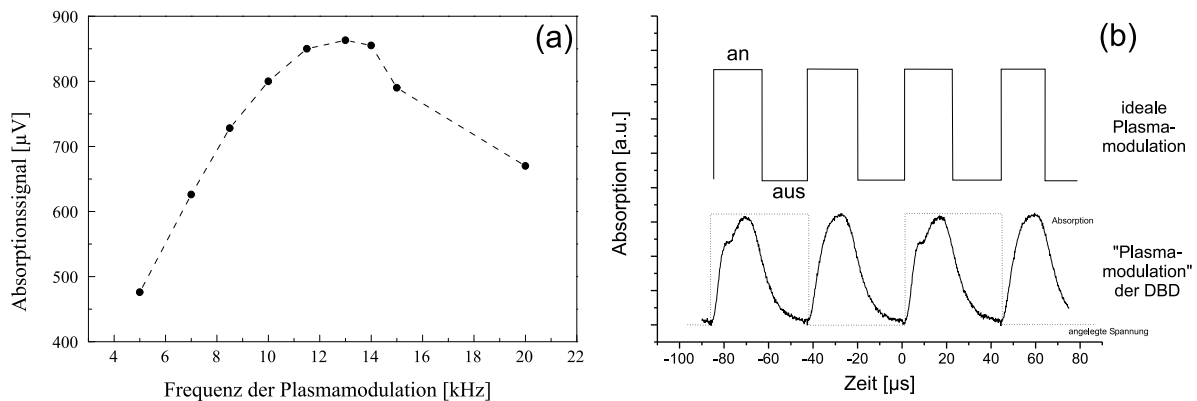


während dies in Helium nicht passieren kann, da die Helium-Niveaus deutlich über denen von Fluor liegen.

## 6.2 Signalverhalten bei verschiedenen Parametern

### Frequenz

Abbildung 6.3 (a) zeigt das mit dem Lock-In Verstärker aufgenommene Absorptionssignal in Abhängigkeit von der Frequenz der angelegten Spannung. Demnach beträgt die opti-



**Abbildung 6.3:** (a) Frequenzabhängigkeit des Chlorsignals, (b) Absorptionssignal bei 12,5 kHz

male Frequenz, mit dem das Plasma moduliert wird, 12 - 13 kHz. Sie wird im weiteren Verlauf der Arbeit benutzt. Das Signalverhalten in Abhängigkeit von der Frequenz hat in erster Linie detektionsspezifische Gründe. Da der Lock-In-Verstärker eine Halbwelle des Signals mit einer Halbwelle des Untergrunds vergleicht, sollten beide Halbwellen gleich lang sein. In Abbildung 6.3 (b) ist oben eine ideale Plasmamodulation dargestellt, die Perioden mit Absorption und ohne sollten gleich lang sein und maximale, bzw. minimale Absorptionen aufweisen. Im unteren Teil der Abbildung ist das aufgenommene Chlorsignal bei 12,5 kHz und schematisch die angelegte Spannung zu sehen. Während einer Periode der angelegten Spannung wird das Plasma zweimal gezündet, daher wird auf der doppelten Frequenz gemessen. Die Länge des Absorptionssignals hängt, wie in Abschnitt 5.4 gezeigt wurde, zum einen von der Lebensdauer des Zustandes und zum anderen vom Gasfluss ab. Die zweifache Signallänge ergibt die optimale Plasmafrequenz.

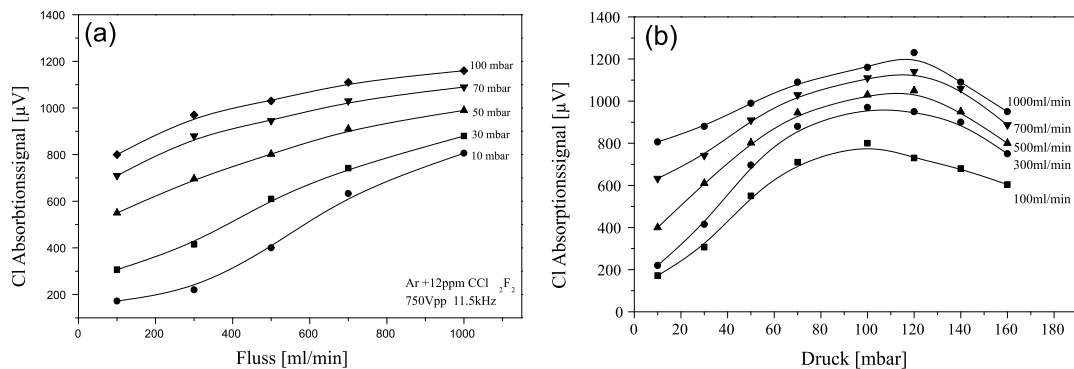
### Plasmagas: Argon, Helium

Der Lock-In-Verstärker misst die Summe aus spezifischer und unspezifischer Absorption. Im Fall von Argon betrug die nicht-spezifische Absorption 0,025 Prozent, während sie im Fall von Helium nicht messbar war. Im Prinzip könnte dieses Hintergrundsignal durch zusätzliche Wellenlängenmodulation unterdrückt werden, wobei dann auf der Summen- oder Differenzfrequenz detektiert werden würde [Zybin et al., 1995]. Bei dem hier verwendeten Plasma ergab sich aber keine Verbesserung des Signal-Rauschen-Verhältnisses durch Wellenlängenmodulation. Ein Grund hierfür ist das geringe Ausmaß des Plasmas, so dass Mehrfachreflexionen und Streuung des Laserlichts in der Entladungskammer nicht vermieden werden können.



### Gasfluss, Druck

Die hier benutzte dielektrisch behinderte Entladung läuft mit Gasflüssen zwischen 50 und 1000 ml/min und Drücken bis zu 150 mbar. Das Verhalten der mit dem Lock-In-Verstärker aufgenommenen Absorptionssignale in Abhängigkeit von Druck und Fluss ist in Abbildung 6.4 abgebildet. Hierzu wurde eine Mischung von 12 ppm  $CCl_2F_2$  in Argon verwendet. Das Chlorabsorptionssignal steigt mit dem Fluss stetig an, wobei die Signale



**Abbildung 6.4:** Chlorabsorptionssignal bei unterschiedlichen Drücken (a) und Flüssen (b)

umso größer sind, je höher der Druck ist (Abbildung 6.4 a). Bei einem Druck von 120 mbar wird das optimale Signal erreicht (Abbildung 6.4 b).

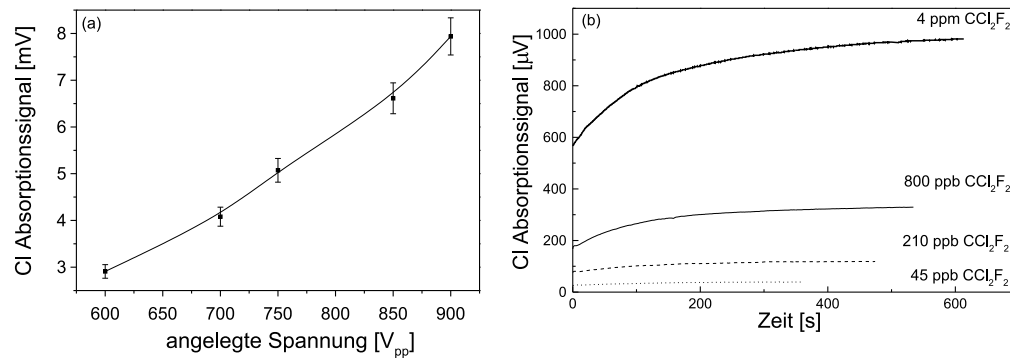
Der Anstieg des Signals mit dem Gasfluss ist wieder mit der Lebensdauer der metastabilen Zustände zu erklären. Mit höheren Flussraten ist das Quenching geringer und damit die Lebensdauer länger (s. Abschnitt 5.4.1). Bei einer bestimmten Frequenz der angelegten Spannung wird das Signal also mit dem Fluss ansteigen, bis die Lebensdauer genauso lang wird, wie die halbe Periode der Plasmafrequenz, danach ist eine Abnahme des Signals zu erwarten, ähnlich wie in Abbildung 6.3 dargestellt.

### Spannung, Zeit

Die Absorptionssignale steigen nahezu linear mit der Spannung an. Bei einer Spannungserhöhung von 600 auf 800 V<sub>pp</sub> verdoppelt sich die Signalthöhe (Abbildung 6.5 a).

Im weiteren Verlauf sind Spannungen von 750 V<sub>pp</sub> eingesetzt worden, da höhere Spannungen die Lebensdauer des Dielektrikums aufgrund von Sputtereffekten herabsetzen.

Bis zum Erreichen eines konstanten Signals mussten Zeiten von mehreren Minuten gewartet werden (Abbildung 6.5 b). Es vergeht vermutlich einige Zeit, bis sich ein konstanter Gasfluss in der Entladung eingestellt hat und das Plasma stabil brennt.



**Abbildung 6.5:** (a) Chlorabsorptionssignal bei unterschiedlichen Plasmaspannungen, (b) Zeitverhalten der Signale

### 6.3 Hyperfeinstruktur bei Fluor - Gastemperatur

Bei der Messung der Fluorlinie konnte die Hyperfeinstrukturaufspaltung der Linie beobachtet werden. Die Wellenlänge ( $\lambda = 685.792 \text{ nm}$ ) entspricht einem Übergang zwischen  $4P_{5/2}$  und  $4D_{7/2}^o$ . Jedes dieser Energieniveaus spaltet durch die Hyperfeinstrukturwechselwirkung zwischen Kernmoment ( $I = 1/2$ ) und Elektron auf in die Hyperfeinstrukturkomponenten

$$E_{HFS} = E_{n,l,j} + \frac{A}{2}[F(F+1) - j(j+1) - I(I+1)] \quad (6.2)$$

wobei  $F = j + I$  für Gesamtdrehimpuls,  $j$  für Elektronendrehimpuls und  $I$  für den Kernspin steht.  $A$  ist tabelliert in [Wiese et al., 1969] und beträgt 52 mK für den oberen und 86 mK für den unteren Zustand.

Auf diese Weise spaltet sich jeder Zustand in zwei auf (Abbildung 6.6 a). Mit der Auswahlregel  $\Delta F = 0, 1$  ergeben sich drei erlaubte Übergänge. Deren relativen Intensitäten können nach der Summenregel berechnet werden: Die Summe der Intensitäten aller Übergänge die auf einem Zustand endigen entsprechen dem statistischen Gewicht  $G = 2F + 1$  des HFS-Zustandes. Ebenso verhält es sich mit den Intensitäten, die von einem Zustand ausgehen.

Es ergeben sich Intensitäten von  $1/48 : 28/48 : 20/48$ . Diese Verhältnisse sind in das aufgenommene Spektrum in Abbildung 6.6 (b) eingetragen. (1) ist der Übergang  $F=3 \rightarrow F'=3$  mit der Wellenlänge  $\lambda=685.802 \text{ nm}$ , (2)  $F'=3 \rightarrow F=4$  mit  $\lambda=685.792 \text{ nm}$  und (3)  $F=2 \rightarrow F'=3$  mit  $\lambda=685.790 \text{ nm}$ .

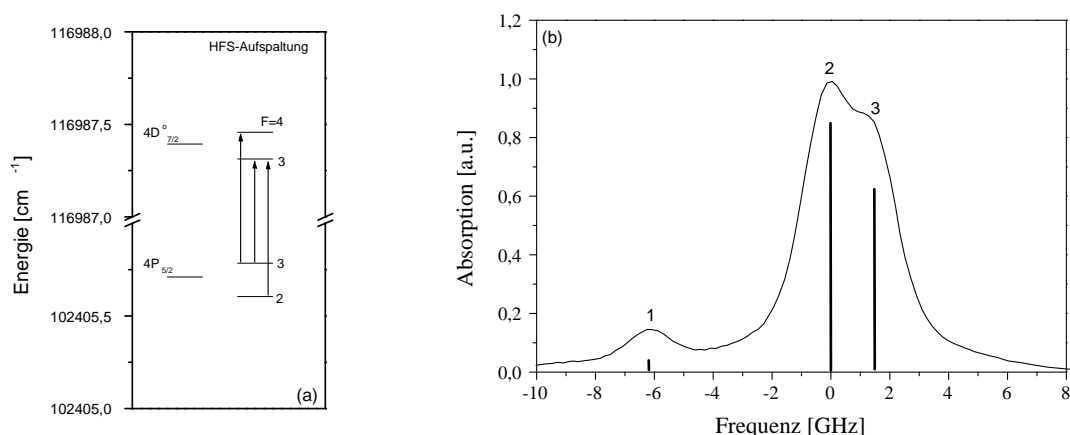


Abbildung 6.6: Hyperfeinstrukturaufspaltung im Fluor: (a) Energieniveaus, (b) Absorptionsprofil

Mit Hilfe dieser Linie wurde auch eine erste Abschätzung der Gastemperatur vorgenommen. Aus der Dopplerbreite der schwächsten Hyperfeinstruktur-Linie ( $2 \rightarrow 3$ ) ergibt sich nach Gleichung 5.9 eine Gastemperatur von  $600 \pm 50 \text{ K}$ . Für Chlor war die Berechnung der Gastemperatur nicht möglich, da die Isotopieverschiebung zwischen den beiden Chlorisotopen nicht bekannt ist.

## 6.4 Kalibration und Dissoziation der gasförmigen Proben

Eine Kalibrationsmessung für den Nachweis von  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  über die Absorptionsmessung von Chlor in Argon befindet sich in Abbildung 6.7, die Flussrate betrug dabei 500 ml/min und der Druck 50 mbar.

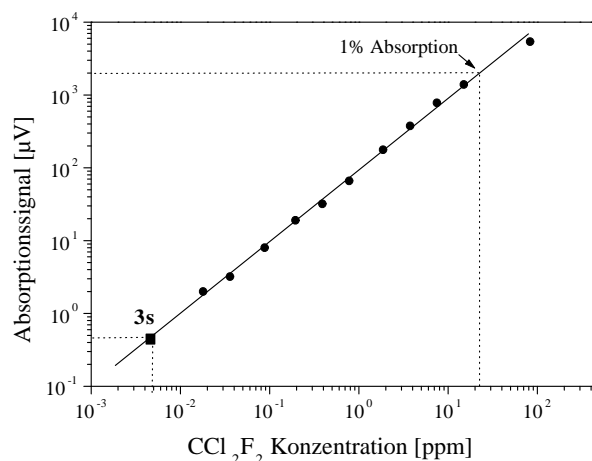
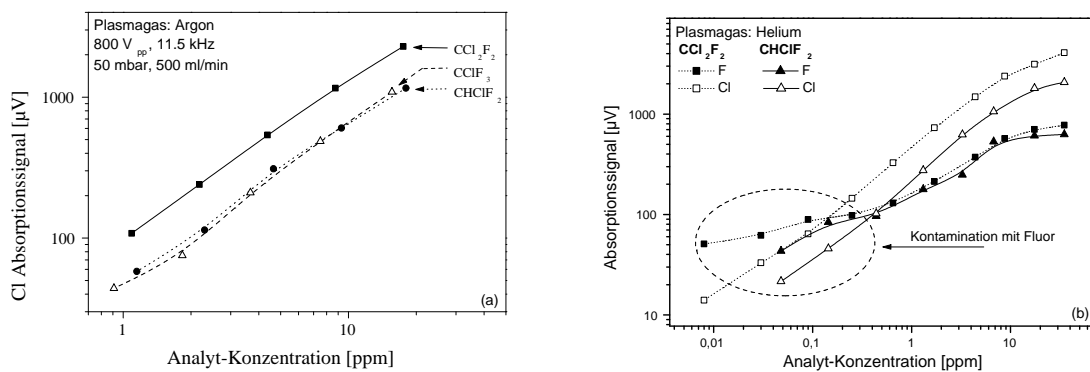


Abbildung 6.7: Kalibrationsmessung in Argon für Chlor,  $\lambda = 837.824 \text{ nm}$ , 500 ml/min, 50 mbar

Der dynamische Bereich der Kalibration ist über mehr als vier Größenordnungen linear. 1 Prozent Absorption wurde bei einer Gasmischung von 20 ppm  $CCl_2F_2$  gemessen. Die Nachweisgrenze bei  $3\sigma$  liegt bei 5 ppb.

Um herauszufinden, ob die FCKW-Moleküle im Plasma vollständig dissoziieren, wurden drei verschiedene Gase in Argon untersucht:  $CCl_2F_2$ ,  $CClF_3$  und  $CHClF_2$ . Die aufgenommenen Absorptionssignale für Chlor sind in Abbildung 6.8 (a) dargestellt. Die Messung erfolgte bei einem Druck von 50 mbar und 500 ml/min. Es ist zu sehen, dass das



**Abbildung 6.8:** Kalibrationsmessung: (a) Chlor in Argon für  $CCl_2F_2$ ,  $CClF_3$  und  $CHClF_2$  (b) Chlor und Fluor in Helium für  $CCl_2F_2$  und  $CHClF_2$

Chlorabsorptionssignal für  $CCl_2F_2$  über den gesamten Bereich doppelt so groß ist, wie für anderen Gase. Dies entspricht dem stöchiometrischen Verhältnis. Die Übereinstimmung kann als Anzeichen einer vollständigen Dissoziation der Gasmoleküle angesehen werden. Eine ähnliche Messung wurde in Helium für die beiden FCKW's ( $CCl_2F_2$  und  $CHClF_2$ ) durchgeführt, da, wie bereits erwähnt, Fluor nicht in Argon nachgewiesen werden kann. In Abbildung 6.8 (b) sind Fluor- und Chlor-Absorptionssignale für zwei verschiedene Gase gezeigt. Die Chlorsignale der beiden verschiedenen Gase weisen wieder ein Verhältnis von 1:2 auf, wie es die stöchiometrischen Verhältnisse erwarten lassen. Die Fluorsignale für beide FCKW's sind innerhalb der Messgenauigkeit gleich. Beide FCKW's enthalten jeweils zwei Fluor-Atome. Im unteren Bereich knickt die Kalibrationskurve ab. Dies liegt an einer Fluor-Kontamination des Plasmachips. Die Messungen erfolgten immer von höheren zu kleineren Konzentrationen, so dass sich Fluor an das Glas anlagerte. Aufgrund der hohen Reaktivität von Fluor musste die Entladungskammer eine Weile in reinem Helium oder Argon betrieben werden, um das Fluor wieder zu entfernen.

In Helium konnten so Nachweisgrenzen von 400 ppt für Chlor mit der Absorptionslinie

837 nm und 2 ppb für Fluor mit der Absorptionslinie 685 nm bestimmt werden.

### Absolute Dichte der gemessenen Chloratome

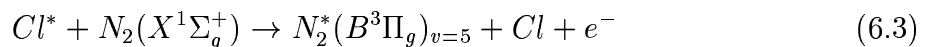
Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben ist, kann aus der Kenntnis der integralen Absorption einer Linie die absolute Dichte der angeregten Atome bestimmt werden. Mit den Daten aus Tabelle 6.1 ergibt sich eine Teilchendichte von  $1.5 \cdot 10^5/cm^3$  metastabilen Chloratomen bei der Nachweisgrenze  $3\sigma$  (5 ppb) in  $CCl_2F_2$ . Vergleicht man dies mit der Dichte aller Chloratome in Argon – unter der Annahme der vollständigen Dissoziation der Gasmoleküle bei 600 K – so erkennt man, dass 0.1 Prozent aller Chloratome im metastabilen Niveau vorliegen.

### Fehlerabschätzung

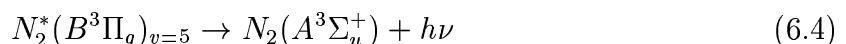
Die experimentellen Fehler der Bestimmung der Absorption liegen alle im Bereich der Punkte im Graphen und sind deshalb nicht eingezeichnet. Ein systematischer Fehler kann allerdings bei der Herstellung der Ausgangskonzentration und bei der anschließenden Verdünnung vorliegen. Dieser Fehler kann eine Abweichung bis zu 5 Prozent ergeben.

## 6.5 Messungen in Luft/Edelgas-Mischungen

Die Nachweisgrenzen einzelner Elemente sind in reinen Edelgasplasmen grundsätzlich besser, als solche in Luftmischungen, da die metastabilen Niveaus durch Stöße entvölkert werden können. In Mischungen finden z. B. löschende Stöße mit Stickstoff statt [Musa et al., 1999]:

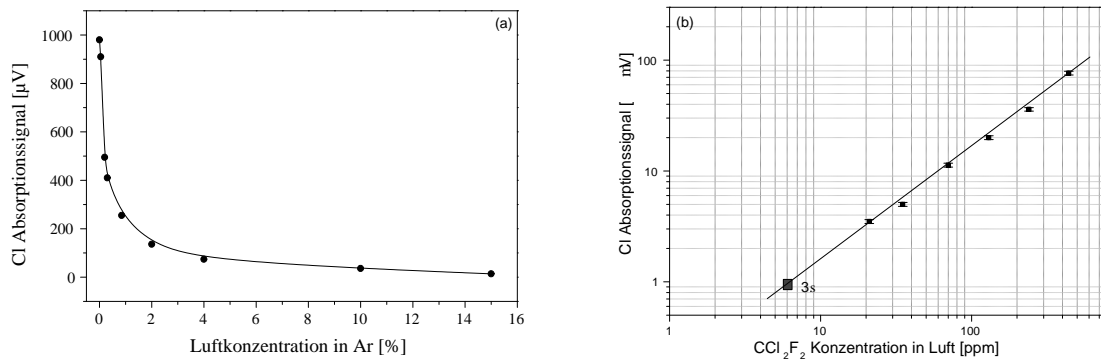


Anschließend zerfällt der angeregte Stickstoffzustand:



Für einen Einsatz in der Analytik ist es allerdings unerlässlich auch diese Bedingungen zu erproben da immer Verunreinigungen in den Proben vorliegen, die den Detektionsprozess stören und die metastabilen Atome quenchen. Zudem ist es einfacher einen Detektor zu bauen der mit einem Edelgasplasma betrieben wird und dem in bestimmten Abständen das zu untersuchende Gas ohne Vorbehandlung injiziert wird.

Abbildung 6.9 (a) zeigt die Abnahme des Chlor-Absorptionssignals für eine Mischung von 17 ppm  $CCl_2F_2$  in Argon bei Zugabe von Luft. Schon bei Zugabe von 4 Prozent Luft sinkt das Absorptionssignal um einen Faktor 10. Das Signal-Rauschen-Verhältnis liegt allerdings immer noch bei 200, so dass sich eine Nachweisgrenze von 3 ppm  $CCl_2F_2$  in Luft ergibt. Abbildung 6.9 zeigt rechts eine dazugehörige Kalibration in Argon bei Zugabe von 4 Prozent Luft.



**Abbildung 6.9:** (a) Abnahme des Absorptionssignal bei Zugabe von Luft, (b) Kalibration des Chlorgehaltes in einer Edelgas(Argon 96%) / Luft-Mischung(4%)

## 6.6 Vergleich der Nachweisgrenzen

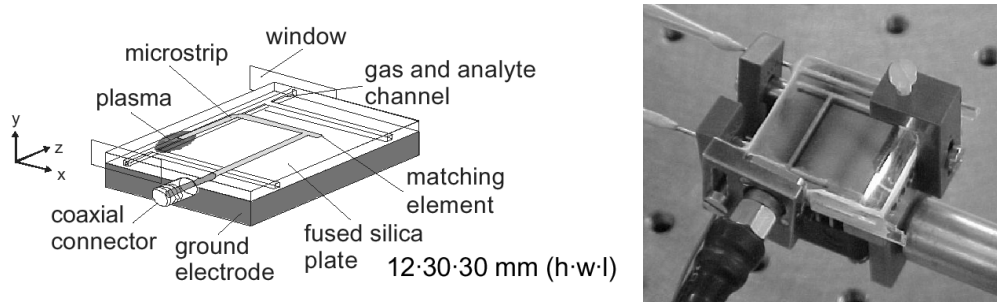
### herkömmliche Mikrowellen und Gleichstromentladungen

Vergleichbare Messungen zum Nachweis von Chlor wurden vor einigen Jahren am ISAS Dortmund und an der Universität Hohenheim durchgeführt ([Zybin et al., 1993], [Zybin et al., 1995]). Die Nachweisgrenze für Chlor in einer Helium-Gleichstromentladung betrug 0.6 ppb, die in einem mikrowelleninduzierten Plasma (MIP) 60 ppt. Beide Messungen wurden mit der Methode der Wellenlängenmodulation durchgeführt. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den hier vorgestellten. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Leistungsaufnahme in beiden Plasmen (MIP: bis zu 100 Watt) sehr viel höher als in der dielektrisch behinderten Entladung ( $\leq 0.1$  Watt) ist.

### Miniaturisierte Mikrowellenentladung

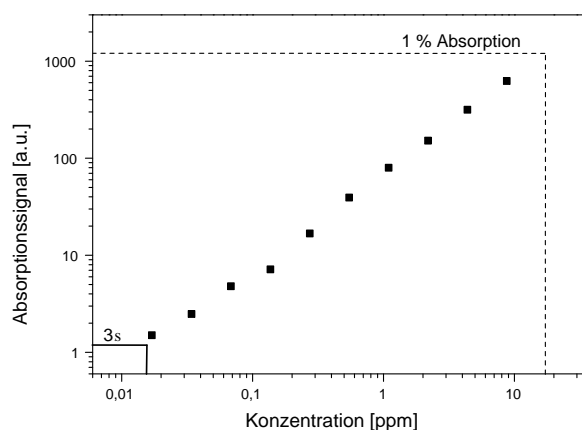
Im Rahmen des Hauptpraktikums wurden in Zusammenarbeit mit dem Fachbereich Chemie an der Universität Dortmund Untersuchungen an einer miniaturisierten Mikrowellenentladung durchgeführt [Engel et al., 2000]. Der Aufbau des MicroStripPlasmas (MSP)

ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Der Kanal für das Plasmagas hat einen Querschnitt von 1 x 1 mm. Die Mikrowellenstrahlung wird über ein koaxiales Verbindungsstück in den Wellenleiter eingekoppelt. Das Plasma arbeitet mit eingekoppelten Leistungen von 15 – 30 W in Helium und hat eine Länge von ca. 2 cm.



**Abbildung 6.10:** Aufbau des MicroStripPlasma - MSP aus: [Bilgiç et al., 2000]

Es wurden Diodenlaser-Absorptionsmessungen am Chlor (837.824 nm Linie) mit Hilfe der Modulation eines Heliumplasmas (12.5 kHz) bei einem Druck von 20 mbar durchgeführt (Abbildung 6.11). Es ergab sich eine Nachweisgrenze von 5 ppb. Diese Nachweisgrenze



**Abbildung 6.11:** Diodenlaserabsorptionsmessungen am Chlor (837.824 nm) für  $CCl_2F_2$  in einem miniaturisierten Mikrowellenplasma (MSP)

ist eine Größenordnung schlechter, als die Nachweisgrenze, die in der dielektrisch behinderten Entladung erreicht wurde, obwohl sich die Absorptionslänge nur um einen Faktor zwei unterscheidet. Das Problem des MSP war eine starke Aufheizung des Wellenleiters, obwohl der ganze Chip auf einem Kupferblock mit Ventilator installiert war. Um zu

vermeiden, dass sich der Wellenleiter von dem Glas löste oder durchbrannte, musste mit einer hohen Gasflussrate gearbeitet werden. Dies führt – neben dem Ventilator – zu einer weiteren Kühlung, allerdings auch zu einem großen Rauschen, so dass das Signal-Rausch-Verhältnis abnahm. Sollte diese Plasma weiter in der Analytik Einsatz finden, so muss ein besseres Kühlsystem entwickelt werden. Im Fall der dielektrisch behinderten Entladung ist dies nicht notwendig, da sich die Entladung während des Betriebs nicht aufheizt, die Gastemperatur beträgt im Durchschnitt 400 K.



# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde eine miniaturisierte dielektrisch behinderte Entladung, die bei niedrigem Druck für analytische Anwendungen betrieben wird, charakterisiert.

Mit Hilfe des gemessenen Entladungsstroms und der angelegten Spannung konnte die zur Zündung des Plasmas entscheidende Gasspannung berechnet werden. Der Strom folgt genau dem zeitlichen Verlauf dieser Gasspannung. Es wurde gezeigt, dass die Strompulse von äußeren Parametern wie Druck und Gasflussrate abhängen. Zugleich konnte die Leistungsaufnahme des Plasmas zu  $10^{-2}$  Watt abgeschätzt werden. Mit Hilfe der Diodenlaser-Atomabsorptionsspektroskopie wurde die Dichteverteilung der angeregten Atome mit einer räumlichen Auflösung von  $50 \mu\text{m}$  bestimmt. Diese hohe räumliche Auflösung war aufgrund der geringen Ausmaße des Plasmas ( $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 5 \text{ cm}$ ) notwendig. Die Dichte der angeregten Argonatome im untersten Resonanzzustand betrug bei den experimentellen Bedingungen (Druck: 20 mbar, Gasflussrate: 200 ml/min)  $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  Atome, im untersten metastabilen Niveau  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Die Verteilung der Atome in Abhängigkeit vom Druck und Gasfluss konnte zeitlich und räumlich gemessen werden. Die hierbei erreichte Ortsauflösung von  $50 \mu\text{m}$  wurde in dieser Form in der Plasmaspektroskopie noch nicht erreicht. Aus aufgenommenen Linienprofilen konnte die Gastemperatur und die Elektronendichte abgeschätzt werden. Die Gastemperatur erreicht während des Strompulses ein Maximum von  $550 \pm 50 \text{ K}$  und nimmt dann bis zum nächsten Entladungszyklus auf Zimmertemperatur  $300 \pm 50 \text{ K}$  ab. Es wurde gezeigt, dass ein Hauptanregungsmechanismus für die resonanten Atome im Elektronenstoß liegt. Die Elektronendichte beträgt dabei maximal  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , wobei eine genauere experimentelle Bestimmung aufgrund zu fehlerbehafteter Größen nicht möglich ist.

Die Leistungsfähigkeit des Plasmas für die Analyse von FCKW's wurde demonstriert. Die erreichten Nachweisgrenzen für Chlor und Fluor mittels Diodenlaserspektroskopie betragen 5 ppb (Cl) in Argon und 400 ppt (Cl), sowie 2 ppb (F) in Helium. Die abso-

lute Dichte der nachweisbaren Chloratome wurde dabei zu  $1.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$  bestimmt. Die gefundenen Nachweisgrenzen von Chlor und Fluor sind vergleichbar mit den Nachweisgrenzen, die mit Plasmen mit wesentlich höherer Leistungsaufnahme [Zybin et al., 1993], [Zybin et al., 1995] erzielt wurden. Trotz der geringen Leistungsaufnahme konnte jedoch eine vollständige Dissoziation der eingeleiteten Gase nachgewiesen werden.

Aufgrund der geringen Gastemperatur in der dielektrisch behinderten Entladung, braucht dieses Plasma keine externe Kühlung, wie es z. B. beim miniaturisierten Mikrowellenplasma der Fall war. Allerdings führt die niedrige Gastemperatur zu einer erhöhten Kontaminationsgefahr des Plasmachips, was insbesondere bei der Messung von Fluor beobachtet wurde. Bei einem weiteren Einsatz des Plasmas zur Untersuchung stark reaktiver Elemente muss hier Abhilfe, z. B. durch kurzfristige Aufheizung, geschaffen werden. Die im Verlauf der Arbeit benutzten dielektrisch behinderten Entladungen weisen eine lange Lebensdauer auf. Korrosionserscheinungen aufgrund von Sputtern sind durch die Verwendung eines Dielektrikums im Entladungsraum gering.

Die dielektrisch behinderte Entladung ist daher ein vielversprechender Ansatz für die Miniaturisierung in der Analytik, zumal die Lebensdauern dieser Entladung sehr lang sind. Für eine weitere Anwendung des Plasmas in der elementspezifischen Detektion muss allerdings auch der Detektor miniaturisiert werden.

In der analytischen Chemie werden routinemäßig „Plasmaemissionsdetektoren“ eingesetzt, allerdings wird dort zur Wellenlängenseparation der Plasmaemission in der Regel ein Monochromator eingesetzt, der die Bauweise wiederum begrenzt. Einen Ansatz zur Miniaturisierung des Plasmaemissionsdetektors findet sich in den Arbeiten von [Cammann and Müller, 1988] und [Rosenkranz et al., 1997]. Hier wird ein schmalbandiger Interferenzfilter in Verbindung mit einem Photomultiplier zur wellenlängenselektiven Messung der Plasmaemission benutzt. Durch Rotation des Interferenzfilters wird der Transmissionswinkel geändert und damit die Wellenlänge der maximalen Transmission zu kleineren Wellenlängen verlagert. Hierdurch besteht die Möglichkeit der Modulation des Signals und damit der phasensensitiven Messung mit höherer Nachweisgrenze. Emissionsmessungen haben gegenüber der Absorption den Vorteil, dass keine langen Absorptionsstrecken benötigt werden, das Plasma kann also noch weiter miniaturisiert werden. Ein derartiger miniaturisierter Detektor könnte gleich auf dem Plasmachip integriert werden. Ein weiterer Schritt wäre die Kopplung der dielektrisch behinderten Entladung mit einem Gaschromatographen, die inzwischen auch in miniaturisierter Form auf einem Chip vorliegen.

# Literaturverzeichnis

- [Bilgiç et al., 2000] Bilgiç, A., Engel, U., Voges, E., Broekart, J., Miclea, M., Kunze, K., Franzke, J., and Niemax, K. (2000). Recent developments on miniaturised microwave induced plasma sources - modeling and application. Poster zur 9. Winter Plasma Conference on Plasma Spectrochemistry in Florida (USA) 10.-15.01.2000.
- [Boeuf et al., 1997] Boeuf, J., Punset, C., Hirech, A., and Doyeux, H. (1997). Physics and modeling of plasma display panels. *J. Phys. IV France*, 7:C4-3-C4-14.
- [Braithwaite, 2000] Braithwaite, N. S. J. (2000). Introduction to gas discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 9:517-527.
- [Cammann and Müller, 1988] Cammann, K. and Müller, H. (1988). Reduzierter Kalibrationsaufwand in der Gas-Chromatographie durch Einsatz eines elementspezifischen Plasma-Emissions-Detektors. *Fresenius Z Anal. Chem.*, 331:336-341.
- [Camparo, 1985] Camparo, J. (1985). The diode laser in atomic physics. *Contemp. phys.*, 26(5):443-477.
- [Criscimagna and Pleshko, 1980] Criscimagna, T. and Pleshko, P. (1980). 'display devices' (ac plasma displays). *Topics in Applied Physics*, 40:91-150.
- [Eijkel et al., 1999] Eijkel, J. C. T., Stoeri, H., and Manz, A. (1999). A molecular emission detector on a chip employing a direct current microplasma. *Analytical Chemistry*, 71(14):2600-2606.
- [Eijkel et al., 2000] Eijkel, J. C. T., Stoeri, H., and Manz, A. (2000). A dc microplasma on a chip employed as an optical emission detector for gas chromatography. *Analytical Chemistry*, 72(11):2547-2552.
- [Eliasson and Kogelschatz, 1991] Eliasson, B. and Kogelschatz, U. (1991). Modelling and applications of silent discharge plasmas. *IEEE Transaction on Plasma Science*, 19(2):309-323.

- [Ellis and Twiddy, 1969] Ellis, E. and Twiddy, N. D. (1969). Time-resolved optical absorption measurements of excited-atom concentrations in the argon afterglow. *J. Phys. B (Atom. Molec. Phys.)*, 2(2):1366–1377.
- [Engel et al., 2000] Engel, U., Bilgiç, A., Haase, O., Voges, E., and Broekaert, J. (2000). A microwave-induced plasma based on microstrip technology and its use for the atomic emission spectrometric determination of mercury with the aid of the cold-vapour technique. *Anal. Chem.*, 72:193 – 197.
- [Filipović et al., 2000] Filipović, D. M., Marinković, B. P., Pejcev, V., and Vušković, L. (2000). Electron-impact excitation of argon: II. The lowest resonance  $4s[\frac{3}{2}]_1$  and metastable  $4s[\frac{3}{2}]_2$  and  $4s'[\frac{1}{2}]_o$  states. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 33:2081–2094.
- [Franzke et al., 1993] Franzke, J., Schnell, A., and Niemax, K. (1993). Spectroscopic properties of commercial laser diodes. *Spectrochimica Acta Rev.*, 15(5):379–395.
- [Gerova and Müller, 1997] Gerova, E. and Müller, S. (1997). Measurement of electron density in dielectric barrier discharges. XXIII ICPIG (Toulouse, France) 17-22 July 1997.
- [Griem, 1964] Griem, H. (1964). *Plasmaspectroscopy*. New York.
- [Holstein, 1947] Holstein, T. (1947). Imprisonment of Resonance Radiation in Gases. *Physical Review*, 72(12):1212–1233.
- [Holstein, 1951] Holstein, T. (1951). Imprisonment of Resonance Radiation in Gases II. *Physical Review*, 83(6):1159–1168.
- [Huddelstone and Leonard, 1965] Huddelstone, R. H. and Leonard, S. L. (1965). *Plasma Diagnostic Techniques*. Academic Press, New York, London.
- [Kogelschatz, 2000] Kogelschatz, U. (2000). Fundamentals and applications of dielectric-barrier discharges. HAKONE VII (Greifswald/Germany), contr. papers.
- [Kogelschatz et al., 1997] Kogelschatz, U., Eliasson, B., and Egli, W. (1997). Dielectric-barrier discharges - principle and applications. *ICPIG XXIII*.
- [Kurucz et al., 1996] Kurucz, R., Smith, P., Heise, C., and Esmond, J. (1996). Atomic Spectral Line Database from CD-Rom 23 of R.L. Kurucz. <http://cfa-www.harvard.edu/amdata/ampdata/kurucz23/sekur.html>.

- [Liger et al., 1997] Liger, V., Zybin, A., Kuritsyn, Y., and Niemax, K. (1997). Diode-laser atomic-absorption spectrometry by the double-beam-double-modulation technique. *Spectrochimica Acta Part B*, 52:1125–1138.
- [Massines et al., 1998] Massines, F., Rabehi, A., Decomps, P., Gadri, R. B., Ségur, P., and Mayoux, C. (1998). Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier. *Journal of Applied Physics*, 83(6):2950–2957.
- [Musa et al., 1999] Musa, G., Bratescu, M. A., Miclea, M., Osiac, M., Stoican, O., and Sakai, Y. (1999). Xe\*(1s4) population decrease in a barrier discharge due to air impurities. Proc. XIV-th International Symposium on Plasma Chemistry, ISPC, Prague, Czech Republic.
- [Niemax et al., 1993] Niemax, K., Groll, H., and Schnürer-Patschan, C. (1993). Element analysis by diode laser spectroscopy. *Spectrochimica Acta Rev*, 15(5):349–377.
- [Oda et al., 1999] Oda, A., Sakai, Y., Akashi, H., and Sugawara, H. (1999). One-dimensional modelling of low-frequency and high-pressure Xe barrier discharges for the design of excimer lamps. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32:2726–2736.
- [Punset, 1998] Punset, C. (1998). *Modelisation bidimensionnelle fluide d'un écran a plasma*. PhD thesis, Université Paul-Sabatier, Toulouse.
- [Punset et al., 1998] Punset, C., Boeuf, J.-P., and Pitchford, L. C. (1998). Two-dimensional simulation of an alternating current matrix plasma display cell: Cross-talk and other geometric effects. *Journal of Applied Physics*, 83(4):1884 – 1897.
- [Rayleigh, 1945] Rayleigh, J. W. (1945). *The theory of sound*, volume 2. Dover Publ., New York, 2. ed. rev. and enlarged edition.
- [Rosenkranz et al., 1997] Rosenkranz, B., Breer, C. B., Buscher, W., Bettmer, J., and Cammann, K. (1997). The plasma emission detector—a suitable detector for speciation and sum parameter analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, 12(9):993–996.
- [Siemens, 1857] Siemens, W. (1857). Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrahten. *Poggendorffs Ann. Phys. Chem*, 102:66 – 122.

- [Surmeian et al., 1997] Surmeian, A., Displasu, C., Collins, C., Musa, G., and Popescu, I. (1997). The determination of the gas temperature from shock waves occurring in the afterglow of pulsed discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 30:1341–1345.
- [Tachibana et al., 1982] Tachibana, K., Harima, H., and Urano, Y. (1982). Measurements of collisional broadening and the shift of argon spectral lines using tunable diode laser. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 15:3169–3178.
- [Tepper and Lindmayer, 2000] Tepper, J. and Lindmayer, M. (2000). Investigations on two different kinds of homogeneous barrier discharges at atmospheric pressure. HAKONE VII (Greifswald/Germany), contr. papers.
- [Trunec et al., 1998] Trunec, D., Brablec, A., and Stastny, F. (1998). Experimental study of atmospheric pressure glow discharge. *Contrib. Plasma Phys.*, 38(3):435–445.
- [Vadla et al., 2000] Vadla, C., Movre, M., Beuc, R., Franzke, J., Wizemann, H.-D., and Niemax, K. (2000). Optimization of lead metastable production in a low pressure argon discharge. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55:1759–1769.
- [Wiese et al., 1969] Wiese, W. L., Smith, M. W., and Miles, B. (1969). *Atomic Transition Probabilities, Vol. II*. U.S. National Bureau of Standards, Washington, D.C.
- [Windholz, 1980] Windholz, L. (1980). Stark effect of Ar I - Lines. *Physica Scripta*, 21:67–74.
- [Zybin et al., 1993] Zybin, A., Schnürer-Patschan, C., and Niemax, K. (1993). Measurement of  $C_2F_4Cl_2$ ,  $CCL_4$ ,  $CHF_3$  and  $O_2$  by wavelength modulation laser atomic absorption spectroscopy of excited Cl, F and O in a dc discharge applying semiconductor diode lasers. *Spectrochimica Acta*, 48B(14):1713–1718.
- [Zybin et al., 1995] Zybin, A., Schnürer-Patschan, C., and Niemax, K. (1995). Wavelength modulation diode laser atomic absorption spectrometry in modulated low-pressure helium plasmas for element-selective detection in gas chromatography. *Journal of Analytical atomic Spectrometry*, 10:563–567.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich direkt oder indirekt während meines Studiums und bei der Erstellung dieser Diplomarbeit unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. K. Niemax danke ich für die interessante Themenstellung und seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. D. Suter danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. M. Miclea für die angenehme Zusammenarbeit der letzten 18 Monate und die vielen Anregungen und Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Bei Herrn Privat-Dozent Dr. J. Franzke bedanke ich mich für sein stetes Interesse und die daraus resultierenden Anregungen vor allem im Endstadium der Arbeit.

Herrn Dr. C. Vadla und Frau Dr. V. Horvatic vom Institute of Physics (Zagreb, Kroatien) danke ich für die vielen Diskussionen während ihres jeweiligen Forschungsaufenthaltes am ISAS Dortmund.

Bei allen Mitgliedern der AG 313 des Instituts für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS) möchte ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die stetige Unterstützung bei der Durchführung der Diplomarbeit bedanken.