

# 405 – Massenspektrometrie in reaktiven Plasmen

## F-Praktikum – Plasmaphysik

---

Christoph Flötgen  
Tobias Krähling

09.07.2008  
Version: 1.1

### Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	2
2.	Plasma	2
2.1	Niederdruck-Plasmen	2
2.2	Leistungseinkopplung	3
2.3	Der CCP/ICP-Übergang	3
2.4	Der Aufbau des Plasmareaktors	4
3.	Massenspektrometrie	4
3.1	Grundprinzip	5
3.2	Differentielle Pumpstufe	6
3.3	Elektronenstoßionisation (EI)	6
3.4	Analysator	8
3.4.1	Quadrupol-Massenfilter (QMS)	8
3.4.2	Massenscan mit QMS	10
3.5	Ionendetektor	12
4.	Versuchsaufbau und -aufgaben	12
4.1	Aufgabe 1 – Modensprung in einer Argon-Entladung	12
4.2	Aufgabe 2 – Einführung in die Massenspektroskopie	13
4.2.1	Massenspektrum des Hintergrunds	13
4.2.2	Massenspektrum von Argon	14
4.2.3	Massenspektrum von Methan	14
4.3	Aufgabe 3 – Bestimmung des Mischungsverhältnisses einer unbekanntes Gasmischung	16
4.3.1	Versuchsdurchführung und -auswertung	18
4.4	Aufgabe 4 – Messung der Plasmazusammensetzung in Abhängigkeit von der Plasmaleistung	20
5.	Fazit	23
	Anhang	24
	Abbildungsverzeichnis	24
	Tabellenverzeichnis	25
	Literatur	25

## 1. Einleitung

Die Massenspektrometrie ist in der Plasmaphysik/-technik ein wichtiges Hilfsmittel, die in einem Plasma wirksamen Komponenten zu bestimmen. So ist es häufig der Fall, dass z. B. bei der Oberflächenbehandlung eines Wafers durchaus bekannt sein kann, welches Plasma (Mischverhältnis der beteiligten Gase, Druck, eingekoppelte Leistung) optimale Ergebnisse liefert, ohne eigentlich zu wissen, welche Radikale für die Wechselwirkung Plasma/Oberfläche genau verantwortlich sind. Hier liefert die Massenspektrometrie interessante Einsichten.

Ziel des heutigen Versuches ist es, zum einen die Hysterese eines reinen Ar-Plasmas zu beschreiben (CCP-, ICP-Mode), die Zusammensetzung einer unbekanntem Gasmischung zu bestimmen sowie die Plasmazusammensetzung in Abhängigkeit der eingekoppelten Leistung zu ermitteln (Ar/O<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Plasma).

## 2. Plasma

Der Begriff *Plasma* wurde von Irving Langmuir geprägt und beschreibt teilweise oder vollständig ionisierte Gase. Sie sind quasineutral und weisen kollektives Verhalten auf, was sie von normalen Gasen oder Ionenstrahlen abgrenzt. Im Allgemeinen gibt es 3 Größen, die ein Plasma charakterisieren:

- Die Debye-Länge  $\lambda_D$ :

$$\lambda_D = \left( \frac{\epsilon_0 k_B T}{n_0 e^2} \right)^{1/2} \quad (1)$$

ist die Grundgröße, die den Begriff *Quasineutralität* mathematisch beschreibt.  $\lambda_D$  ist die Grenzlänge, bei der gilt, daß die Anzahl negativ und positiv geladener Teilchen im zugehörigen Volumenelement gleich groß ist.

- Die Teilchenzahl  $N_D$ :  $N_D$  ist die Anzahl der Teilchen in einer Kugel mit dem Radius  $\lambda_D$ , der sogenannten *Debye-Kugel*. Für Plasmen muß gelten:

$$N_D \gg 1. \quad (2)$$

- Die Plasmafrequenz  $\omega_p$ :

$$\omega_p = \left( \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \right)^{1/2} \quad (3)$$

ist die Eigenfrequenz der Schwingung der Elektronen vor den als ruhend angenommenen Ionenhintergrund. Diese Näherung ist gültig, da Ionen weitaus massereicher sind. Das Produkt aus Plasmafrequenz  $\omega_p$  und Stoßzeit  $\tau$  ist in einem Plasma

$$\omega_p \tau \gg 1 \quad (4)$$

und die elektrostatische Wechselwirkung dominiert über die normale Gaskinetik. Somit unterscheidet sich ein Plasma grundlegend von normalen Gasen.

### 2.1 Niederdruck-Plasmen

Niederdruck-Plasmen werden oft auch als technische Plasmen bezeichnet und finden z. B. Anwendung in der Plasmasterilisation oder der Oberflächenbehandlung. Fusions-Plasmen hingegen sind heiße Plasmen mit hohem Druck.

Durch den kleinen Druck in technischen Plasmen finden nur verhältnismäßig wenig Elektronenstöße im Plasma statt, sodaß diese sehr gut beschleunigt werden können. Aufgrund der

Massenträgheit der Ionen können diese der vorgegebenen Richtung kaum folgen, sodaß sie sich mit sehr viel kleineren Geschwindigkeiten bewegen. Daher ist die Ionentemperatur in Niederdruck-Plasmen auch verhältnismäßig klein und liegt zwischen Raumtemperatur und einigen wenigen 100 °C.

## 2.2 Leistungseinkopplung

Im vorliegenden Versuchsaufbau wird elektromagnetische Leistung über eine planare Spule in das Plasma unter Hochfrequenz (13,56 MHz) eingekoppelt. Dabei wirkt das Plasma als Sekundärspule eines Transformators.

Dabei ist zu beachten, daß hochfrequente Leistung im Allgemeinen an jedem Bauteil einer Schaltung reflektiert werden kann. Es muß also eine *Leistungsanpassung* durchgeführt werden (siehe auch Abb. 1 und zur Vertiefung Detlefsen/Siart, 'Hochfrequenztechnik'), d. h. um Leistungsreflexion zu vermeiden, müssen die Impedanzen von Generator und Verbraucher übereinstimmen. Da dies in der Regel nicht gegeben ist, wird eine sogenannte *Matchbox* zwischengeschaltet. Diese besteht im Prinzip aus 2 regelbaren Kapazitäten, von denen eine parallel und die andere in Serie geschaltet ist. Damit lassen sich die Impedanzunterschiede zu 0 transformieren und die gesamte Generatorleistung in das Plasma einspeisen.

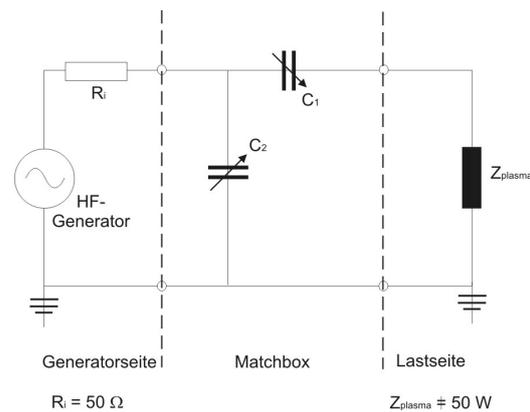


Abbildung 1: Ersatzschaltbild zur Erläuterung der Leistungseinkopplung

Im Versuch ist es daher nötig, bei jedem Zünden des Plasmas die eingekoppelte Leistung zu prüfen und gegebenenfalls zu 'matchen', also die Kondensatoren einzuregulieren. Dies geschieht – wie nahezu alle Einstellungen am Plasma – über ein 'LabView'-VI am Kontrollrechner.

## 2.3 Der CCP/ICP-Übergang

Prinzipiell gibt es 2 Arten ein Plasma zu betreiben: als *capacitively coupled plasma* (CCP) und *inductively coupled plasma* (ICP). Das CCP befindet sich zwischen den Platten eines Kondensators, das ICP ist, wie weiter oben bereits erwähnt, die Sekundärspule eines Transformators. Jedoch kann auch ein ICP im CCP-Mode (oder auch E-Mode; E bezeichnet die wirksame Art des Feldes – E-Mode heißt also, daß das elektrische Feld dominiert, analog dominiert im H-Mode der magnetische Anteil) betrieben werden. Ist nämlich die eingekoppelte Leistung klein genug, dominiert der elektrische Feldanteil im Plasma, sodaß die Elektronen eher den E-Feldlinien folgen, statt denen des Magnetfeldes, was in der Folge denselben Effekt wie eine kapazitive Einkopplung hat.

Wichtig ist das Verhältnis von absorbierter Leistung und Verlustleistung. Trägt man die Elektronendichte gegen die Leistung auf, erkennt man für absorbierte Leistung und Verlustleistung zwei unterschiedliche Verläufe wie in Abb. 2 links dargestellt: die Verlustleistung verhält sich direkt proportional zur Elektronendichte:

$$P_V \propto n_g N v_{\text{Ion}} \epsilon_{\text{Ion}}. \quad (5)$$

Für die absorbierte Leistung hingegen gilt:

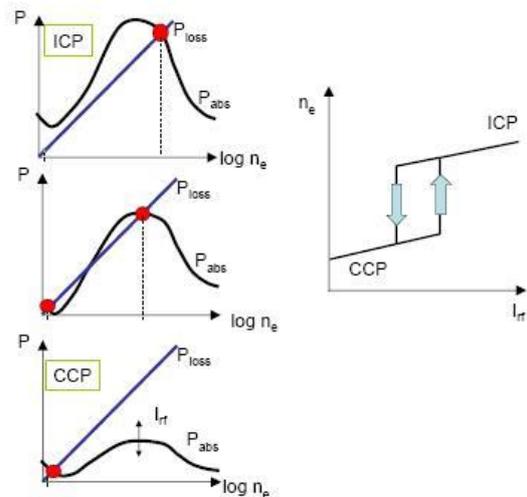
$$P_{\text{Abs}} \propto I_{\text{rf}}^2 n^{-1/2}. \quad (6)$$

Dabei bedeuten:

- $I_{rf}$ : hochfrequenter (rf = radio frequency) Spulenstrom
- $n$ : Elektronendichte
- $n_g$ : Neutralgasdichte
- $\nu_{Ion}$ : Stoßfrequenz der Ionisationsvorgänge
- $\epsilon_{Ion}$ : Ionisationsenergie

Mit einer Erhöhung des Spulenstroms wird die Kurve der absorbierten Leistung entlang der positiven y-Achse verschoben, sodaß sich eine unterschiedliche Anzahl an Schnittpunkten mit der Geraden der Verlustleistung ergeben. Der untere Schnittpunkt ist dem CCP-Mode zugeordnet, der obere dem ICP-Mode.

Erhöht man nun den Spulenstrom, beginnend im reinen CCP-Mode (Abb. 2 links unten), ergeben sich 2 Schnittpunkte zwischen den Leistungskurven. Die Plasma-Entladung jedoch verbleibt im CCP-Mode (Abb. 2 links mitte), solange bis der Spulenstrom derart erhöht wurde, dass sich die Kurven für Verlustleistung und absorbierte Leistung nur noch im oberen Arbeitspunkt schneiden. Die Entladung wechselt nun in den ICP-Mode. Wird der Spulenstrom in analoger Weise herabgesetzt, ergibt sich ein ähnliches Bild: Das Plasma verbleibt zunächst im ICP-Mode bis lediglich der untere Arbeitspunkt erreicht ist, um dann in den CCP-Mode umzuspringen. Trägt man nun den Verlauf der Elektronendichte gegen den Strom  $I_{rf}$  auf, wie in Abb. 2 rechts, erkennt man eine charakteristische Hysterese-Kurve.



**Abbildung 2:** Zur Erläuterung der Hysterese (Entnommen aus [Käu07])

## 2.4 Der Aufbau des Plasmareaktors

Der im Versuch verwendete Reaktor ist einer der vier vorhandenen 'BIODECON'-Reaktoren (siehe Abb. 3). Die Steuerung der Plasma-Parameter erfolgt über ein 'LabView'-VI, mit dessen Hilfe sich Druck, Leistung und Gasflüsse kontrollieren lassen. Auch die Kondensatoren der Matchbox (Abb. 1) lassen sich über dieses VI regeln.

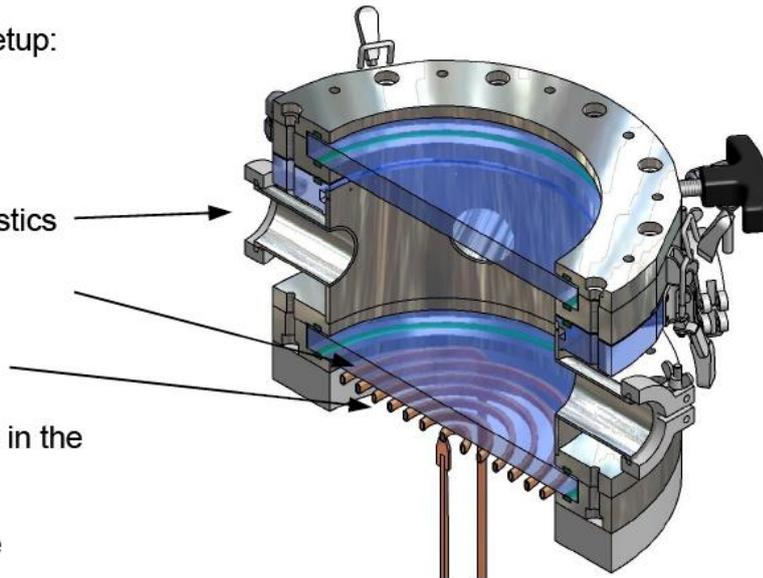
Zur groben Kontrolle (Prüfung auf Verunreinigungen, etc.) der verschiedenen Entladungen ist zudem ein optisches Emissions-Spektrometer angebracht.

## 3. Massenspektrometrie

Die Begründung des Arbeitsbereiches Massenspektrometrie geht auf die Arbeiten von J.J. THOMSON aus dem Jahre 1910 zurück, in der THOMSON zeigte, daß das Edelgas Neon aus zwei Isotopen  $^{20}\text{Ne}$  und  $^{22}\text{Ne}$  besteht – F.W. ASTON fand einige Jahre später zusätzlich das Isotop  $^{21}\text{Ne}$ . In den ersten Jahren wurde insbesondere mit den beiden Gerätetypen, Massenspektrometer nach DEMPSTER und Massenspektrograph nach ASTON (der auch den Begriff „Massenspektrum“ 1920 eingeführt hat), die Isotopenverteilung der einzelnen Elemente untersucht. Bis 1933 konnten bereits 183 Isotope in 66 Elementen, bis 1948 283 Isotope in 83 natürlich vorkommenden Elementen identifiziert werden [Kie68].

BioDecon plasma setup:

- h1=13 cm
- d1=20 cm
- flanges for diagnostics
- quartz glass plate
- copper coil
- position of sample in the center at h=3 cm
- 13.56 MHz-source
- turbo pump system



**Abbildung 3:** Schematische Skizze des verwendeten 'BIODECON'-Reaktors  
(Entnommen aus dem Seminarvortrag 'Sterilization of biological systems using plasmas' von Helmut Halfmann)

Die Anwendungsbereiche der Massenspektrometrie sind vielfältig. Sie wird u. a. zur Bestimmung der Isotopenhäufigkeit, Isotopentrennung, Altersbestimmung, Untersuchung von Kernumwandlungen, zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen und Reaktionskinetik sowie zur Aufklärung der Molekülstruktur eingesetzt. Als qualitativer und quantitativer Detektor, insbesondere bei Kopplung mit Plasma-Reaktoren oder Gaschromatographen, wird ein Massenspektrometer häufig eingesetzt. Ein Nachteil der Massenspektrometrie ist – im Gegensatz zur IR- oder NMR-Spektroskopie – die nicht-zerstörungsfreie Methode; der Analyt wird bei der Analyse verbraucht.

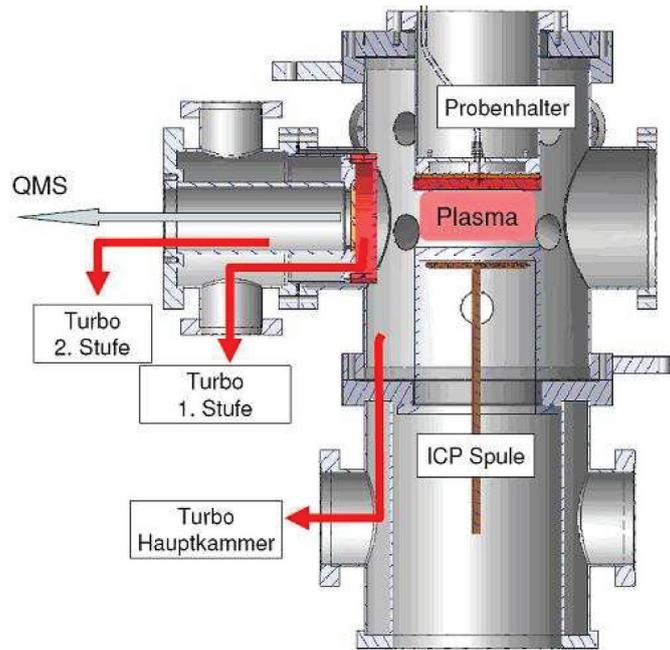
### 3.1 Grundprinzip

Grundprinzip eines jeden Massenspektrometers ist die Identifizierung des Masse-zu-Ladungsverhältnisses von Analyt-Ionen – diese Auftrennung erfolgt durch unterschiedliche Bewegungsgleichungen der Ionen im Analysator, das genaue Prinzip hängt von der Art des verwendeten Massenspektrometers ab. Hierzu muß das Analyt in einen gasförmigen Zustand überführt (falls es nicht bereits in diesem Zustand vorliegt) und anschließend ionisiert werden. Die Komponenten eines Massenspektrometers sind:

1. Einlaßsystem/Probeneinführung
2. Ionenquelle
3. Analysator
4. Detektionssystem

Die in der Ionenquelle gebildeten Ionen sollten idealerweise ohne Stöße bis zum Detektionssystem gelangen, um Störungen, Verluste, Hintergrundsignale usw. zu vermeiden. Daher werden alle Massenspektrometer unter Vakuum betrieben, so daß die mittlere freie Weglänge  $\ell$ , die in der kinetischen Gastheorie definiert ist über

$$\ell = \frac{k_B T}{\sqrt{2} p \sigma} \quad (7)$$



**Abbildung 4:** Typischer Aufbau eines Quadrupols in einer differentiellen Pumpstufe in einem ICP (Versuchsaufbau) [CBK05, S. 11]

mit der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ , der Temperatur  $T$ , dem Druck  $p$  und dem Stoßquerschnitt  $\sigma$ , größer als die Abmessungen des Analysatorsystems ist. Je nach eingesetzten Massenspektrometer variiert die benötigte mittlere freie Weglänge, sollte aber üblicherweise 1 m betragen – daraus folgt ein benötigtes Vakuum von 6,6 mPa [Hof03].

In der Plasmatechnik wird typischerweise als Einführungssystem eine *differentielle Druckstufe* verwendet, für die Ionisation die *Elektronenstoßionisation* und als Analysator ein Quadrupol-Massenspektrometer mit anschließendem Detektionssystem (siehe Abb. 4). Diese Komponenten werden im folgenden beschrieben.

### 3.2 Differentielle Pumpstufe

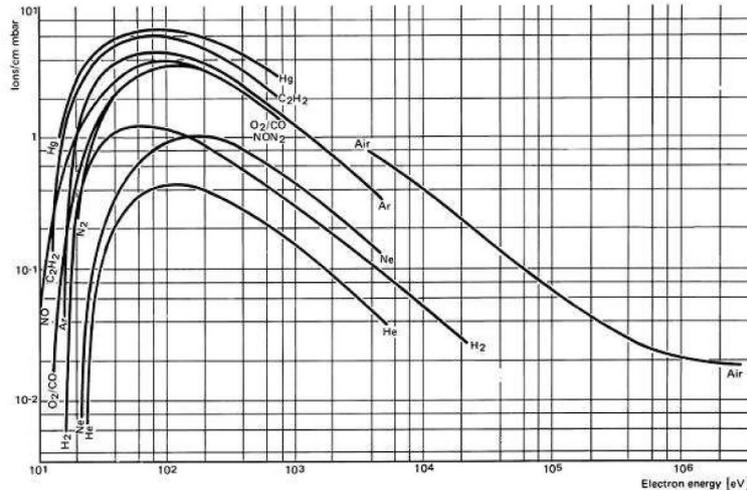
Um die notwendige mittlere freie Weglänge der Teilchen zu erhalten und Beiträge zum Hintergrundsignal durch Dissoziation von Ionen/Radikalen an den heißen Filamenten zu minimieren, sollte der Druck innerhalb des Massenspektrometers wenige mPa betragen, der Arbeitsbereich des verwendeten Detektors liegt unterhalb 0,1 mPa. Da Plasmen in der Regel bei höheren Drücken betrieben werden, ist eine Vakuum-Trennung zwischen Plasma und Massenspektrometer notwendig. Durch eine Extraktionsöffnung werden Teilchen vom Plasma in das evakuierte Massenspektrometer überführt. Dabei steigt zwar mit größerer Extraktionsöffnung die Anzahl der übertragenen Teilchen und damit die Intensität, das Vakuum würde durch die große Öffnung jedoch verschlechtert. Eine Kaskadierung von zwei oder drei Pumpstufen kann hier eine Verbesserung bringen, wobei die Extraktionsöffnungen aller Pumpstufen auf einer Geraden, zusammen mit dem Ionisator, liegen. Eine größere Anzahl an kaskadierten Pumpstufen verbessert das Vakuum, das Signal reduziert sich jedoch aufgrund des größeren Abstandes zwischen Plasma und Analysator.

### 3.3 Elektronenstoßionisation (EI)

Bei der Elektronenstoßionisation werden an einem heißen Filament mittels Glühemission freie Elektronen erzeugt und durch eine Potentialdifferenz beschleunigt. Sind Elektronenstrahl und

Analytenstrahl senkrecht zueinander angeordnet, so wird von einem *Crossbeam-Ionizer* gesprochen, der in dem vorliegenden Aufbau zum Einsatz kommt. Die Ionisation erfolgt bei der Kollision von Elektronen und Analyt, dabei ist die Anzahl der pro Sekunde erzeugten Ionen  $n_{ions}$  proportional zur Dichte des Analytenstrahls  $n_{neut}$ , dem Elektronenstrom  $I_e$  und dem Ionisationsquerschnitt  $\sigma_{ion}(E_{el})$ , der sowohl vom Analyten, wie auch von der Elektronenenergie abhängt (siehe Abb. 5).

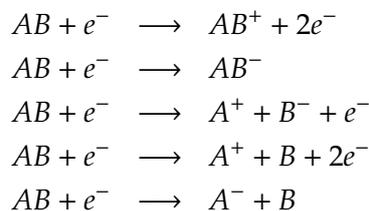
$$\text{MS - Signal} \sim \frac{dn_{ions}}{dt} \sim n_{neut} \cdot I_e \cdot \sigma_{ion}(E_{el}) \quad (8)$$



**Abbildung 5:** Ionisationsquerschnitt verschiedener Gase

Unterhalb der Ionisationsenergie ist  $\sigma_{ion}(E_{el}) = 0$ , bei Atomen liegt diese größtenteils zwischen 5 – 25 eV, für organische Verbindungen zwischen 8 – 13 eV. Für höhere Elektronenenergien steigt die  $\sigma$ -Kurve an und erreicht bei etwa 50 – 100 eV ihr Maximum und fällt anschließend wieder ab. Bei Elektronenenergien überhalb der Ionisationsenergie können die Analyten neben der einfachen Ionisation auch zertrümmert werden (Auflösung von kovalenten Bindungen), es entstehen Bruchstücke oder Fragmentionen.

Insgesamt können folgende Ionen bzw. Teilchen bei der EI entstehen:



Desweiteren können Mehrfachionisationen vorkommen, wenn bereits ionisierte Analytteile mit Elektronen kollidieren, Fragmentionen dissoziativ reagieren oder instabile Fragmente weiter fragmentieren.

Die Fragmentierungsmuster mit der Signalverteilung bei gegebener Elektronenenergie sind für die einzelnen Spezies charakteristisch und liefern wichtige Ansatzpunkte für die Identifizierung oder die Strukturaufklärung. In der Massenspektroskopie wird häufig mit einer Elektronenenergie von 70 eV gearbeitet, da der Ionisationswirkungsquerschnitt in diesem Bereich ein Maximum durchläuft (und somit auch das Signal) – durch die Standardisierung auf 70 eV ist es möglich, Massenspektren zu vergleichen und Spektrenbibliotheken aufzubauen. Neben dem Vergleich der erhaltenen Massenspektren mit Bibliotheken (z. B. NIST, Wiley) ist

auch eine Interpretation der Massenspektren und Fragmentierungswege zur Substanzidentifizierung möglich (z. B. mit Hilfe der Monographie von McLafferty). Anhaltspunkte kann auch die Isotopenverteilung, insbesondere  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ ,  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$  und  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ , liefern, die auch mit Instrumenten niedriger Auflösung durchgeführt werden können.

Eine Verwendung einer geringeren Elektronenenergie im Bereich der Ionisationsenergie wird zur Detektion von reaktiven Radikalteilchen (Schwellenwert-Spektroskopie) oder in Ergänzung zur EI(70 eV) zur Bestimmung des Molekülions verwendet, wenn das Moleküliion bei der EI(70 eV) durch vollständige Fragmentierung nicht sichtbar ist.

### 3.4 Analysator

Die räumliche oder zeitliche Trennung der ionisierten Analyten nach dem  $m/z$ -Verhältnis<sup>1</sup> erfolgt im Analysator des Massenspektrometers. Die sich schnell bewegenden Analyten aus der Ionenquelle bewegen sich in oder durch den Analysator durch und werden dort aufgetrennt und dem Detektor zugeführt. Die Trenntechnik des Analysator kann dabei in zwei Gruppen eingeteilt werden, wesentliches Merkmal hierfür ist die Zeitabhängigkeit des Trennfeldes. Zu den statischen Trennsystemen zählen beispielsweise das Sektorfeld-MS oder Doppelfokussierendes-Sektorfeld-MS, zu den dynamischen die Flugzeit-Spektrometer (TOF) oder die Bahnstabilitäts-Spektrometer, zu denen auch der Quadrupol-Massenfilter und die Ionenfalle (Ion Trap) gehören. Im vorliegenden Versuchsaufbau wurde ein Quadrupol-Massenfilter (QMS) verwendet, dessen Funktionsweise im folgenden Abschnitt näher erläutert wird.

#### 3.4.1 Quadrupol-Massenfilter (QMS)

Entwickelt wurde dieser Massenfilter in den 50er Jahren durch WOLFGANG PAUL, für seine Arbeiten zu elektromagnetischen Käfigen für geladene und neutrale Teilchen erhielt PAUL 1989 den Physik-Nobelpreis (siehe [Pau93, Pau90]). Befinden sich Teilchen in einem parabolischen Potential [Gl. (9)], so können diese Teilchen an einer Achse oder einem Punkt elastisch gebunden werden. Bei einem Multipol ist allgemein das Potential über Gl. (10) gegeben (mit der Polanzahl  $m$ ).

$$\Phi \sim (\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2) \quad (9) \quad \Phi \sim r^{m/2} \cos\left(\frac{m}{2}\varphi\right) \quad (10)$$

Das Potential in einem elektrischen Quadrupolfeld ist quadratisch, Gl. (11) zeigt dies für kartesische Koordinaten. Mit der Laplace-Gleichung  $\Delta\Phi = 0$  folgt  $\alpha + \beta + \gamma = 0$ . Für einen zweidimensionalen Quadrupol (in der  $x$ - $z$ -Ebene) ist diese Bedingung mit  $\alpha = -\gamma = 1$ ,  $\beta = 0$  zu erfüllen und für das Potential erhält man Gl. (12).

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{2r_0^2} (\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2) \quad (11) \quad \Phi = \frac{\Phi_0}{2r_0^2} (x^2 - z^2) \quad (12)$$

Implementieren läßt sich dies über vier hyperbolisch geformte Elektroden, die sich linear in  $y$ -Richtung ausdehnen (in der Praxis wird aus technischen Gründen aber mit exakt rundgeschliffenen Stäben als Feldelektroden gearbeitet [Hab68, S. 104]), wobei auf den Elektroden jeweils ein Potential  $\pm\Phi_0/2$  anliegt. Bewegen sich Ionen bei konstantem Potential in  $y$ -Richtung, so führen diese in  $x$ - $z$ -Richtung eine harmonische Schwingung aus, die Amplitude in der  $z$ -Richtung wird jedoch durch das umgekehrte Vorzeichen des  $E$ -Feldes, siehe Gl. (13), exponentiell ansteigen – die Ionen werden defokussiert und bei genügend großer Amplitude

<sup>1</sup>Massenspektrometer bestimmen nur das Verhältnis von Masse zur Ladung ( $m/e$ ), bei der Verwendung der atomaren Masseneinheit für  $m$  ( $1u = 1,66 \cdot 10^{-27}$  kg) und der Elementarladung  $e$  ( $1e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C), soll, nach einer IUPAC-Empfehlung, das Masse-zu-Ladungsverhältnis durch das Symbol  $m/z$  ausgedrückt werden, wobei zwischen  $m/z$  und dem Zahlenwert kein Gleichheitszeichen gesetzt wird [Bud92, S. 5]

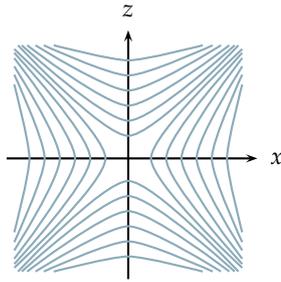


Abbildung 6: Äquipotentiallinien

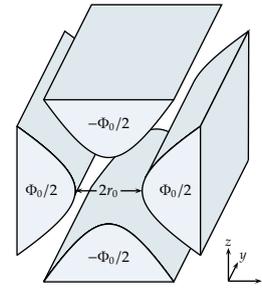


Abbildung 7: Elektrodenanordnung

gehen sie durch den Aufprall mit den Elektroden verloren.

$$\mathbf{E} = -\frac{\Phi_0}{r_0^2} x \mathbf{e}_x + \frac{\Phi_0}{r_0^2} z \mathbf{e}_z \tag{13}$$

Wird statt einem konstanten Potential ein sich periodisch zeitlich-veränderliches Potential in der Form

$$\Phi_0 = U + V \cos \omega t \tag{14}$$

mit einer Gleichspannung  $U$  und einer Wechselspannung  $V$  mit Frequenz  $\omega$  angelegt, so erfolgt eine zeitlich veränderliche Fokussierung und Defokussierung in beide Richtungen. Die Bewegungsgleichungen hierfür sind dann gegeben über:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{e}{mr_0^2} (U + V \cos \omega t) x = 0 \tag{15a}$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} - \frac{e}{mr_0^2} (U + V \cos \omega t) z = 0 \tag{15b}$$

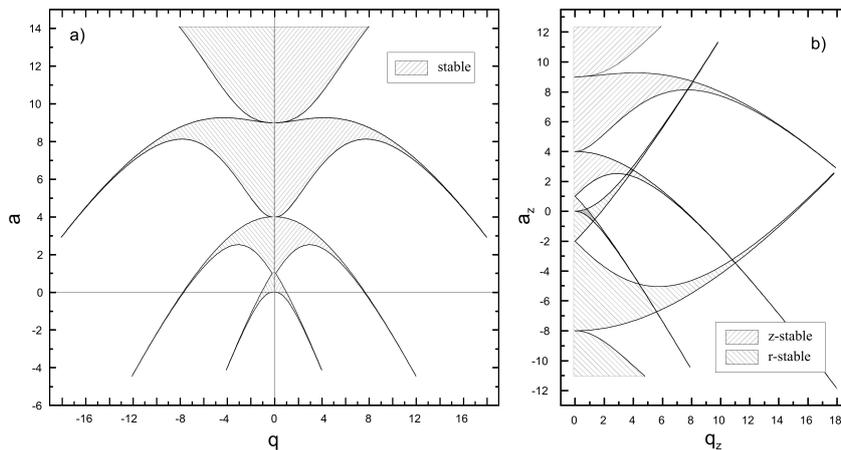


Abbildung 8: (a) Bereiche stabiler Lösungen der Mathieu'schen Differentialgleichung. (b) Bereiche stabiler Lösungen für die axiale und radiale Bewegung der Ionen in der Paulfalle. (aus [Bla08, S. 67])

Durch das periodische, inhomogene Feld des Quadrupols bleibt eine Kraft in Richtung des abnehmenden Feldes (Feldmittelpunkt) übrig. Hierdurch ist bei geeigneten Bedingungen die Möglichkeit für die Ionen gegeben, ohne Zusammenstoß mit den Elektroden den Quadrupol zu durchqueren. Dieses Verhalten ist von den Mathieu-Differentialgleichungen bekannt

(Gl. (16) mit dimensionslosen Parametern), durch Vergleich erhält man Gl. (17).

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + (a_x + 2q_x \cos 2\tau)x = 0 \quad ; \quad \frac{d^2z}{d\tau^2} - (a_z + 2q_z \cos 2\tau)z = 0 \quad (16)$$

$$a \equiv a_x = -a_z = \frac{4eU}{mr_0^2\omega^2} \quad ; \quad q \equiv q_x = -q_z = \frac{2eV}{mr_0^2\omega^2} \quad ; \quad \tau = \frac{1}{2}\omega t \quad (17)$$

Die Mathieu-Differentialgleichungen haben zwei Typen von Lösungen:

1. Stabile Bewegung: durch die begrenzte Schwingung in der  $x$ - $z$ -Ebene können die Ionen den Quadrupol durchqueren.
2. Instabile Bewegung: die Amplitude wächst exponentiell und die Ionen gehen durch Zusammenstoß mit den Elektroden verloren.

Ob ein Ion eine stabile Bewegung durchführt hängt zunächst einmal nur von den Parametern  $a$  und  $q$  ab, nicht von den Anfangsbedingungen<sup>2</sup>. Wird  $a$  gegen  $q$  aufgetragen, so sind die stabilen Bereiche die überlappenden Bereiche – der wichtige Bereich für den Quadrupol ist für  $0 < a, q < 1$  (siehe Abb. 8 und 9).

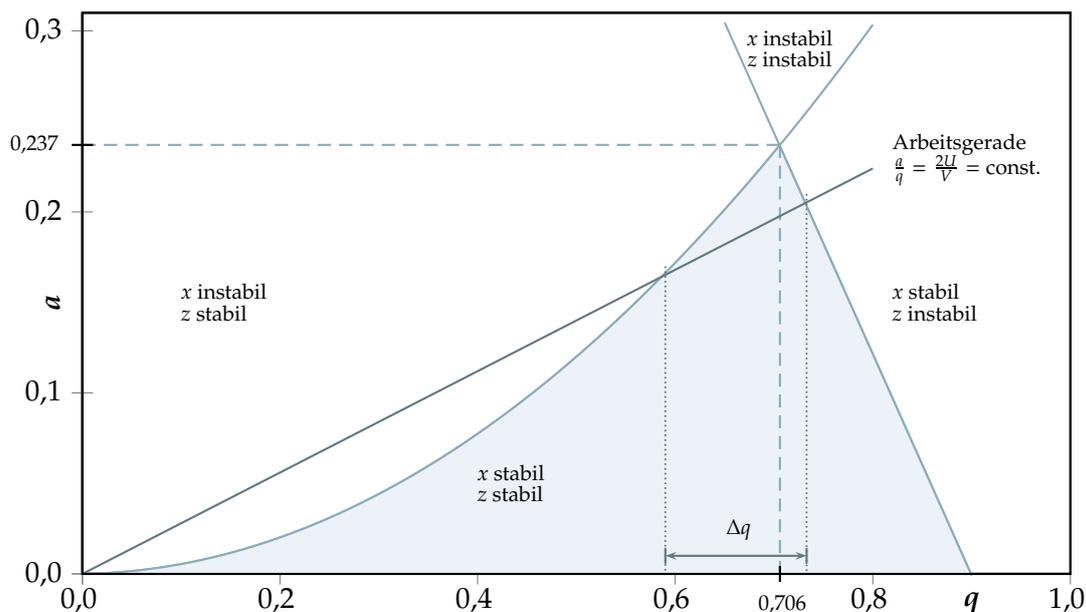
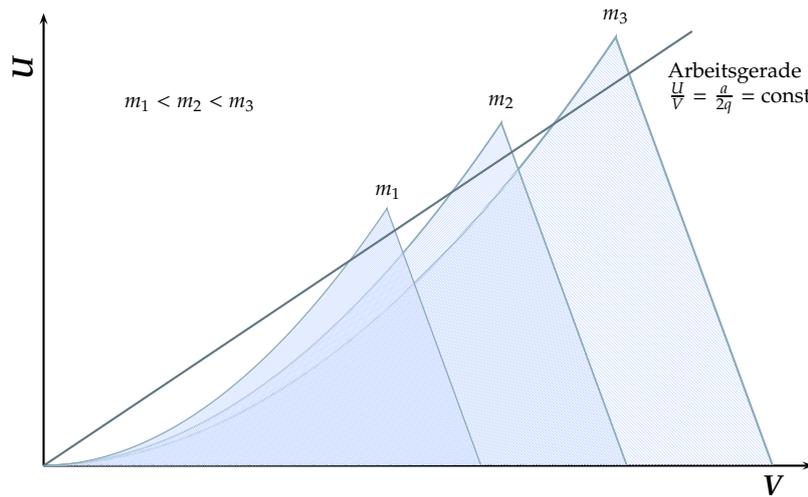


Abbildung 9: Stabilitätsdiagramm für ersten Stabilitätsbereich

### 3.4.2 Massenscan mit QMS

Wird  $r_0$ ,  $\omega$ ,  $U$  und  $V$  konstant gehalten, so besitzen alle Ionen mit gleichem  $m/z$  den selben Arbeitspunkt, alle Massen liegen bei  $a/q = \text{const.}$  auf Arbeitsgeraden. Verändert man  $U$  und  $V$  gleichzeitig derart, daß das Verhältnis  $a/q$  konstant bleibt, so durchlaufen jeweils Ionen mit unterschiedlichen  $m/z$  stabile Bahnen. Hiermit besteht die Möglichkeit, zeitlich unterschiedliche  $m/z$ -Verhältnisse zu detektieren und Massenspektren aufzunehmen (Massenscan). Durch

<sup>2</sup>Dies ist nicht ganz richtig, da angenommen wird, die Ionen bewegen sich so langsam bzw. das Quadrupol ist in  $y$ -Richtung so lang, daß die Aufschauklung der Amplitude bis zum Zusammenstoß mit den Elektroden bei instabilen Bewegungen erfolgen kann.



**Abbildung 10:** Stabilitätsdiagramme 1. Ordnung im  $(U,V)$ -Raum

Umformung der Gl. (17) zu

$$U = \frac{a_x m r_0^2 \omega^2}{8e} = -\frac{a_z m r_0^2 \omega^2}{8e} \quad ; \quad V = \frac{q_x m r_0^2 \omega^2}{4e} = -\frac{q_z m r_0^2 \omega^2}{4e} \quad (18)$$

und Einsetzen der Ionenmassen aus dem  $(a,q)$ -Stabilitätsdiagramm erhält man die Stabilitätsdiagramme für die einzelnen Massen im  $(U,V)$ -Raum (Abb. 10). Diese Stabilitätsdiagramme sind ähnlich denjenigen im  $(a,q)$ -Raum, sind jedoch mit einem Wichtungsfaktor, der von der Masse abhängt, gestreckt.

Das Verhältnis  $a/q = 2U/V$  beeinflusst die Auflösung des Quadrupols – je höher dies ist, desto kleiner ist der Bereich der Massen, die den Quadrupol auf stabilen Bahnen passieren können. Die Spitze des 1. Stabilitätsbereiches liegt bei  $a = 0,237$  und  $q = 0,706$ , was einem Verhältnis  $a/q = 0,336$  entspricht. Im praktischen Betrieb wird ein etwas kleineres Verhältnis gewählt, da ansonsten die Reproduzierbarkeit durch Fluktuationen des Wechsel- und Gleichspannungsanteils stark sinken würde. In realen QMS, d. h. im QMS mit endlichen Abmessungen, wird die Auflösung noch durch weitere Parameter beeinflusst. In der oben durchgeführten theoretischen Betrachtung wurde davon ausgegangen, daß die Ionen genügend Zeit haben für die Aufschauklung der Amplitude und dem Zusammenstoß mit den Elektroden, wenn ihr  $m/z$ -Verhältnis nicht eine stabile Lösung der Differentialgleichung entspricht. Bei Ionen, deren  $m/z$ -Verhältnis nur leicht vom Stabilitätsbereich abweicht, kann durch die endlichen Abmessungen des QMS und der Ionengeschwindigkeit die Zeit nicht ausreichen, um die Amplitude stark genug auszulernen und das Ionen kann das QMS passieren. Ist die Geschwindigkeit der Ionen zu groß, erfährt es nur wenige rf-Zyklen des Quadrupolfeldes und der Amplitudenzuwachs ist ebenfalls zu gering, so daß das Ion das QMS passieren kann. Insgesamt ist also die *Verweilzeit* des Ions im QMS ein auflösungsbestimmender Faktor – die Auflösung eines QMS verbessert sich, wenn das Stabsystem länger ist oder die Geschwindigkeit der Ionen verringert wird. Beschränkt wird die Ionengeschwindigkeit nach unten durch den Effekt, daß langsame Ionen durch die Optiken nicht mehr gut kontrollierbar sowie anfälliger für Störungen des Quadrupolfeldes sind und dadurch verloren gehen – durch die Verwendung von runden anstelle von hyperbolischen Elektroden ist das entstehende Feld kein ideales Quadrupolfeld, zusätzlich kommen noch Störungen durch die Oberflächenrauigkeit hinzu. Bei größeren Elektroden ist es einfacher eine Oberflächenrauigkeit im  $\mu\text{m}$ -Bereich zu realisieren (notwendig für ein möglichst ideales Quadrupolfeld), daher wird die Auflösung eines QMS im wesentlichen durch die Länge des Stabsystems (Elektroden) bestimmt.

Das Auflösungsvermögen  $A$  eines Massenspektrometers wird durch das Verhältnis

$$A := \frac{m}{\Delta m} \quad (19)$$

definiert. Bei einem idealen QMS ist dies über den gesamten Massenbereich konstant und hängt nur vom  $U/V$ -Verhältnis ab. In realen QMS steigt das Auflösungsvermögen mit der Masse. Dies ist insbesondere durch die höhere Geschwindigkeit der Ionen mit kleiner Masse zu erklären – die im Ionisator gebildeten Ionen werden mit einer konstanten Saugspannung vom Ionisator in das QMS überführt.

### 3.5 Ionendetektor

Für die Detektion der durch das QMS transmittierten Ionen wird ein Channeltron, Sekundärelektronenvervielfacher (SEV, engl.: Secondary Electron Multiplier, SEM) und/oder Farady-Detektor (Faraday Cup, FC) verwendet. Durch Channeltron und SEM können kleinste Ionenströme gemessen werden, die Empfindlichkeit wird jedoch bei höheren Massen aufgrund der geringeren Geschwindigkeit kleiner. Die Empfindlichkeit des FC ist dagegen zeitlich konstant und nicht massenabhängig – dieser Detektortyp ist durch seinen einfachen Aufbau auch sehr robust – Nachteil ist die schlechtere Sensitivität und geringere Bandbreite gegenüber dem SEM. Beim SEM hängt die Performance stark von der Belegung der Oberfläche ab, so daß eine häufige Rekalibrierung mit dem FC oder anderen Standards nötig ist.

## 4. Versuchsaufbau und -aufgaben

Die durchzuführenden Aufgaben für diesen Versuch sind:

1. Modensprung in einer Argon Entladung;
2. Analyse von Massenspektren;
3. Bestimmung des Mischungsverhältnisses einer unbekanntes Gasmischung;
4. Messung der Plasmazusammensetzung in Abhängigkeit von der Plasmaleistung.

Der Versuch fand an einem anderen Reaktor statt als bei der Schriftlegung der Versuchsanleitung [CBK05] geplant war. Daher weicht die Aufgabenstellung geringfügig von der ursprünglichen ab. So ist es an dem benutzten Reaktor nicht möglich, die Hysterese des Plasmas zu vermessen. Vielmehr wurde der Modensprung herbeigeführt, visuell verifiziert und mittels optischer Emissionsspektroskopie grob quantifiziert.

Auch die Ionisationsschwellenspektrometrie wurde nicht durchgeführt.

### 4.1 Aufgabe 1 – Modensprung in einer Argon-Entladung

Wie bereits weiter oben erwähnt wurde keine Vermessung der zu erwartenden Hysterese durchgeführt. Vielmehr verglichen wir die optischen Emissionsspektren der Entladung bei 40 W (ICP) und 10 W (CCP). Wir stellten fest, daß die Zählraten im CCP-Mode um einen Faktor 100 kleiner waren als im ICP-Mode. Offenbar gilt also:

$$\frac{P_{CCP}}{P_{ICP}} = \frac{1}{4} \quad \text{und} \quad \frac{N_{CCP}}{N_{ICP}} = \frac{1}{100} \quad (20)$$

Der Unterschied zwischen dieser Leistungs- und Zählratenbilanz von einem Faktor 20, läßt sich durch eine Änderung der Plasma-Dichte erklären. D. h. also, daß sich auch grundlegende Eigenschaften der Entladung bei einem Modensprung ändern.

<i>m/z</i>	Molekül	<i>m/z</i>	Molekül
1	H	29	<sup>13</sup> CO, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
2	H <sub>2</sub>	30	NO, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (Ethan)
3	HD	32	O <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH (Methanol)
12	C	36	<sup>36</sup> Ar, C <sub>3</sub>
13	CH	37	C <sub>3</sub> H
14	CH <sub>2</sub> , N	38	<sup>38</sup> Ar, C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>
15	CH <sub>3</sub> , NH	39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>
16	CH <sub>4</sub> , NH <sub>2</sub> , O	40	<sup>40</sup> Ar, C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>
17	<sup>13</sup> CH <sub>4</sub> , OH, NH <sub>3</sub> (Ammoniak)	41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>
18	H <sub>2</sub> O	42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
19	F	43	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
25	C <sub>2</sub> H	44	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (Propan)
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (Acetylen)	45	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> , <sup>15</sup> N <sup>14</sup> NO
27	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	46	NO <sub>2</sub>
28	CO, N <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (Ethen)	50	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>

Tabelle 1: Auftretende Massen und zugeordnete Ionen

## 4.2 Aufgabe 2 – Einführung in die Massenspektroskopie

In dieser Aufgabe sollen die Komponenten und die Steuerung des Massenspektrometers kennengelernt werden um im folgenden Massenspektren aufnehmen zu können. Anschließend wurden Massenspektren vom Hintergrund, Argon und Methan (CH<sub>4</sub>) bei Elektronenenergien von 70 eV und 25 eV aufgenommen – diese sollen interpretiert werden, insbesondere der Unterschied bei differenten Elektronenenergien. Für alle Messungen wurden folgende MS-Einstellungen verwendet: 2 s/Masse Scangeschwindigkeit, SEM-Spannung 2600 V, Massenbereich 0,9 – 50,1 amu. Als Detektor wurde der Ionen-Zähler ausgewählt. Für die Argon- und Methan-Zuführung wurde ein Druck von 2 Pa und ein Gasfluß von 5 sccm eingestellt.

### 4.2.1 Massenspektrum des Hintergrunds

Das Massenspektrum des Hintergrunds (Abb. 11) zeigt, daß das Vakuum innerhalb des QMS nicht vollkommen ist. Im Detektionsbereich 1 – 50 amu finden sich die üblichen Bestandteile der Luft (Sauerstoff, Stickstoff, Wasser, Kohlendioxid, Methan) sowie Fragmente hiervon. Ebenfalls sichtbar sind Verbindungen, wo reaktive Fragmente (Radikale) rekombinieren – beispielsweise könnten Stickstoff (N) und Wasserstoff (H) zu NH (Masse 15) rekombinieren, ebenfalls könnte das Methanfragment CH<sub>3</sub> und das Wasserfragment OH zu Methanol CH<sub>3</sub>OH (Masse 32) rekombinieren. Typische Muster durch Isotope sind beim Hintergrund nicht zu beobachten, da hier eigentlich nur das Kohlenstoffisotop <sup>13</sup>C ins Gewicht fallen würde (Häufigkeit ca. 1 %), bei der geringen Signalstärke geht dieser Effekt jedoch im Rauschen unter. Der verhältnismäßig hohe Peak bei Masse 19 läßt sich nur durch Fluor erklären – dies wird wahrscheinlich durch fluorhaltige Polymere, z. B. Polytetrafluorethylen (Teflon), in das System eingebracht. Diese Verbindungen werden unter anderem für Dichtungen verwendet.

Deutlich im Massenspektrum ist der Unterschied zwischen den beiden Elektronenenergien 70 eV und 25 eV zu erkennen. Während bei 70 eV wesentlich mehr unterschiedliche Massen detektiert wurden, sind es bei 25 eV hauptsächlich die Molekülionen von Methan, Wasser, Stickstoff und Sauerstoff. Ein Teil des Wassers wird wahrscheinlich fragmentiert zu OH und H, wobei H zu H<sub>2</sub> rekombiniert. Deutlich wird auch, daß die Anzahl der ionisierten Teilchen

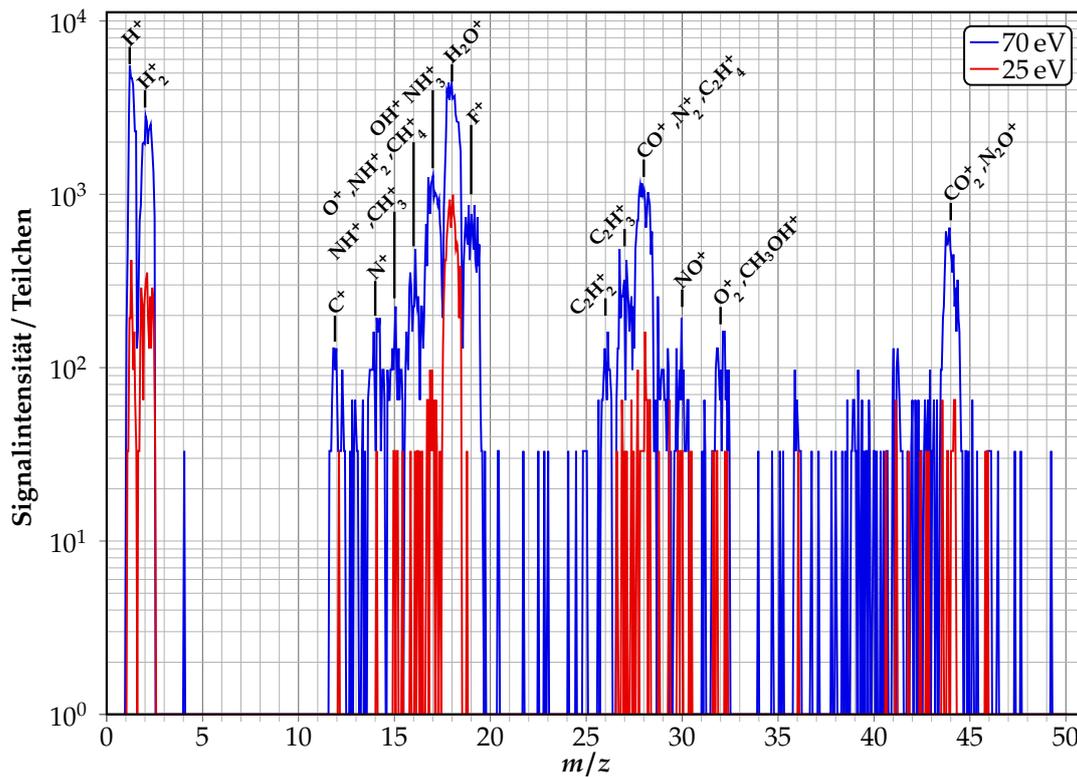


Abbildung 11: Massenspektrum des Hintergrundes

bei geringerer Ionisationsenergie drastisch sinkt – üblicherweise würde man bei den Molekülen wesentlich höhere Peaks erwarten, da diese nicht mehr fragmentiert werden, was jedoch nicht der Fall ist. Der Fluor-Peak ist bei 25 eV nicht mehr signifikant nachzuweisen – dies bekräftigt die Vermutung, das Fluor durch fluorhaltige Polymere eingebracht werden könnte, diese bei 25 eV nicht mehr fragmentiert werden und dadurch Fluor nicht mehr nachweisbar ist.

#### 4.2.2 Massenspektrum von Argon

Abb. 12 zeigt das Massenspektrum von Argon. Neben den Hintergrundsignalen sind deutlich die Peaks von Argon bei  $m/z$  40,  $m/z$  38 und  $m/z$  36 zu erkennen. Die Signalintensität entspricht in etwa der Isotopenhäufigkeitsverteilung ( $^{36}\text{Ar} = 0,06\%$ ,  $^{38}\text{Ar} = 0,34\%$ ,  $^{40}\text{Ar} = 99,6\%$  [Kuc94, S. 658]). Ebenfalls ist  $^{40}\text{Ar}^{++}$  (doppelt ionisiertes Argon) deutlich bei  $m/z$  20 detektierbar – die anderen beiden Isotope sind aufgrund ihrer geringen Intensität nicht vom Hintergrundsignal trennbar. Deutlich zu erkennen ist die geringere Ionenausbeute bei einer Ionisierungsenergie von 25 eV – das Isotop  $^{38}\text{Ar}$  ist aufgrund der geringen Signalstärke nicht mehr detektierbar und Zweifachionisierungen sind nicht mehr detektierbar, da die Ionisationsenergie für die Bildung von zweifachionisierten Argon-Ionen nicht mehr ausreicht.

#### 4.2.3 Massenspektrum von Methan

Das Massenspektrum von Methan (Abb. 13) zeigt das erwartete Muster – neben dem Molekülion  $\text{CH}_4$  bei  $m/z$  16 sind die einzelnen Fragmente, wobei jeweils ein zusätzliches Wasserstoffatom fehlt ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  und  $\text{C}$ ), deutlich erkennbar. Wie erwartet nimmt die Intensität der Fragmente mit abnehmender Masse ab, da die Wahrscheinlichkeit für das Abtrennen von mehreren Wasserstoffatomen geringer wird. Ebenfalls ist das Methan-Molekül mit dem  $^{13}\text{C}$ -Isotop bei Masse  $m/z$  17 zu erkennen, die Intensität dieses Peaks ist 100 mal geringer als

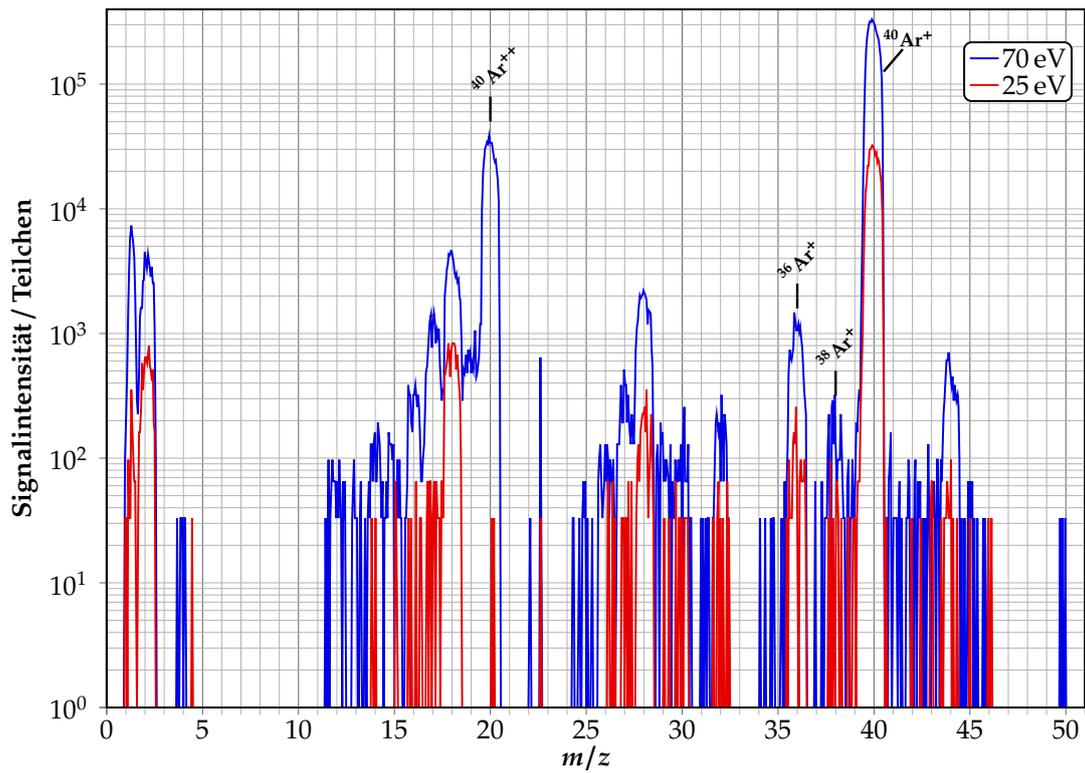
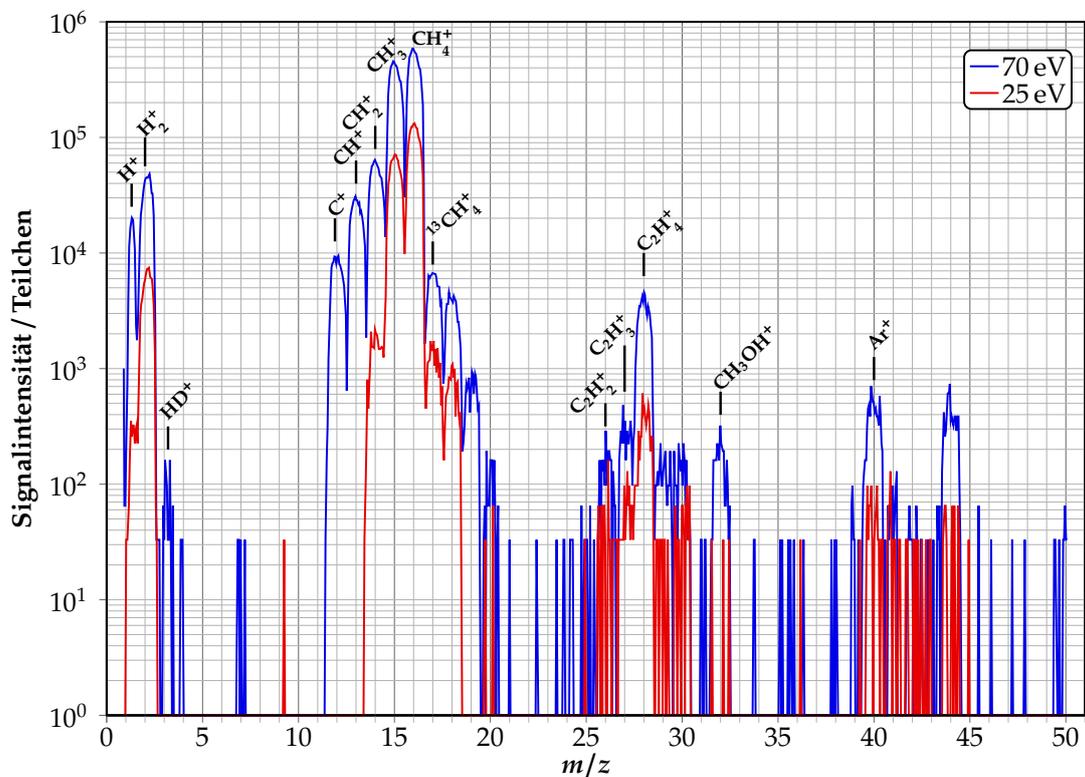


Abbildung 12: Massenspektrum von Argon

Abbildung 13: Massenspektrum von Methan  $\text{CH}_4$

die des  $\text{CH}_4$ , was mit dem Isotopenverhältnis  $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} \approx 99 : 1$  übereinstimmt. Der Peak bei  $m/z$  32 ist gegenüber dem Hintergrundspektrum (Abb. 11) leicht höher geworden, was durch eine höhere Rekombination von  $\text{CH}_3$  und  $\text{OH}$  zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  erklärt werden kann; der Peak bei  $m/z$  28 durch Rekombination von zwei  $\text{CH}_3$ -Radikalen zu Ethen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) und Wasserstoff  $\text{H}_2$ . Durch die Fragmentierung von Methan und der Abspaltung von Wasserstoff ist das Signal von Wasserstoff gegenüber dem Hintergrundspektrum erhöht, da vermehrt  $\text{H}$  und  $\text{H}_2$ -Ionen gebildet werden können. Ebenfalls, durch die hohe Dichte von Wasserstoff, ist das Wasserstoffisotop Deuterium  $^2\text{H} = \text{D}$  im Wasserstoffmolekül ( $\text{HD}$ ) zu erkennen (Deuterium kommt im Wasserstoffisotopengemisch mit 0,02 % vor). Deutlich wird auch, daß Mehrfachionisationen bei Methan innerhalb der Nachweismöglichkeiten nicht vorkommen. Das relativ hohe Signal beim  $m/z$  40 ist durch Argon zu erklären, da zwischen der vorherigen Messung mit Argon und der jetzigen das System nicht lang genug gespült wurde.

Bei niedriger Ionisationsenergie (25 eV) sinkt die Signalintensität wieder und höhere Fragmente werden weniger gebildet. Zu erkennen ist jedoch, daß die Abspaltung eines Wasserstoffs von Methan, also die Bildung von  $\text{CH}_3$ -Radikalen, auch bei niedriger Ionisationsenergie vollzogen wird. Daher kann auch wieder durch Rekombination Ethen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) gebildet und nachgewiesen werden. Das Signalintensitätsverhältnis von  $m/z$  16 und  $m/z$  17 ist konstant geblieben, was bei Signalen, die durch Isotope hervorgerufen wird, erwartet wird. Da auch bei der niedrigen Ionisationsenergie  $\text{CH}_3$ -Radikale gebildet werden, ist ein signifikant höherer Peak bei Wasserstoff zu beobachten – hier jedoch insbesondere beim Wasserstoffmolekül.

### 4.3 Aufgabe 3 – Bestimmung des Mischungsverhältnisses einer unbekanntem Gasmischung

Ziel der dritten Aufgabe ist die Bestimmung des Mischungsverhältnisses einer unbekanntem Gasmischung über die Analyse des Massenspektrums. Qualitative Analysen von Massenspektren können sowohl über den Vergleich mit Massenspektren von bekannten Verbindungen wie auch über die Analyse von Fragmentierungsmuster durchgeführt werden (z. B. mit Hilfe der Monographie von McLafferty oder Spektrenbibliotheken, siehe auch Abschnitt 3.3) – auch die Isotopenverteilung kann wichtige Rückschlüsse auf die Struktur und Komponenten der Verbindung geben. Der Vergleich mit Massenspektren von bekannten Verbindungen basiert auf der Tatsache, das die Fragmentierungsmuster und relative Intensitätsverteilung bei gleichen Verbindungen und Ionisationsenergien identisch ist.

Für die quantitative Analyse ist eine Kalibrierung notwendig, da die absoluten Signalintensitäten vom spezifischen Analysesystem sowie den Randparametern (z. B. Qualität des Vakuums, Analysatorgeometrie, Detektorbelegung, ...) abhängen. Für die Kalibrierung gibt es zwei Methoden, die im folgenden näher erläutert werden.

1. Von den Reinsubstanzen werden bei verschiedenen Konzentrationen, in diesem Falle bei Verwendung von Gasen einzustellen über Gasfluß und dem Reaktordruck, die Massenspektren aufgenommen und vom Hintergrundsignal bereinigt sowie die Flächen unter ausgewählten charakteristischen Peaks bestimmt. Durch Auftragung der Signalintensität über der Konzentration und anschließender Kurvenanpassung erhält man die Kalibrierungskurve – das QMS arbeitet in einem Konzentrationsbereich linear, der sogenannte Linearitätsbereich. Bei der Analyse einer unbekanntem Substanzmischung kann die Konzentration, wenn die Konzentration innerhalb des Linearitätsbereiches vorliegt, über die Peakflächen und der Kalibrierungskurve einfach bestimmt werden. Diese Methode ist durch die hohe Anzahl an Kalibrierungsmessungen sehr aufwändig.
2. Für die zweite Methode werden von jeder Substanz, die in der Mischung vorhanden ist, jeweils nur ein Massenspektrum bei bekannter Konzentration benötigt (Kalibrierspektren). Mittels statistischer Methoden wird versucht, aus den Kalibrierspektren das

Spektrum der unbekanntes Substanzmischung zu rekonstruieren, indem die Intensitäten der Reinsubstanzspektren im ganzen skaliert werden und die Spektren der Reinsubstanzen anschließend addiert werden – durch entsprechende Skalierungsvariation kann eine bestmögliche Anpassung an das erhaltene Massenspektrum der unbekanntes Mischung erhalten werden. Dies setzt jedoch voraus, daß die Skalierung linear erfolgt. Vorteil dieser statistischen Methode ist die geringe Anzahl an Messungen für die Kalibrierung, häufigere Kalibrierungsmessungen sind insbesondere dann möglich, wenn sich die Detektoreigenschaften und damit die Signalintensität (z. B. durch die Belegung des Detektors mit Substanzen im System) häufig ändern – der Nachteil besteht in der Annahme eines über den gesamte Bereiches fest definierten linearen Zusammenhangs zwischen Signalintensität (Peakfläche) und Konzentration, ein Verlassen dieses Linearitätsbereiches würde nicht direkt erkennbar sein.

In diesem Versuch soll zur Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses einer unbekanntes Gasmischung die statische Methode verwendet werden – hierbei soll sowohl die Methode der kleinsten Quadrate wie auch die Bayes-Analyse verwendet werden, die zunächst erläutert werden.

**Methode der kleinsten Quadrate:** Bei dieser Methode wird davon ausgegangen, daß das Massenspektrum der unbekanntes Mischung eine Linearkombination der Einzelkomponentenmassenspektren ist, gewichtet mit der Konzentration. Sei  $n$  die Anzahl der Komponenten und  $m$  die Anzahl der Meßbereichsintervalle (hier wurden das Intervall auf 1 amu gesetzt). Mit einer Modellfunktion  $f$ , als Funktion von  $n$  Variablen  $p_j$  (den Partialdrücken der einzelnen Komponenten) sowie  $nm$  Parametern  $q_{ij}$  (den Verhältnissen von Signalintensität zu Partialdruck der jeweiligen Kalibrierungsmessungen und Meßbereichsintervall), wird versucht, das Massenspektrum  $M$  der unbekanntes Mischung bestmöglichst zu approximieren. Für jedes Meßbereichsintervall  $i$  erhält man somit eine Gleichung der Form:

$$S_i = \sum_{j=1}^n p_j q_{ij} = \sum_{j=1}^n p_j \frac{S_{ij}^{cal}}{p_j^{cal}} \quad (21)$$

mit den Signalintensitäten  $S_i$  und  $S_{ij}$ . Insgesamt ist für die Approximation ein Gleichungssystem mit  $m$  Gleichungen und  $n$  Unbekanntes zu lösen. Für die Approximation wird nun versucht, eine Kombination der unbekanntes Variablen so zu finden, daß die Summe der Abweichungsquadrate (Abstände zwischen Modellfunktion und Daten) minimal wird im Vergleich zu anderen Wahlen der unbekanntes Variablen.

**Bayes-Analyse:** Die Bayes-Analyse ist eine Anwendung des Bayestheorems, welches angibt, wie mit bedingten Wahrscheinlichkeiten zu rechnen ist – also der Frage, wie Wahrscheinlich ist das Eintreten eines Ereignis A unter der Bedingung, daß ein Ereignis B bereits eingetreten ist.

In der Meßtechnik möchte man aus einem Zufallsereignis (dem Meßwert) auf die Ursache schließen – falls das Ereignis durch mehrere Zufallsprozesse verursacht werden kann, kann zwar die Eintrittswahrscheinlichkeit in jedem dieser Prozesse berechnet werden, eine Aussage über die Wahrscheinlichkeiten, welcher Prozess der Verursacher gewesen ist, bleibt jedoch zunächst verschlossen. Dies führt auf die Betrachtung bedingter Wahrscheinlichkeiten mit „vertauschten Argumenten“ – d. h. die Berechnung von  $P(\text{Ereignis}|\text{Prozess})$  ist einfach, gesucht ist jedoch  $P(\text{Prozess}|\text{Ereignis})$  –, die über Anwendung des Bayestheorems durchgeführt wird. Sei  $P(M)$  bzw.  $P(P_i)$  die A-Priori-Wahrscheinlichkeiten für das Ereignis (Meßwert) bzw. einen Prozess sowie  $P(M|P_i)$  die Wahrscheinlichkeit, das das Ereignis unter der Bedingung, daß der Prozess  $P_i$  eingetreten ist. Dann läßt sich die Wahrscheinlichkeit für  $P(P_i|M)$  nach dem Bayestheorem

bestimmen über

$$P(P_i|M) = \frac{P(M|P_i) \cdot P(P_i)}{\sum_{j=1}^n P(M|P_j) \cdot P(P_j)} = \frac{P(M|P_i) \cdot P(P_i)}{\sum_{j=1}^n P(P_j \cap M)} = \frac{P(M|P_i) \cdot P(P_i)}{P(M)} \quad (22)$$

mit  $n$  der Anzahl aller möglichen Prozesse. In der Bayes-Analyse werden nun mittels Monte-Carlo-Simulation zur Hypothese  $P(M|P_i)$  die Wahrscheinlichkeit  $P(P_i|M)$  bestimmt. Fällt diese unter einem vorgegebenen Schwellenwert (Signifikanzniveau), wird die Hypothese verworfen, andernfalls angenommen. Aus den angenommenen Hypothesen wird anschließend der wahrscheinlichste Prozess ausgewählt.

Während die Methode der kleinsten Quadrate eine bestmögliche Approximation der Daten verfolgt – Ausreißer können die Approximation ohne weitere statistische Tests jedoch stark verschlechtern – werden bei der Bayes-Analyse diskrete zufällig ausgewählte Hypothesen getestet. Die Vertrauenswürdigkeit der Bayes-Analyse hängt dabei stark von der Anzahl und Verteilung der getesteten Hypothesen ab – ein zusätzliches Problem ist die Irrtumswahrscheinlichkeit, d. h. eine richtige Hypothese zu verwerfen bzw. eine falsche anzunehmen. Der Einfluß von Ausreißern ist hierbei jedoch geringer.

### 4.3.1 Versuchsdurchführung und -auswertung

Die unbekannte Gasmischung soll aus den drei Gasen Methan ( $\text{CH}_4$ ), Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) und Ethen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) bestehen. Für die Kalibrierungsmessung von Methan wurde das Massenspektrum von Aufgabe 2 (siehe Abschnitt 4.2.3) verwendet. Die beiden anderen Gase wurden an das System angeschlossen und die Massenspektren (70 eV) aufgenommen, für den Gasfluß wurde jeweils 5 sccm gewählt, für den Reaktordruck bei Acetylen ein Wert von 2 Pa, bei Ethen von 0,7 Pa. Anschließend wurde die Mischung mit unbekanntem Partialdrücken der drei Gase gemessen, der Gesamtdruck im Reaktor betrug 2 Pa. Abb. 13, 14 und 15 zeigen die drei erhaltenen Massenspektren der Kalibrierungsmessungen, Abb. 16 das der unbekanntem Mischung.

Im Massenspektrum von Acetylen (Abb. 14) ist bei  $m/z$  43 ein Signal zu erkennen, welches von einem Aceton-Fragment ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) stammt, da Aceton als Lösungsmittel für Acetylen in Druckgasflaschen verwendet wird. Ebenfalls ist der relativ hohe  $\text{O}_2$ -Peak ( $m/z$  32) durch Aceton zu erklären (Abspaltung von O und anschließender Rekombination von  $2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ ).

Für die Bestimmung der Partialdrücke mußte zunächst von allen 4 Massenspektren der Hintergrund abgezogen werden und die Signalintensitäten in den Intervallen (Intervallbreite 1 amu) aufaddiert werden. Die Massenspektrogrammanalyse nach der „Methode der kleinsten Quadrate“ kann mit Maple über den Befehl

$$\mathbf{x} = \text{inv}(\mathbf{J}' * \mathbf{J}) * \mathbf{J}' * \mathbf{k}$$

erfolgen, wobei  $\mathbf{J} = (\text{gas1}, \text{gas2}, \text{gas3})$  die Jakobi-Matrix mit den Signalintensitäten der Kalibriergase und  $\mathbf{k} = (\text{mix})$  die Signalintensitäten der unbekanntem Mischung, jeweils je Intervall, bezeichnet. Die Jakobi-Matrix hat eine Größe von  $3 \times 50$  und  $k$  50 Zeilen. Im Spaltenvektor  $\mathbf{x}$  sind dann die Partialdrücke der einzelnen Komponenten abgelegt, die jeweils noch mit dem Kalibriergas gewichtet werden müssen. Die Summe der Partialdrücke sollte dann den eingestellten Reaktordruck von 2 Pa ergeben. Für die Bayes-Analyse wurde ein Programm eingesetzt, in welches die Massenspektren eingelesen werden konnten und die Analyse anschließend durchführte. Die Bayes-Analyse berücksichtigt dabei auch die Signalfehlerbalken (10% vom Signal, mindestens  $3 \cdot 10^3$ ). In Tabelle 2 sind die erhaltenen Werte für die Partialdrücke aufgeführt.

Die eingestellten Partialdrücke sind nicht bekanntgegeben worden, so daß ein Vergleich nicht möglich ist. Beide Methoden liefern die selben Ergebnisse, der Fehler bei der Bayes-Analyse

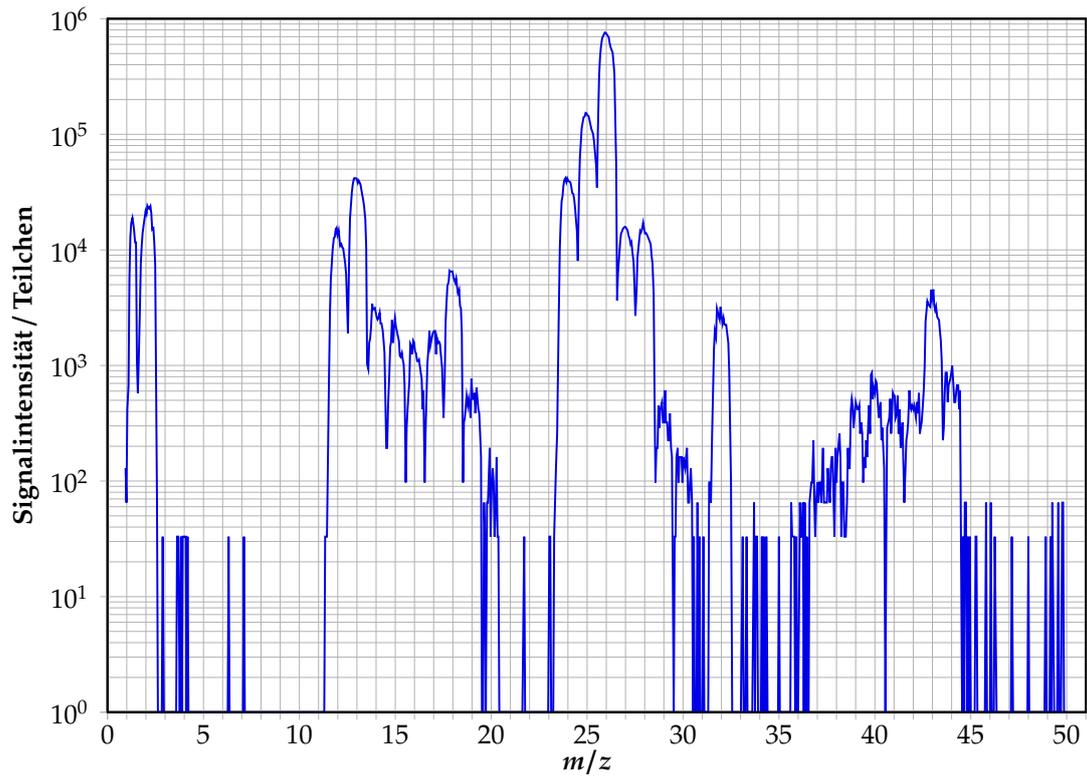


Abbildung 14: Massenspektrum von Acetylen  $C_2H_2$

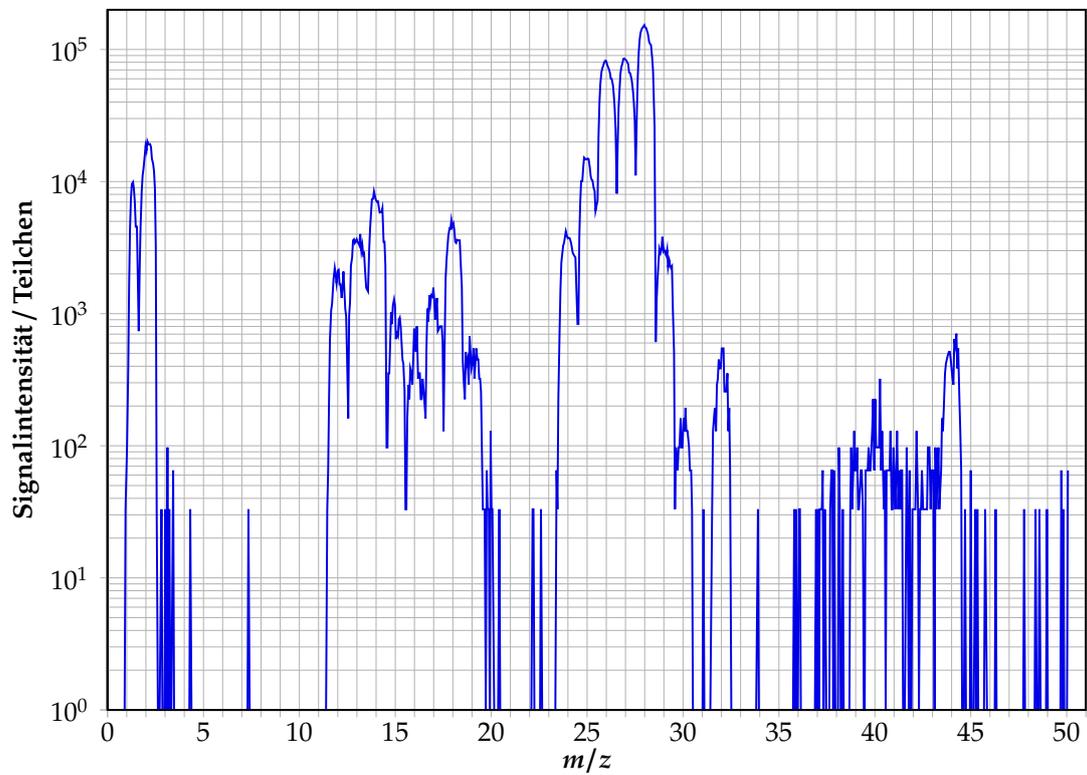
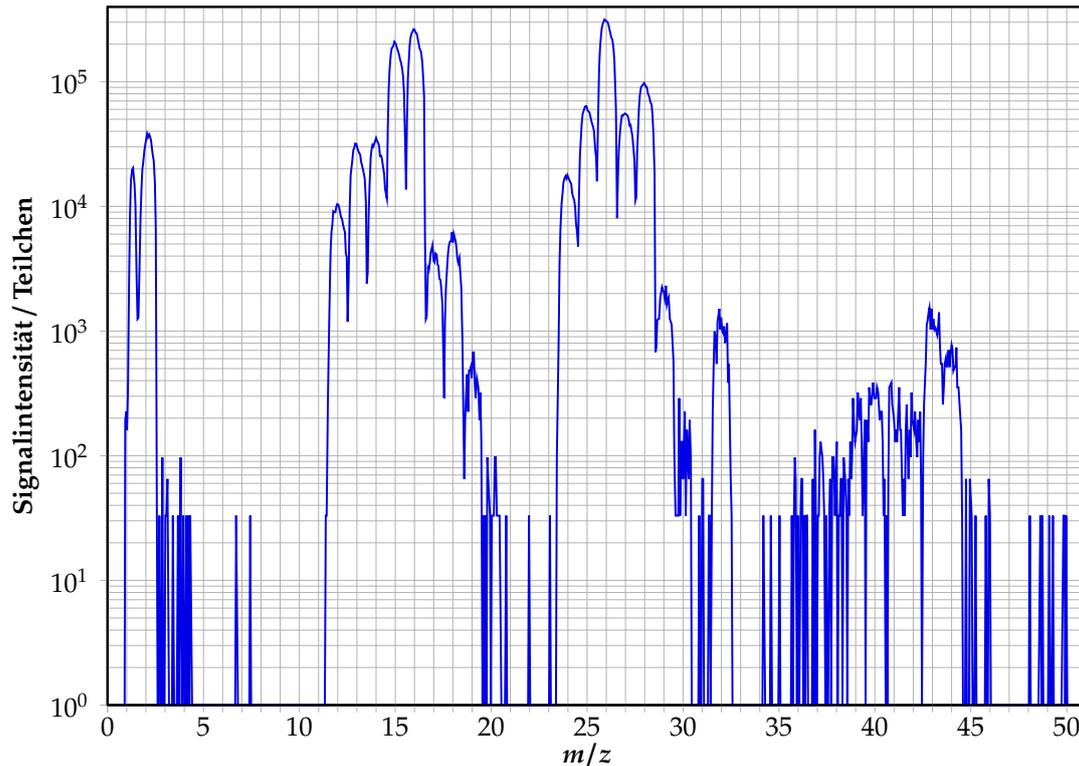


Abbildung 15: Massenspektrum von Ethen  $C_2H_4$



**Abbildung 16:** Massenspektrum der unbekanntem Mischung

	$p / \text{Pa}$	
	Methode kleinste Quadrate	Bayes-Analyse
Methan $\text{CH}_4$	0,9018	$0,91 \pm 0,06$
Acetylen $\text{C}_2\text{H}_2$	0,7044	$0,71 \pm 0,06$
Ethen $\text{C}_2\text{H}_4$	0,4103	$0,41 \pm 0,04$
$\sum p$	2,0166	$2,03 \pm 0,29$

**Tabelle 2:** Partialdrücke der Komponenten der unbekanntem Mischung

ist mit  $\sim 14\%$  relativ hoch – dies läßt sich aber einerseits dadurch erklären, daß beim Massenspektrum der Mischung die Spektren der jeweiligen Komponenten nicht nur, um einen Skalierungsfaktor modifiziert, auftauchen, sondern auch wie bereits in Aufgabe 2 erläutert durch die Rekombination von Fragmentionen der verschiedenen Komponenten andere Massen bzw. Signalintensitätsverhältnisse als bei den Kalibrierungsmessungen bestimmt werden, andererseits die Signalfehlerbalken mit  $\geq 10\%$  angesetzt wurden. Bei der „Methode der kleinsten Quadrate“ sind keine Fehlergrenzen ausgegeben worden.

#### 4.4 Aufgabe 4 – Messung der Plasmazusammensetzung in Abhängigkeit von der Plasmaleistung

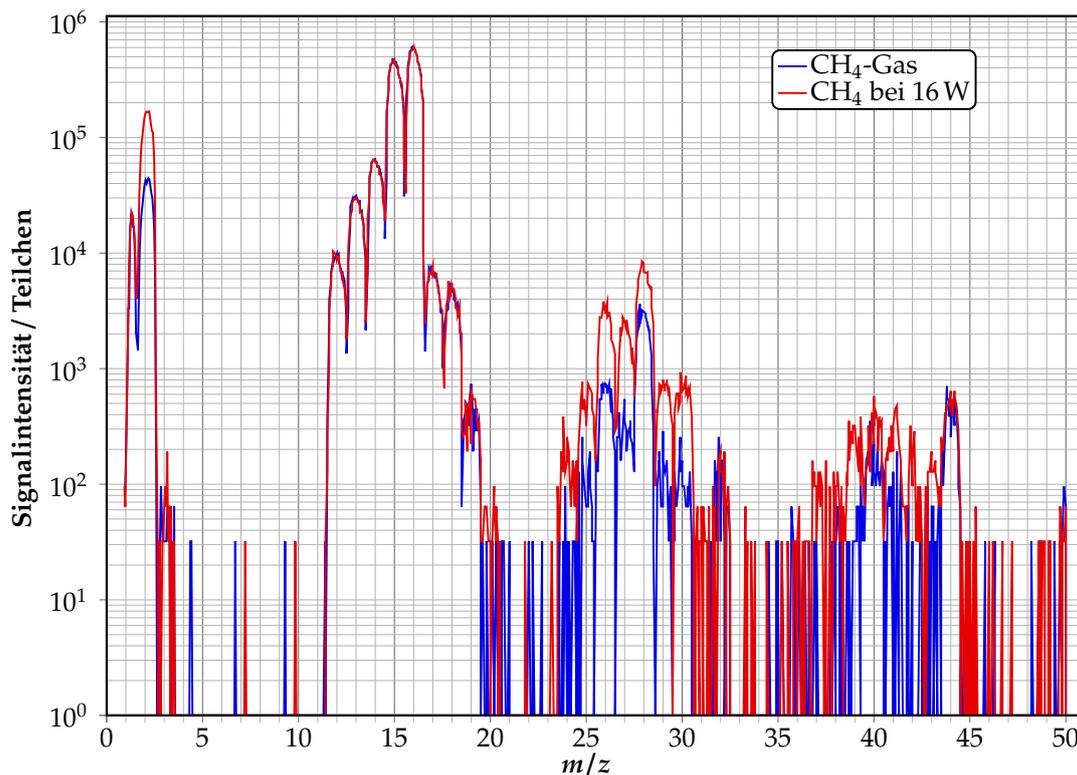
Ziel der Aufgabe ist es, die Massenspektren von  $\text{CH}_4$ -Gas und -Plasma zu vergleichen und die Unterschiede zu erklären. Zudem soll geklärt werden, welche weiteren CH-Verbindungen im Plasma entstanden sind. Desweiteren sollen die Ergebnisse der Bayes-Analyse (siehe Abschnitt 4.3), die am Versuchstag durchgeführt wurde, und die Messungen mit einem Ar/ $\text{O}_2$ -Gemisch präsentiert werden.

Folgende Messungen wurden hierfür durchgeführt:

- CH<sub>4</sub>-Gas mit  $p = 2$  Pa und  $\phi = 20$  sccm;
- CH<sub>4</sub>-Plasma mit  $p = 2$  Pa,  $\phi = 20$  sccm und  $P = 16, 47$  und  $195$  W;
- Ar/O<sub>2</sub>-Gasgemisch mit  $p = 3$  Pa,  $\phi_{Ar} = 9$  sccm und  $\phi_{O_2} = 1$  sccm;
- Ar/O<sub>2</sub>-Plasma mit  $p = 3$  Pa,  $\phi_{Ar} = 9$  sccm,  $\phi_{O_2} = 1$  sccm und  $P = 200$  W.

Molekül	Leistung [ W ]	Partialdruck [ Pa ]	Fehler [ 10 <sup>-2</sup> Pa ]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	16	0,0264	1,0335
	47	0,0654	1,1492
	195	0,0438	1,1926
CH <sub>4</sub>	16	1,9783	7,2866
	47	1,8607	7,3250
	195	0,4202	2,7697
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	16	0,0077	0,5466
	47	0,0132	0,7353
	195	0,0420	0,8736

**Tabelle 3:** Die Ergebnisse der Bayes-Analyse



**Abbildung 17:** Vergleich CH<sub>4</sub>-Gas mit CH<sub>4</sub>-Plasma bei  $P = 16$  W

Anhand der Ergebnisse der Bayes-Analyse (Tabelle 3) sowie der Abbildungen 17 bis 19 ist leicht zu erkennen, wie mit höheren Leistungen CH<sub>4</sub> immer effektiver in andere Spezies umgewandelt wird. Denn zum einen stellt man fest, daß die Menge an CH<sub>4</sub> mit steigender Leistung sinkt und daß zum anderen die Partialdrücke der Spezies C<sub>2</sub>H<sub>x</sub> ( $m/z \approx 26$ ) und C<sub>3</sub>H<sub>x</sub> ( $m/z \approx 40$ ) steigen. Sogar bei  $m/z \approx 50$  entstehen weitere Peaks, was das Auftreten der C<sub>4</sub>H<sub>x</sub>-Reihe vermuten läßt (siehe auch Tabelle 1 sowie die Ausführungen in Abschnitt 4.2 und 4.3).

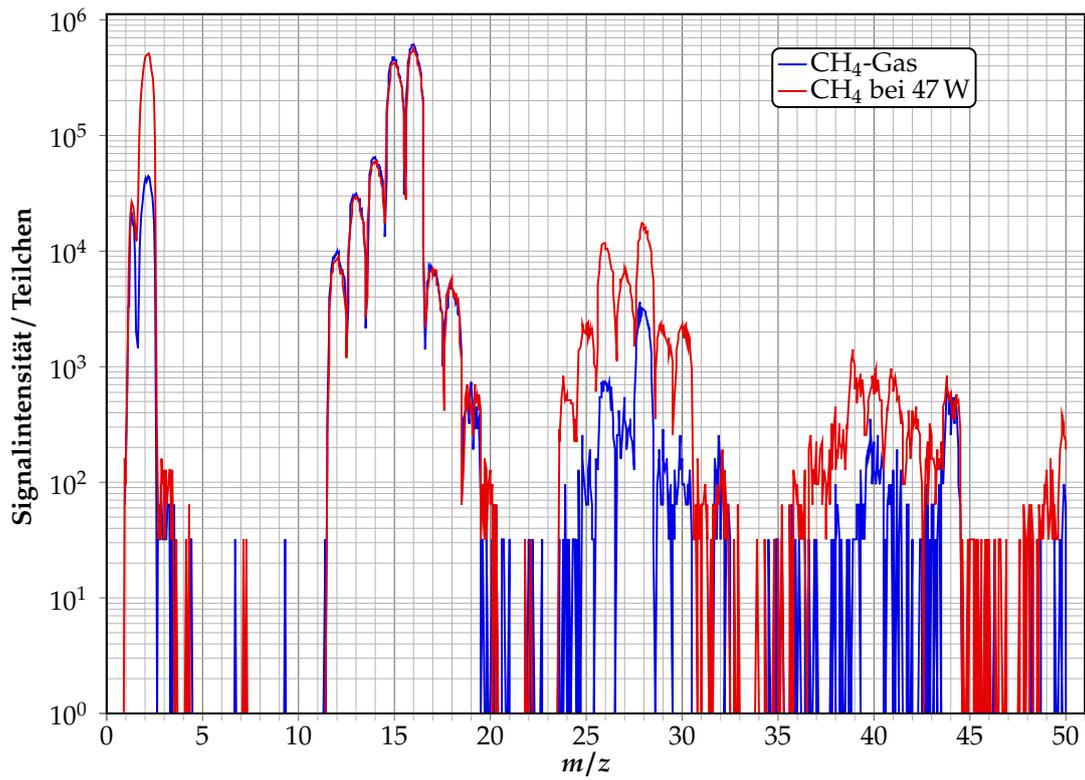


Abbildung 18: Vergleich CH<sub>4</sub>-Gas mit CH<sub>4</sub>-Plasma bei  $P = 47$  W

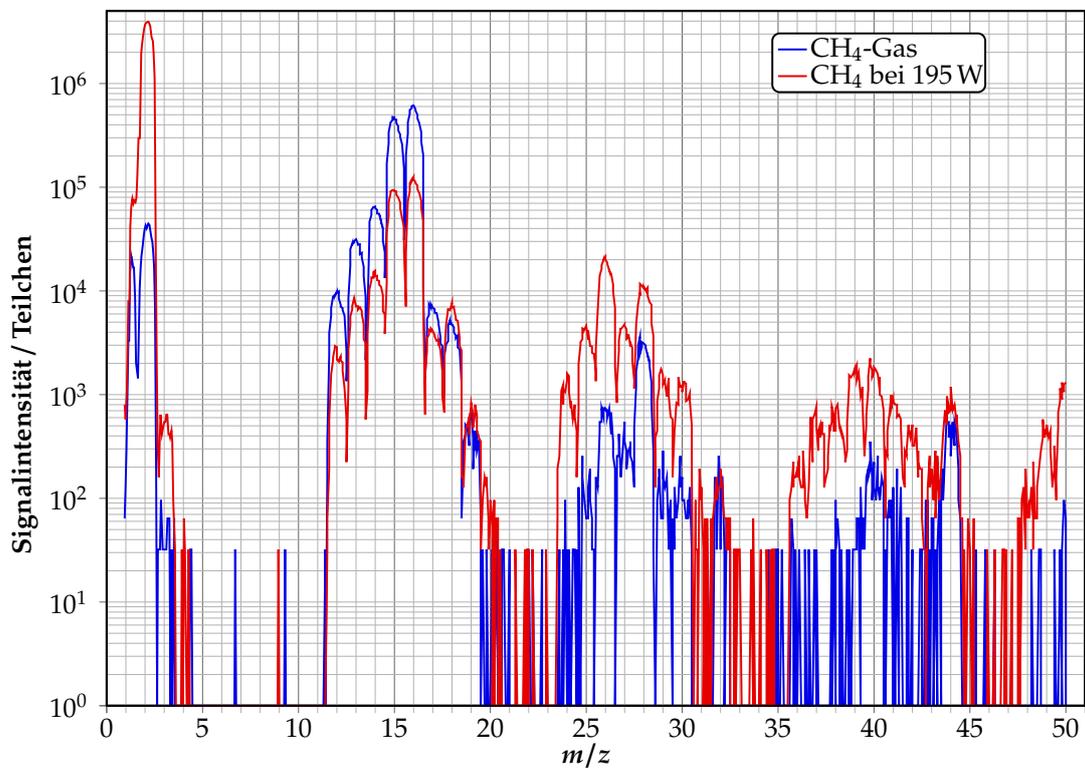
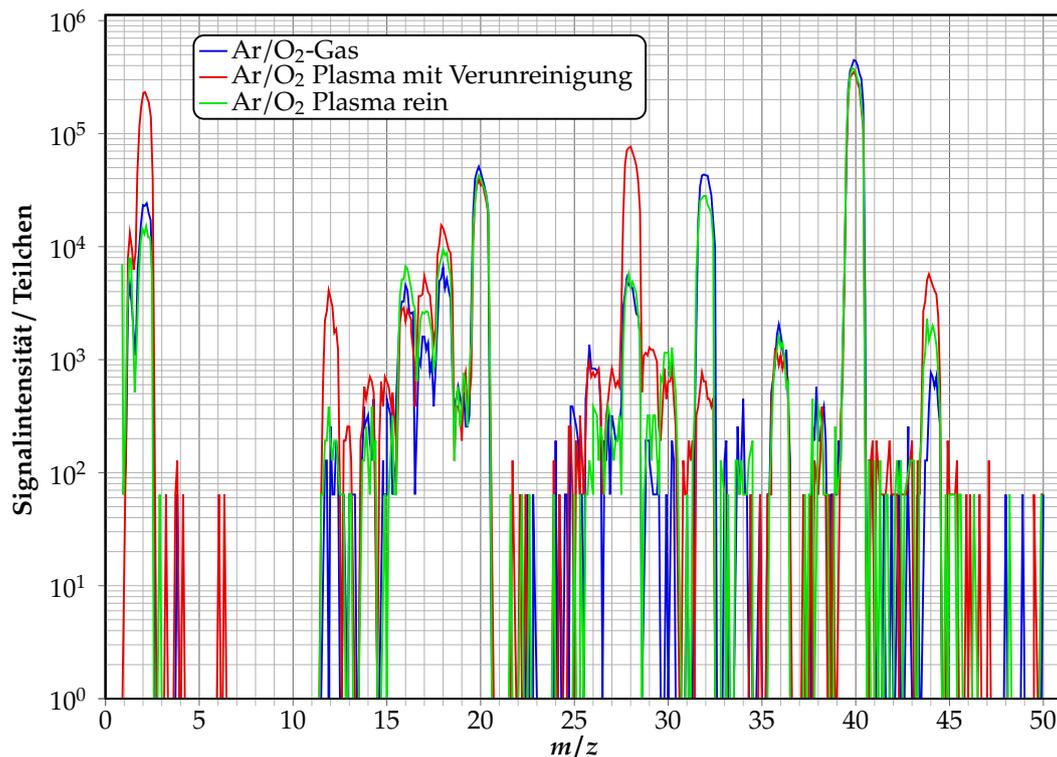


Abbildung 19: Vergleich CH<sub>4</sub>-Gas mit CH<sub>4</sub>-Plasma bei  $P = 195$  W



**Abbildung 20:** Vergleich Ar/O<sub>2</sub>-Gas mit Ar/O<sub>2</sub>-Plasma bei  $P = 200$  W mit und ohne Verunreinigung

Abbildung 20 veranschaulicht den Reinigungsprozeß der Plasma-Kammer mit einem Argon-Sauerstoff-Gemisch. Die dargestellten Spektren wurden einmal zu Beginn des Vorgangs und gegen Ende aufgenommen, um den auftretenden Effekt zu verdeutlichen. Eindeutig erkennbar ist, daß zu Beginn der Reinigung starke Peaks für Wasserstoffe, Kohlenstoffe und deren Verbindungen mit Sauerstoff auftreten, wohingegen der Peak für Sauerstoff ( $m/z = 32$ ) rund 100 mal kleiner als gegen Ende, bzw. ohne Plasma ist. Dies läßt sich dadurch erklären, daß die im Plasma dissoziierten O<sub>2</sub>-Moleküle Verbindungen mit den an den Reaktorwänden angelagerten C- und H-Verbindungen eingehen. Sie werden daher schlichtweg verbraucht. Das Edelgas Argon hingegen reagiert nicht und die Höhen der Peaks bei  $m/z$  20, 38 und 40 bleiben über die Zeit nahezu konstant. Die während der Reinigung häufigsten Spezies sind H, H<sub>2</sub>, C, H<sub>2</sub>O, OH, CO und <sup>13</sup>CO, sowie CO<sub>2</sub> und <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>.

## 5. Fazit

Die erhaltenen Ergebnisse zu den einzelnen Aufgaben entsprechen den Erwartungen. Deutlich wurde, daß das erhaltene Massenspektrum stark von dem Ionisationsquerschnitt, d. h. der Ionisationsenergie, abhängt – die Fragmentierungsmuster der einzelnen Spezies verändern sich deutlich bei unterschiedlichen Ionisationsenergien. Zudem konnte gezeigt werden, daß durch das nicht perfekte Vakuum im unteren Massenbereich zusätzliche Spezies detektiert werden, die nicht in der Probe enthalten sind (Bestandteile der Luft), und ggf. im Ionisator als Radikale zu weiteren Spezies rekombinieren – diese Reaktionskinetik muß bei der Analyse von Massenspektren mit berücksichtigt werden, um korrekte Aussagen über die zu bestimmende Plasmazusammensetzung treffen zu können. Neben der qualitativen Analyse der Massenspektren konnten auch eine quantitative Analyse mittels der zwei verwendeten statistischen Methoden „Methode der kleinsten Quadrate“ und „Bayes-Analyse“ über die Zusammensetzung der Probe/des Plasmas durchgeführt werden, wobei die Ergebnisse den Erwartungen entsprach.

---

# Anhang

---

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Ersatzschaltbild zur Erläuterung der Leistungseinkopplung . . . . .	3
Abbildung 2	Zur Erläuterung der Hysterese (Entnommen aus [Keu07]) . . . . .	4
Abbildung 3	Schematische Skizze des verwendeten 'BIODECON'-Reaktors (Entnommen aus dem Seminarvortrag 'Sterilization of biological systems using plasmas' von Helmut Halfmann) . . . . .	5
Abbildung 4	Typischer Aufbau eines Quadrupols in einer differentiellen Pumpstufe in einem ICP (Versuchsaufbau) [CBK05, S. 11] . . . . .	6
Abbildung 5	Ionisationsquerschnitt verschiedener Gase . . . . .	7
Abbildung 6	Äquipotentiallinien . . . . .	9
Abbildung 7	Elektrodenanordnung . . . . .	9
Abbildung 8	(a) Bereiche stabiler Lösungen der Mathieu'schen Differentialgleichung. (b) Bereiche stabiler Lösungen für die axiale und radiale Bewegung der Ionen in der Paulfalle. (aus [Bla08, S. 67]) . . . . .	9
Abbildung 9	Stabilitätsdiagramm für ersten Stabilitätsbereich . . . . .	10
Abbildung 10	Stabilitätsdiagramme 1. Ordnung im $(U,V)$ -Raum . . . . .	11
Abbildung 11	Massenspektrum des Hintergrundes . . . . .	14
Abbildung 12	Massenspektrum von Argon . . . . .	15
Abbildung 13	Massenspektrum von Methan $\text{CH}_4$ . . . . .	15
Abbildung 14	Massenspektrum von Acetylen $\text{C}_2\text{H}_2$ . . . . .	19
Abbildung 15	Massenspektrum von Ethen $\text{C}_2\text{H}_4$ . . . . .	19
Abbildung 16	Massenspektrum der unbekanntem Mischung . . . . .	20
Abbildung 17	Vergleich $\text{CH}_4$ -Gas mit $\text{CH}_4$ -Plasma bei $P = 16 \text{ W}$ . . . . .	21
Abbildung 18	Vergleich $\text{CH}_4$ -Gas mit $\text{CH}_4$ -Plasma bei $P = 47 \text{ W}$ . . . . .	22
Abbildung 19	Vergleich $\text{CH}_4$ -Gas mit $\text{CH}_4$ -Plasma bei $P = 195 \text{ W}$ . . . . .	22
Abbildung 20	Vergleich $\text{Ar}/\text{O}_2$ -Gas mit $\text{Ar}/\text{O}_2$ -Plasma bei $P = 200 \text{ W}$ mit und ohne Verunreinigung . . . . .	23

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Auftretende Massen und zugeordnete Ionen .....	13
Tabelle 2	Partialdrücke der Komponenten der unbekanntem Mischung .....	20
Tabelle 3	Die Ergebnisse der Bayes-Analyse .....	21

## Literatur

- [Bla08] BLAUM, Klaus: Massenspektrometrie und Teilchenfallen / Johannes Gutenberg Universität Mainz, WA QUANTUM/MATS. Version: 2008. [http://www.quantum.physik.uni-mainz.de/lectures/2007/ws0708\\_massenspektrometrie/Skript\\_24-01-2008.pdf](http://www.quantum.physik.uni-mainz.de/lectures/2007/ws0708_massenspektrometrie/Skript_24-01-2008.pdf). – Vorlesungsscript WS07/08. – Online-Ressource. Stand: 24.01.2008
- [Bud92] BUDZIKIEWICZ, Herbert: *Massenspektrometrie – Eine Einführung*. Dritte, erweiterte Auflage. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1992. – ISBN 3-527-26870-7
- [CBK05] CONSOLI, A. ; BENEDIKT, J. ; KEUDELL, A. von: *Massenspektrometrie in reaktiven Plasmen*. Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Physik, Arbeitsgruppe Reaktive Plasmen, 10 2005
- [Hab68] HABFAST, Karleugen: Massenspektrometrische Apparate. In: KIENITZ, Hermann (Hrsg.): *Massenspektrometrie*. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1968, Kapitel B1, S. 29–124
- [Hof03] HOFFMANN, Thorsten: Spurenanalytik organischer Verbindungen, Vorlesungsscript WS03/04, Teil 4 / Johannes Gutenberg Universität Mainz, Anorganische und Analytische Chemie. Version: 2003. <http://www.ak-hoffmann.chemie.uni-mainz.de/pdf/script/script4.pdf>. – Vorlesungsscript. – Online-Ressource. Zugriff: 29.03.2008
- [Keu07] KEUDELL, Achim von: Einführung in die Plasmaphysik / Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Physik und Astronomie, Institut für Experimentalphysik II, AG Reaktive Plasmen. Version: Feb. 2007. <http://www.ruhr-uni-bochum.de/reaktiveplasmen/german/lehre/vorlesungen/einfuehrungplasma/skriptPP.pdf>. – Vorlesungsscript. – Online-Ressource. Version: 19.02.2007
- [Kie68] KIENITZ, Hermann: Geschichtliche Entwicklung der Massenspektrometrie. In: KIENITZ, Hermann (Hrsg.): *Massenspektrometrie*. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1968, Kapitel A1, S. 3–11
- [Kuc94] KUCHLING, Horst: *Taschenbuch der Physik*. 14. Auflage. Leipzig-Köln : Fachbuchverlag, 1994. – ISBN 3-343-00858-3
- [Pau90] PAUL, Wolfgang: Elektromagnetische Käfige für geladene und neutrale Teilchen (Nobel-Vortrag). In: *Angewandte Chemie* 102 (1990), Juli, Nr. 7, S. 780 – 789. – Deutsche Fassung des Nobel-Vortrags
- [Pau93] PAUL, Wolfgang: Electromagnetic traps for charged and neutral particles Nobel Lecture, December 8, 1989. (1993), 601 - 622. [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1989/paul-lecture.pdf](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1989/paul-lecture.pdf). – Nobel Lecture 1989

### Liste der Versionen

Version	Datum	Bearbeiter	Bemerkung
0.9	30.04.2008	Flö/Krä	Versuchsdurchführung
1.0	28.05.2008	Flö/Krä	Versuchsauswertung
1.1	09.07.2008	Krä	Korrekturen