

# Betrieb von Ionenresonanz-Massenspektrometern mit variablen Speicherfeldern

von der Fakultät für  
Elektrotechnik, Informationstechnik und Medientechnik  
der Bergischen Universität Wuppertal  
genehmigte

---

**Dissertation**

---

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von

Michael Kleinmann (geb. Schmidt), M.Sc.  
aus Remscheid

Wuppertal 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 12.10.2018  
Hauptreferent: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Stefan Butzmann  
Koreferent: Univ.-Prof. Dr. Thorsten Benter

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20181018-141906-9

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20181018-141906-9>]

# Danksagung

Die vorliegende Dissertation ist während meiner Arbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Sensorik und messtechnische Systeme an der Bergischen Universität Wuppertal in Zusammenarbeit mit der Carl Zeiss SMT GmbH in Oberkochen entstanden.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Stefan Butzmann für die umfassende Betreuung und das entgegengebrachte Vertrauen. Die zahlreichen Diskussionen, die ich mit ihm führen durfte, ebenso wie seine Anregungen haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ich möchte mich im Weiteren bei meinen Kollegen und den Studenten vom Lehrstuhl für Sensorik und messtechnische Systeme für die Unterstützung und motivierende Arbeitsatmosphäre bedanken, insbesondere bei Dr. Albrecht Brockhaus, mit dem ich nicht nur interessante Diskussionen, sondern auch gemeinsame Reisen zur ASMS erleben konnte.

Des Weiteren danke ich Herrn Univ.-Prof. Dr. Thorsten Benter für die Übernahme des Koreferats und die fachliche Unterstützung, genau wie den Mitarbeitern des Lehrstuhls für physikalische Chemie der Bergischen Universität Wuppertal für die freundschaftliche und hervorragende Kooperation.

Zusätzlich möchte ich mich bei Dr.-Ing. Michel Aliman, Dr.-Ing. Hin Yiu A. Chung sowie den Mitarbeitern der iTrap-Entwicklungsabteilung der Firma Carl Zeiss SMT GmbH für die ausgezeichnete Zusammenarbeit bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Albrecht Glasmachers für die Motivation zu dieser Arbeit und die eingebrachten Ideen.

Schlussendlich möchte ich besonders herzlich meiner Frau, meiner Familie und meinen Freunden für ihr Verständnis, die vielen Ratschläge und den großen Rückhalt danken.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Gegenstand und Gliederung der vorliegenden Arbeit . . . . .	3
1.2	Stand der Technik . . . . .	3
1.2.1	FT-ICR . . . . .	4
1.2.2	Orbitrap . . . . .	5
1.2.3	Quadrupol-Ionenfalle . . . . .	6
1.3	Motivation . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Ionenspeicherung</b>	<b>11</b>
2.1	Ionenbewegung in 3D-Quadrupolfeldern . . . . .	11
2.2	Mathieu-Gleichung . . . . .	14
2.2.1	Massenbereich . . . . .	17
2.3	Pseudopotential . . . . .	20
2.4	Massenbestimmung . . . . .	21
2.5	Simulation der Ionenbewegung . . . . .	22
2.5.1	Ionenbewegung unter alternativen Signalformen . . . . .	27
2.6	Matrix-Methoden . . . . .	30
2.6.1	Genauigkeit der Matrixmethoden . . . . .	33
2.7	Stabilität der Ionenbewegung . . . . .	34
2.8	Ionenerzeugung . . . . .	37
2.8.1	Elektronenionisation . . . . .	37
2.8.2	Ioneneinlass . . . . .	40
<b>3</b>	<b>Speicherfelderzeugung</b>	<b>45</b>
3.1	Sinusgenerator . . . . .	47
3.1.1	Hochvolt-Oszillator . . . . .	48
3.1.2	Frequenzeinstellung . . . . .	50
3.1.3	Amplitudenregelung . . . . .	55
3.1.4	Transformator . . . . .	58

3.1.5	Fazit . . . . .	68
3.2	Rechteck-/Trapezgenerator . . . . .	70
3.3	Ansteuerung der Vollbrücke . . . . .	73
3.4	Kaskadenschaltung . . . . .	78
3.5	Hochvoltmodul . . . . .	85
3.5.1	Isolierte Haupt-Spannungsversorgung . . . . .	86
3.5.2	Amplitudeneinstellung . . . . .	90
3.5.3	Flankensteuerung . . . . .	91
3.5.4	Effizienz des Hochvoltmoduls . . . . .	95
3.5.5	Fazit . . . . .	96
<b>4</b>	<b>Ionenanregung</b>	<b>99</b>
4.1	Grenzamplitude . . . . .	100
4.2	Pulsanregung . . . . .	102
4.3	Resonanzanregung . . . . .	104
4.4	SWIFT-Anregung . . . . .	104
<b>5</b>	<b>Ionennachweis</b>	<b>107</b>
5.1	Ladungssensitiver Verstärker . . . . .	111
5.1.1	Rauschbetrachtung . . . . .	114
5.2	Intrinsische Kompensation . . . . .	117
5.2.1	Transkonduktanzverstärker . . . . .	117
5.2.2	Kapazitive Einkopplung . . . . .	119
5.2.3	Abgleich der Kompensation . . . . .	122
5.2.4	Vergleich der Kompensationskonzepte . . . . .	124
5.3	Filterverstärker . . . . .	126
5.4	Einkopplung der Anregungssignale . . . . .	131
5.5	Fazit . . . . .	132
<b>6</b>	<b>Analyse des Gesamtsystems</b>	<b>133</b>
6.1	Rauschanalyse . . . . .	133
6.2	Massenspektren mit rechteck- und sinusförmigen Speicherfeldspannungen	136
6.3	Selektive Ionenanregung . . . . .	139
6.4	Erweiterter Massenbereich . . . . .	143
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>145</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>149</b>

## Abkürzungsverzeichnis

ADC	engl. analog-digital-converter - Analog-Digital-Wandler
CID	engl. collision-induced dissociation - kollisionsinduzierte Dissoziation
CSA	engl. charge sensitive amplifier - ladungssensitiver Verstärker
DAC	engl. digital-analog-converter - Digital-Analog-Wandler
DC	Gleichanteil
DDS	direkte digitale Synthese
ESR	engl. equivalent series resistance - äquivalenter Serienwiderstand
FDA	engl. fully differential amplifier - voll-differentieller Operationsverstärker
FEM	direkte digitale Synthese
FFT	engl. fast Fourier transform - schnelle Fourier-Transformation
FHWM	engl. full width at half maximum - Halbwertsbreite
FPGA	engl. field-programmable gate array - programmierbarer Logikbausteine
FT	Fourier-Transformation
HF	Hochfrequenz
HV	Hochspannung
ICR	engl. ion cyclotron resonance - Ionen-Cyclotron-Resonanz
LMCO	engl. low-mass cutoff
MCP	engl. micro-channel plate - Mikrokanalplatte
MOSFET	Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor
MS	engl. mass spectrometer - Massenspektrometer

OP	Operationsverstärker
PWM	Pulsweitenmodulation
QIT	engl. quadrupole ion trap - Quadrupol Ionenfalle
RF	engl. radio frequency - Radio-/Hochfrequenz
SWIFT	engl. stored waveform inverse Fourier transform
VOC	engl. volatile organic compound - flüchtige organische Verbindung

## Symbolverzeichnis

Notation	Beschreibung
$A$	Fläche
$a$	Beschleunigung
$a, q$	Stabilitätskoeffizienten
$a_u, q_u$	Stabilitätskoeffizienten
$B$	Magnetische Flussdichte
$\beta$	Stabilitätsparameter
$C$	Kapazität
$D$	engl. duty cycle - Tastgrad
$E$	Elektrisches Feld
$d$	Durchmesser
$\bar{D}$	Pseudopotential
$e$	Elementarladung
$F_n$	Rauschzahl
$F$	Kraft
$f$	Frequenz

<b>Notation</b>	<b>Beschreibung</b>
$G$	Verstärkung
$I$	Strom
$k$	Kopplungsfaktor
$L$	Induktivität
$l$	Länge
$M$	Massezahl
$m$	Masse
$M_G$	Gegeninduktivität
$m_H$	Wasserstoffmasse
$M_{\text{Lim}}$	spektrale Grenzamplitude
$\mu_r$	Permeabilität
$N$	Windungszahl
$\omega$	Kreisfrequenz
$P$	Leistung
$\Phi$	elektrisches Potential
$Q$	Güte
$q$	Ladung
$R$	Widerstand
$\epsilon_r$	Permittivität
$r$	Radius
$\rho$	spezifischer Widerstand
$s$	Strecke
$t$	Zeit
$U$	Spannung
$\tau_g$	Gruppenlaufzeit
$\tau$	Ladezeitkonstante

<b>Notation</b>	<b>Beschreibung</b>
$u$	atomare Masseneinheit
$v$	Geschwindigkeit
$W$	Energie
$x,y,z$	Ortskoordinaten
$Z$	Ladungszahl
$ Z $	Impedanz
$m/z, M/Z$	Masse-zu-Ladung-Verhältnis

# 1 Einleitung

Die Massenspektrometrie ist ein etabliertes Verfahren zur Analyse von gasförmigen oder in die Gasphase überführten Proben hinsichtlich ihrer molekularen Zusammensetzung. Dabei wird das Masse-zu-Ladung-Verhältnis und die entsprechende Häufigkeit einzelner, ionisierter Komponenten erfasst. Das Feld geeigneter Anwendungen reicht von der Untersuchung chemischer Verbindungen und deren Reaktionen, der industriellen Prozessüberwachung über die Identifizierung von Substanzen im medizinischen Rahmen bis hin zu sicherheitsrelevanten bzw. kriminologischen Aspekten wie der Detektion von Sprengstoffen oder Drogen.

Im Laufe des vergangenen Jahrhunderts wurden viele verschieden konzipierte Massenspektrometer entwickelt, welche für spezifische Anwendungen jeweils Vor- und Nachteile besitzen. Sie lassen sich hinsichtlich ihrer Sensitivität, Massenauflösung und Genauigkeit, ihres Dynamikumfangs, der Messgeschwindigkeit sowie auch ihres Kostenaufwandes charakterisieren und unterscheiden.

Das grundlegende Funktionsprinzip eines Massenspektrometers ist dabei immer dasselbe (vgl. Abbildung 1.1). Zunächst muss der gasförmige Analyt ionisiert werden a). Hierzu stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, welche unter anderem von der gewünschten Applikation und dem Druckbereich, in welchen sie eingesetzt werden können, abhängen. Der Vorgang der Ionisation ermöglicht es, im Anschluss die Bestandteile der Matrix nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis trennen zu können. Die Separation selbst erfolgt mit Hilfe von magnetischen oder elektrischen Feldern b) und fußt auf dem Sachverhalt, dass Ionen ungleicher Masse unterschiedliche beschleunigte Bewegungen innerhalb dieser Felder ausführen.

Um im Anschluss ein Massenspektrum generieren zu können, müssen die Ionen unterschiedlicher Masse detektiert werden c). Im einfachsten Fall kann dies destruktiv erfolgen, indem die Ionen z. B. auf Mikrokanalplatten (engl. MCP - *microchannel plate*) geleitet und anschließend über Sekundäremissionen registriert werden. Alternativ ist eine zerstörungsfreie Messung möglich, indem nicht der direkte Ionenstrom

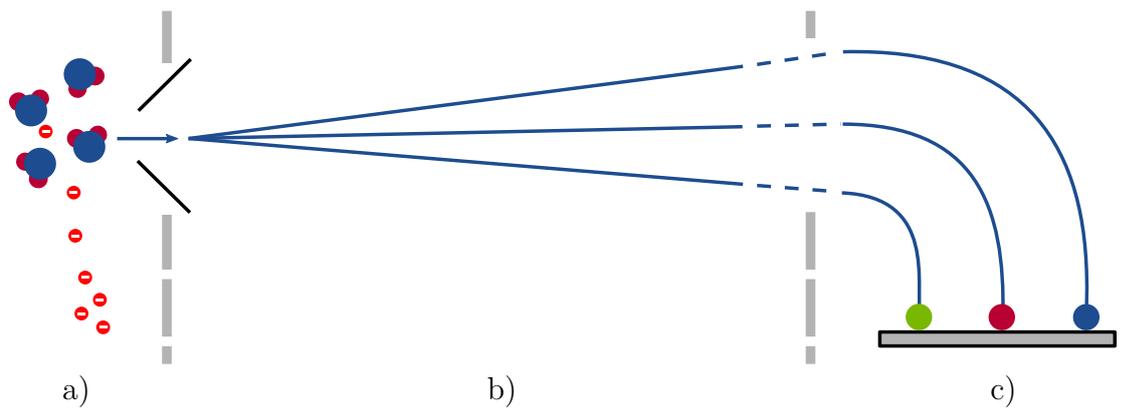


Abbildung 1.1: Aufbau eines Massenspektrometers

gemessen wird, sondern die Influenzladungsströme, welche die sich bewegenden Ionen auf geeigneten Elektroden induzieren. Hierzu müssen die Ionen auf stabilen Bahnen gehalten werden, damit ihre Schwingungsbewegungen über ausreichend lange Zeiträume hinweg beobachtet werden können.

Beide Auswerteverfahren haben ihre individuellen Stärken und Schwächen. Die destruktiven Partikeldetektoren sind in der Regel günstiger und werden z. B. bei linearen Quadrupol- oder Flugzeitmassenspektrometern (engl. *Time-of-flight mass spectrometer*, TOF) eingesetzt.

Für die hochauflösende Massenspektrometrie werden überwiegend die zuvor beschriebenen indirekten Analyseverfahren verwendet, welche die Ionen im Messvorgang nicht zerstören. Bei der Detektion mit Hilfe von Influenzladungsströmen werden jeweils die charakteristischen Resonanzfrequenzen der Ionenbewegungen vermessen. Allgemein sind Frequenzen unter allen physikalischen Größen mit der höchsten Genauigkeit messbar [Gr13]. Die Ionen-Resonanzfrequenzen werden dabei meist nicht direkt, sondern indirekt über das Aufzeichnen einer Messtransiente und anschließender Fourier-Transformation erfasst. Daher werden Massenspektrometer, welche mit diesem Messprinzip arbeiten, auch Fourier-Transformation-Massenspektrometer genannt (FT-MS). Für den Erfolg dieser Messmethodik sind hoch sensitive Verstärker nötig, da die Influenzladungsströme sehr klein sind.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einem dieser Massenspektrometer, dem Ionenresonanz-Quadrupol-Massenspektrometer. Quadrupol-Massenspektrometer existieren generell in unterschiedlichen Ausführungen. In diesem Fall wird die Quadrupol-Ionenfalle betrachtet bzw. verwendet, welche im FT-MS Modus betrieben wird. Das

Ziel ist es, die Eigenschaften bisher entwickelter Systeme zu verbessern und zu erweitern. Hierzu gehören unter anderem ein vergrößerter Massenbereich, eine höhere Empfindlichkeit und Dynamik.

### **1.1 Gegenstand und Gliederung der vorliegenden Arbeit**

Die Arbeit gliedert sich in die folgenden Unterpunkte:

Nach einem Blick auf den aktuellen Stand der Technik folgt die Motivation der Arbeit und die damit einhergehenden Voraussetzungen für das zu realisierende System.

Im zweiten Kapitel werden die Grundlagen der Ionenspeicherung mit einer Ionenfalle erläutert und die für die Analyse wichtigen Zusammenhänge beschrieben.

Kapitel drei befasst sich mit der Erzeugung von elektrischen Speicherfeldern und deren technische Realisierung.

In den Kapiteln vier und fünf werden die Hintergründe zur Ionenanregung sowie das Herzstück der hier vorgestellten Ionenfalle, die zerstörungsfreie Ionendetektion mittels Influenzladungen, erläutert.

Im sechsten Kapitel werden beispielhafte Messergebnisse gezeigt, welche die Eigenschaften und Möglichkeiten des Massenspektrometers beschreiben.

Zum Abschluss folgt eine kurze Zusammenfassung und ein Ausblick auf weitere mögliche Arbeiten.

### **1.2 Stand der Technik**

Da es sich bei dem in dieser Arbeit verwendeten Massenspektrometer um ein FT-Massenspektrometer handelt, werden im Folgenden auch nur gleichartige Massenspektrometer betrachtet. Hierbei können grundlegend drei Varianten charakterisiert werden. Sie unterscheiden sich darin, welche Art von Feld zur Ionenspeicherung verwendet wird (siehe Abbildung 1.2).

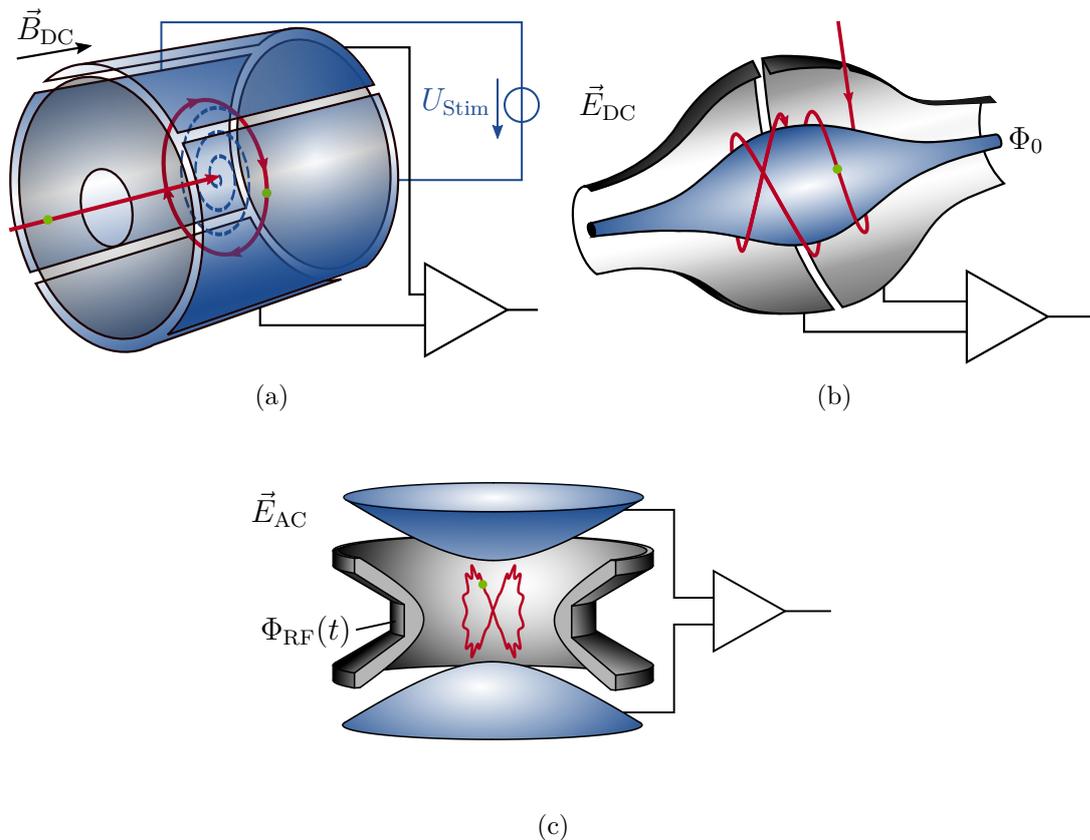


Abbildung 1.2: Fourier-Transformation-Massenspektrometer, a) FT-ICR, b) Orbitrap, c) 3D-Quadrupol-Ionenfalle

### 1.2.1 FT-ICR

Erstmals eingesetzt wurde die Technik der Influenzladungsdetektion bei Ionenzyklotronresonanz-Geräten, Abbildung 1.2 a), besser bekannt als FT-ICR (engl. *Fourier-transform ion cyclotron resonance*), in den 1970er Jahren [Co76]. Hierbei werden homogene Magnetfelder verwendet, um die Ionen auf stabilen Kreisbahnen zu halten. Die Ionen werden dabei zunächst über eine Transferstrecke parallel zum wirkenden Magnetfeld in eine zylinderförmige Elektrodenanordnung geleitet. Erreichen sie deren Zentrum, werden sie über geeignete, an den Deckeln anliegende Potentiale abgebremst. Somit wird verhindert, dass sie sich erneut aus der Anordnung entfernen. Durch eine Wechselspannung  $U_{Stim}$ , welche kurzzeitig auf Zweien der insgesamt vier seitlichen Elektroden anliegt, werden die Ionen senkrecht zum Magnetfeld angeregt. Aufgrund der Lorentzkraft sowie des Anregungssignals führen sie dann eine erzwungene Kreisbewegung mit zunehmenden Radius aus. Im Anschluss zur Anregungsphase bewegen sie sich nun frei auf der erreichten Kreisbahn und induzieren dabei In-

fluenzladungsströme, welche auf den zwei übrigen seitlichen Elektroden detektiert werden. Die Schwingungsfrequenz der Ionenkreisbewegung ist dabei von der Stärke des Magnetfeldes sowie der Masse und Ladung des Ions abhängig:

$$f_c = \frac{q B}{2 \pi m}. \quad (1.1)$$

Mit FT-ICR Massenspektrometern lassen sich sehr hohe Auflösungen von bis zu 2.000.000 (FHWM) bei 400 u [Mar10]<sup>1</sup> erreichen sowie sehr schwere Ionen einspeichern. Allerdings werden dafür sehr starke Magnetfelder von mehreren Tesla benötigt, wodurch die Geräte sehr teuer sind und viel Platz in Anspruch nehmen.

### 1.2.2 Orbitrap

Erst seit vergleichsweise kurzer Zeit (kommerzielle Einf. ca. 2005) gibt es das sog. Orbitrap-Massen-spektrometer (siehe Abbildung 1.2 b)). Es verwendet statische elektrische Felder, welche eingespeiste Ionen auf quasi-stabile Umlaufbahnen (Orbits) um eine zentrale Elektrode herum lenken, woher auch der Name Orbitrap stammt. Die Orbitrap besteht aus zwei gewölbten Elektroden, deren Radius zu den Seiten der Zelle abnimmt. Die äußere Elektrode ist konkav, in der Mitte geteilt und befindet sich üblicherweise auf Massepotential. Die Teilung dient der differentiellen Detektion der Influenzladungsströme. An der konvexen inneren Elektrode wird ein statisches Potential  $\Phi_0$  angelegt.

Es wird ein aufwendiges System aus Transferstrecken benötigt, um die Ionen mit einer definierten Geschwindigkeit in das Innere der Orbitrap zu befördern. Durch ihre Trägheit wird die elektrostatische Anziehung zur inneren Elektrode ausgeglichen. Bewegen sie sich in Richtung der Orbitrap-Ränder, werden sie durch das ansteigende elektrische Feld zurück zum Zentrum beschleunigt<sup>2</sup>. Damit ergibt sich eine spiralförmige Ionenbewegung.

Wie auch bei FT-ICR Massenspektrometern können sehr hohe Auflösungen erreicht werden. Zwar sind zum Erzeugen der benötigten statischen elektrischen Felder Potentiale  $\Phi_0$  von mehreren Kilovolt nötig, da diese aber relativ leicht zu realisieren

<sup>1</sup>Das Auflösungsvermögen wird über  $R = m/\Delta m$  bestimmt und beschreibt, wie gut einzelne Massenpeaks separierbar sind.

<sup>2</sup>Das elektrostatische Feld nimmt zu, da der Abstand der Elektroden zueinander zum Rand hin kleiner wird.

sind, kosten Orbitrap-Massenspektrometer weniger als vergleichbare ICR-Geräte. Die Vakuumanforderungen für den Betrieb sind allerdings äußerst hoch (ca.  $10^{-10}$  mbar). Außerdem können Ionen nicht beliebig lange gespeichert werden. Maximal wurden bisher Speicherzeiten von wenigen Sekunden erreicht. Aufgrund von Stößen mit dem Hintergrundgas, Fehlern in der Elektrodenkeometrie oder sonstigen Störeinflüssen geraten die Ionen in Kontakt mit einer der Elektroden. Für die größten Auflösungen sind Elektroden mit Fertigungstoleranzen im nm-Bereich nötig. Die Frequenz der Ionenbewegung bestimmt sich bei der Orbitrap nach

$$f_{\text{orbit}} = \frac{\sqrt{\frac{q}{m} \cdot k}}{2\pi}, \quad (1.2)$$

wobei  $k$  der Feldkrümmung entspricht [Mar10].

### 1.2.3 Quadrupol-Ionenfalle

Wolfgang Paul gelang es Anfang der 1950er Jahre, Ionen in elektrischen Wechselfeldern einzufangen [Paul56]. Dies erreichte er, indem er sog. Ionenfallen mit hyperbolischen Elektroden entwickelte (Abbildung 1.2 c)). Es gab mehrere Versuche die Technik, wie bei dem FT-ICR, mit einer zerstörungsfreien Influenzladungsmessung zu koppeln. Generell besteht dabei jedoch die Problematik von massiven Störströmen durch das elektrische Speicherfeld, welche aber z. B. mit Kompensationsverfahren reduziert werden können. Ansonsten bietet eine Quadrupol-Ionenfalle den Vorteil einer nahezu beliebig langen Beobachtungszeit und der Möglichkeit, Ionen, wie auch bei FT-ICR-MS, gezielt zu manipulieren. Ebenfalls bietet es einen robusten sowie kostengünstigen Aufbau und stellt damit insgesamt eine ernstzunehmende Alternative zu den beiden anderen FT-Massenspektrometern dar.

Bei einem Massenspektrometer auf Basis einer Quadrupol-Ionenfalle werden die Ionen durch das schnelle und ständige Umpolen des an der ringförmigen Elektrode anliegenden Potentials  $\Phi_{\text{RF}}(t)$  fortlaufend zurück zum Zentrum der Falle hin beschleunigt und damit erfolgreich eingespeichert. Dabei führen sie eine oszillierende Bewegung aus, deren Frequenz zum Masse-zu-Ladung-Verhältnis der Ionen proportional ist:

$$f_{\text{ion}} \propto \frac{q \hat{\Phi}_{\text{RF}}}{m f_{\text{RF}} r_0}. \quad (1.3)$$

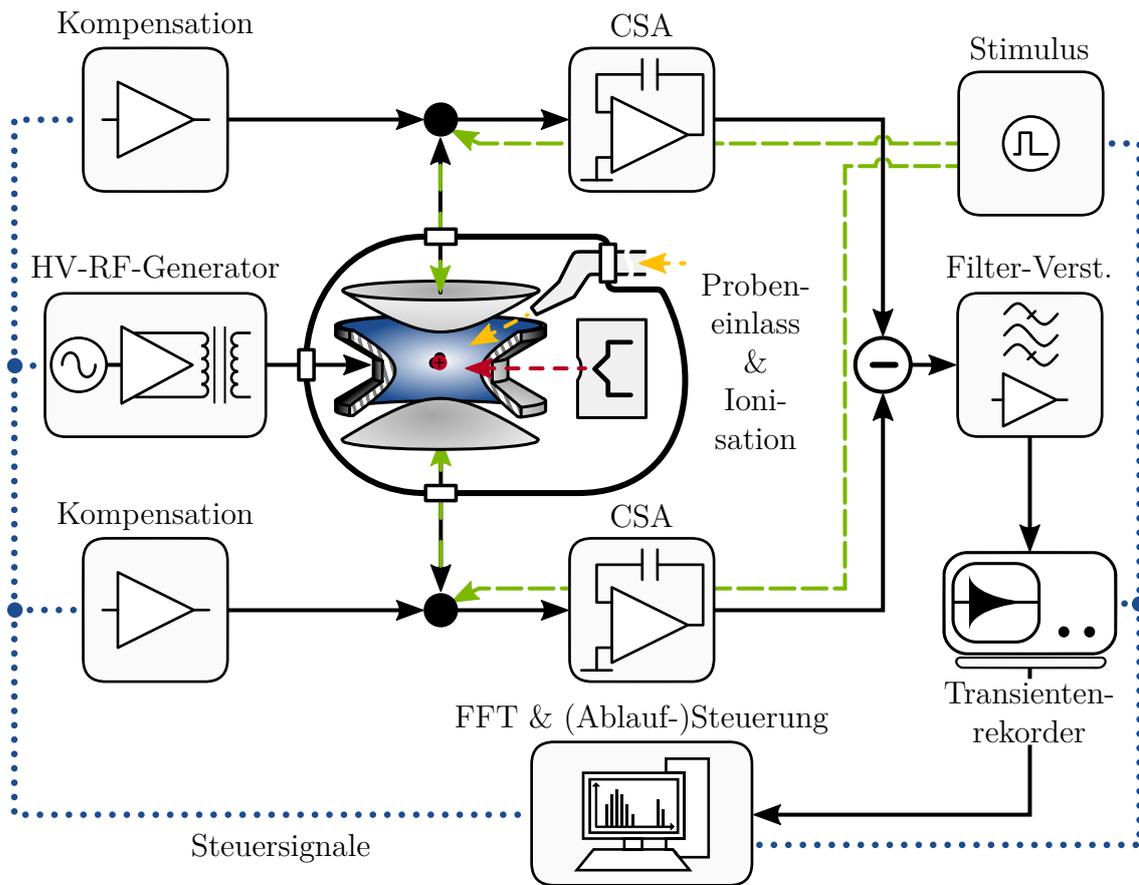


Abbildung 1.3: Aufbau eines Ionenfallen-Massenspektrometers mit Influenzladungsdetektion

Ihre Frequenz ist weiterhin von der Amplitude  $\hat{\Phi}_{\text{RF}}$  und Frequenz  $f_{\text{RF}}$  des verwendeten Spannungssignals sowie der Geometrie bzw. Größe der Ionenfalle  $r_0$  abhängig. Innerhalb des elektrischen Wechselfeldes bewegen sich dabei schwere Ionen langsamer als leichte. Somit kann über die Ionenschwingungsfrequenz auf die Masse der Ionen zurückgeschlossen werden. Hierzu werden die Influenzladungsströme, welche die Ionen auf der oberen und unteren Elektrode der Ionenfalle induzieren, detektiert.

Abbildung 1.3 zeigt den generellen Aufbau eines Ionenfallen-Massenspektrometers mit Detektion der Influenzladung, wie er auch in den bisherigen Arbeiten von z.B. [Gen05] und [Lau15] verwendet wurde. Das Herzstück stellt die Ionenfalle innerhalb einer Vakuumkammer dar. Das für das elektrische Wechselfeld benötigte Spannungssignal wird typischerweise mit Hilfe von Schwingkreisen erzeugt (HV-RF-Generator). Für die empfindliche Ionendetektion wird ein ladungsempfindlicher Verstärker benötigt (engl. *charge sensitive amplifier*, CSA). Dieser muss mit einer Kompensationschal-

tung kombiniert werden, um etwaige Störsignale durch das elektrische Wechselfeld zu unterdrücken. Da dies nie in vollständigem Maße gelingt und die Signale des CSA meist noch sehr klein sind, werden sie gefiltert und weiter verstärkt (Filter-Verstärker). Damit eine Messung der Ionenresonanzfrequenzen überhaupt möglich wird, müssen die Ionen zunächst angeregt werden (Stimulus), sodass ihre Bewegungen ausreichend große Schwingungsamplituden aufweisen. Zur abschließenden Auswertung müssen die Ionensignale aufgezeichnet (Transientenrekorder) und aufbereitet bzw. in ein verwertbares Massenspektrum umgewandelt werden (FFT engl. *fast Fourier transform*).

Einen essentiellen Bestandteil eines Massenspektrometers stellt überdies die Ionisation und ein eventueller Ionentransport dar, deren Optimierung mittlerweile einen großen Teil der allgemeinen Forschungs- und Entwicklungsvorhaben einnimmt. Es existieren viele verschiedene Ionisierungsmethoden, welche nicht für alle Massenbereiche bzw. Analyten geeignet sind. Für die Arbeiten am Lehrstuhl für Sensorik und Messtechnische Systeme an der Bergischen Universität Wuppertal stehen allerdings andere Aspekte des Massenspektrometers im Vordergrund. Daher wird hier vorwiegend auf die einfach zu realisierende Elektronenionisation (EI) zurückgegriffen.

## 1.3 Motivation

Die vorliegende Arbeit baut auf den Arbeiten von Aliman [Al98], Rozic [Roz06], Gencol [Gen05] und Laue [Lau15] auf. Sie alle haben das Funktionsprinzip eines Quadropul-Massenspektrometers mit Influenzladungsdetektion sukzessive optimiert. Im Fokus stand hierbei größtenteils die Reduktion der vorhandenen Störsignale. Zur Analyse wurden hauptsächlich leichtere Probensubstanzen, wie z.B. Aceton verwendet.

Durch seinen einfachen Aufbau ist ein solches Massenspektrometer allgemein für eine Vielzahl von Anwendungen attraktiv. Im medizinischen Bereich werden typischerweise sehr komplexe Moleküle untersucht, welche große Masse-zu-Ladung-Verhältnisse aufweisen können (siehe Abbildung 1.4 a)). In ihrer Grundmasse können sie mehrere Tausend  $u^3$  erreichen. Meist werden aber auch ihre Fragmente betrachtet, welche dann häufig im Bereich von 100-2000  $u$  liegen. Bei Sprengstoff- oder Drogenuntersuchungen

---

<sup>3</sup>Mit  $u$  wird die atomare Masseneinheit bezeichnet. Sie ergibt sich aus  $1/12$  der Masse eines Atoms des Kohlenstoff- $^{12}C$ -Isotops

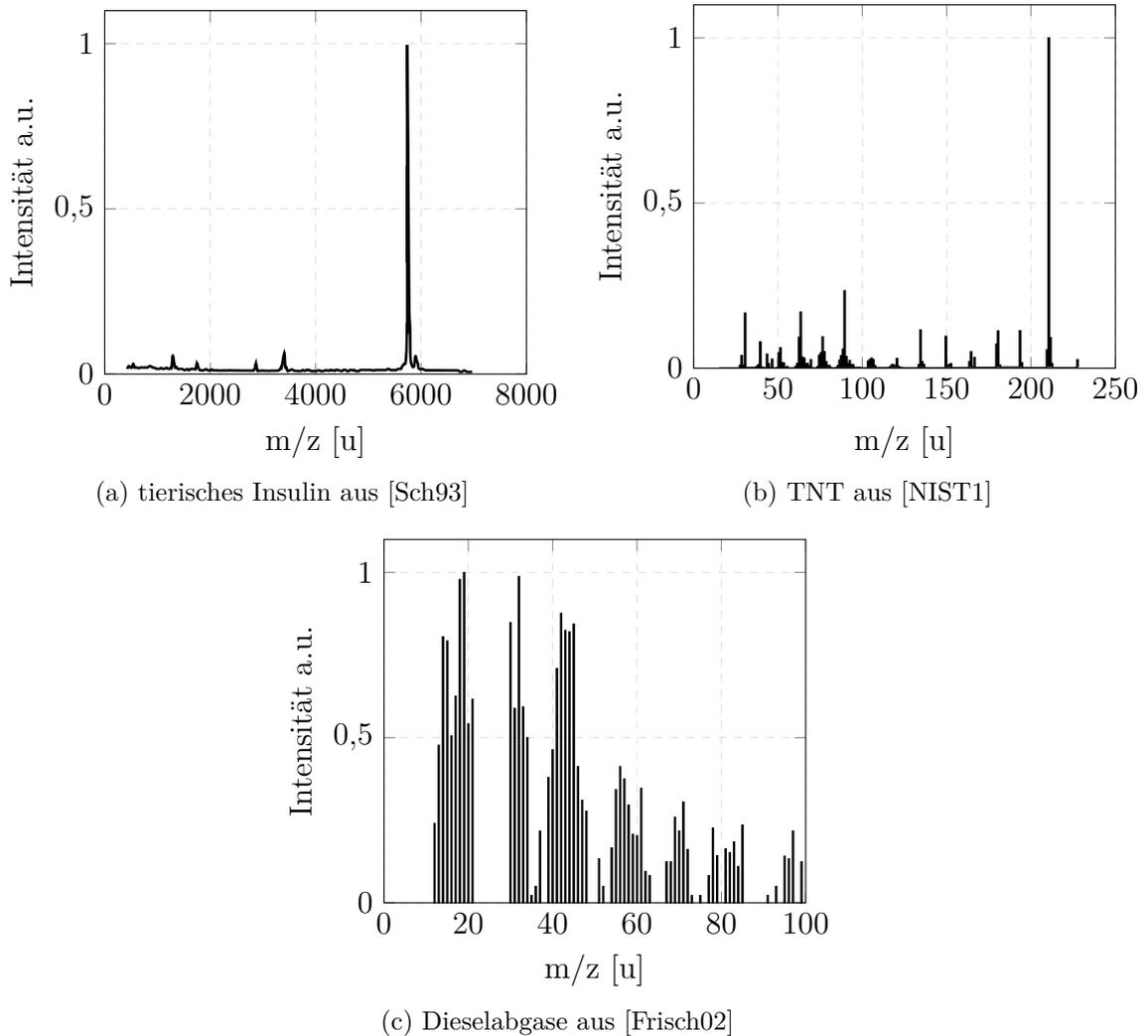


Abbildung 1.4: Beispielspektren

ist hingegen der Massenbereich von wenigen Hundert u interessant (siehe Abbildung 1.4 b)). Daneben existiert auch noch das große Feld der Restgasuntersuchungen, wie beispielsweise zur Kontrolle von Kraftfahrzeugemissionen. Hier stehen sehr leichte Substanzen, z. B. Stickoxide oder kurzkettige Kohlenwasserstoffe, im Vordergrund (siehe Abbildung 1.4 c)).

Ein universell einsetzbares Massenspektrometer sollte folglich einen großen Massenbereich abdecken können<sup>4</sup>. Bei einem Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometer ist dieser unter anderem abhängig von den Eigenschaften des elektrischen Wechselfeldes, genauer von der Frequenz und Amplitude des verwendeten Spannungssignals, sowie

<sup>4</sup>Hierbei ist zu berücksichtigen, dass je nach Anwendung unterschiedliche Ionisierungslösungen benötigt werden.

der Zellgeometrie.

Die bisher entwickelten Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometer verwenden fast ausschließlich eine feste Speicherfeldfrequenz von 1 MHz. Dies hat Vorteile hinsichtlich des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der Messsignale und des Auflösungsvermögens. Sollen allerdings schwerere Ionen nachgewiesen werden, sind hierbei dann sehr große Spannungen nötig. Die Erzeugung von hochfrequenten Wechselspannungen im Kilovolt-Bereich ist dabei mit erhöhtem Aufwand verbunden. Bei höheren Drücken in der Vakuumkammer kann es sogar zu unerwünschten Gasentladungen kommen. Somit ist der Massenbereich bisheriger Aufbauten begrenzt.

Die Speicherfeldfrequenz geht, anders als die Speicherfeldspannung, quadratisch in den Massenbereich ein. Eine um den Faktor zwei kleinere Frequenz resultiert in einer viermal so großen speicherbaren Masse. Es bietet sich daher an, die Frequenz des Speicherfeldes variabel zu halten, um jeweils die optimalen Betriebspunkte für die nachzuweisenden Ionen verwenden zu können.

Durch den zusätzlichen Freiheitsgrad einer variablen Speicherfeldfrequenz, ergeben sich völlig neue Möglichkeiten für das Ionenfallen-Massenspektrometer. Neben dem erweiterten Massenbereich können Ionen bei unterschiedlichen Betriebsparametern bzw. Ionenresonanzfrequenzen beobachtet werden. Über eine Kombination der Messungen kann z. B. die Messgenauigkeit erhöht werden. Auch für Fragmentierungsuntersuchungen kann über die Frequenz des Speicherfeldes eine gezielte Steuerung stoßinduzierter Dissoziationen (engl. CID - *collision-induced dissociation*) erfolgen (siehe [Xu16]). Die CID ermöglicht es z. B. die Struktur von komplexeren Molekülen zu untersuchen, indem die einzelnen Bestandteile analysiert werden.

Um derartige Aspekte mit einem Ionenfallen-Massenspektrometer, welches eine Influenzladungsdetektion verwendet, verbinden zu können, sind neue Konzepte zur Speicherfelderzeugung, der Ionenanregung sowie Signaldetektion notwendig. Die Entwicklung eines entsprechenden Systems stellt die zentrale Motivation der vorliegenden Arbeit dar. Ein Fokus liegt dabei auf der Erprobung von in diesem Rahmen neuartigen, nicht-sinusförmigen Wechselfeldern zur Ionenspeicherung.

## 2 Ionenspeicherung

Bevor näher auf die einzelnen technischen Gesichtspunkte des Massenspektrometers eingegangen werden kann, ist zunächst ein Blick auf die physikalischen Grundlagen nötig. Wie im Kapitel 1 aufgezeigt wurde, beruht die zerstörungsfreie Ionendetektion auf dem Prinzip der Ionenspeicherung. Erst dieses ermöglicht es, Ionen über längere Zeiträume hinweg zu beobachten. Hierzu müssen die Ionen mit geeigneten magnetischen oder elektrischen Feldern zu einer räumlich begrenzten, stabilen Bewegung gezwungen werden. In dieser Arbeit wird hierzu die bereits zuvor genannte Ionenfalle verwendet, welche mit elektrischen Wechselfeldern arbeitet.

Im Folgenden sollen kurz die entsprechenden physikalischen Grundlagen und darauf aufbauend die Zusammenhänge der Masse-zu-Ladung-Bestimmung erläutert werden. Für eine detailliertere Herleitung sei auf die einschlägige Literatur, z. B. [Da95] oder [Mar97], verwiesen.

### 2.1 Ionenbewegung in 3D-Quadrupolfeldern

Allgemein erfahren Ionen im elektrischen Feld nach Lorentz eine Kraft von

$$\vec{F}_{\text{el}}(\vec{r}) = q \cdot \vec{E}(\vec{r}). \quad (2.1)$$

Über das Kräftegleichgewicht

$$m \cdot a(\vec{r}) = m \cdot \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = q \cdot \vec{E}(\vec{r}), \quad (2.2)$$

kann damit die Bewegungsgleichung, nach zweifacher Integration, bestimmt werden. Für ein örtlich konstantes und statisches elektrisches Feld führt das Ion eine gleichmäßig beschleunigte Bewegung aus. Hierbei wird es irgendwann mit einer der

## 2.1. Ionenbewegung in 3D-Quadrupolfeldern

felderzeugenden Elektroden kollidieren. Damit es räumlich stabil gespeichert werden kann, wird eine in allen drei Raumdimensionen wirkende, rücktreibende Kraft benötigt. Ein Ansatz hierzu liegt in der Verwendung sogenannter Quadrupolfelder, aufgrund derer die Ionenfalle auch als *quadrupole ion trap* (QIT) bekannt ist. Die besondere Feldanordnung wird durch die drei hyperbolisch geformten Elektroden, der Ringelektrode und zwei Deckelektroden, der Ionenfalle erreicht. Abbildung 2.1 zeigt hierzu einen Schnitt durch die Ionenfalle. Da der Aufbau der Ionenfalle zylindersymmetrisch ist, genügt eine zweidimensionale Betrachtung. Generell muss das elektrische Potential die Laplace-Gleichung,

$$\Delta\phi(\vec{r}) = 0, \quad (2.3)$$

erfüllen. Für die gegebene Elektrodenanordnung, bei welcher  $z_0 = r_0/\sqrt{2}$  gilt, ergibt sich damit für den typischen Fall, dass die Deckelektroden auf Massepotential liegen, ein Potential von

$$\phi(\vec{r},t) = \frac{\phi_{RF}(t)}{2r_0^2}(r^2 - 2z^2) + \frac{\phi_{RF}(t)}{2} \quad (2.4)$$

$$\text{mit } r^2 = x^2 + y^2$$

$$\text{und } \phi_{RF}(t) = U - V \cdot \psi_{RF}(t). \quad (2.5)$$

Das an der Ringelektrode angelegte Potential  $\phi_{RF}(t)$  setzt sich dabei aus einem Wechselanteil  $V \cdot \psi_{RF}(t)$  und einer statischen Komponente  $U$  zusammen. Erst durch den Wechselanteil können Ionen dynamisch in der Ionenfalle gefangen werden. Ähnlich einer Kugel innerhalb eines rotierenden Sattels, werden sie so im Mittel zum

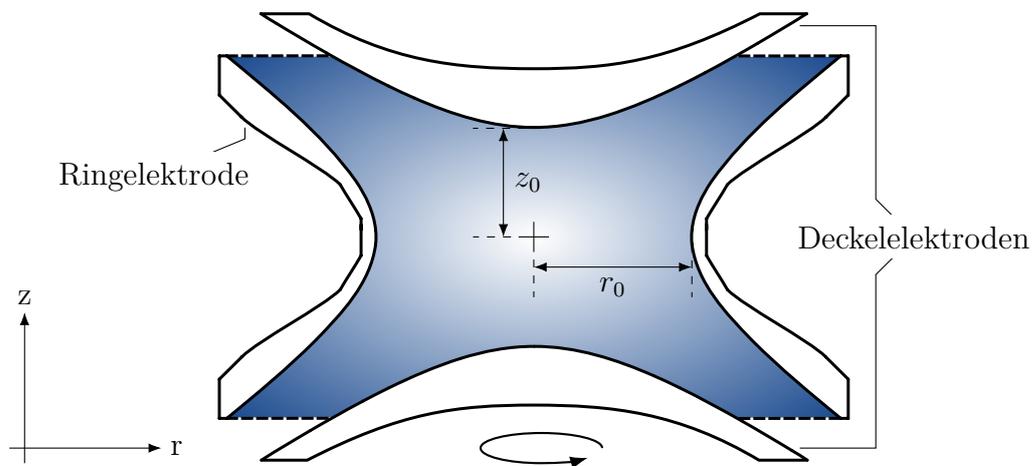


Abbildung 2.1: Schnitt der Ionenfalle

Zentrum der Falle hin beschleunigt.  $\psi_{RF}(t)$  entspricht hierbei einer beliebigen, in  $T/2$  periodischen Funktion mit einer normierten Amplitude von  $\pm 1$ . Bei Betrachtung der elektrischen Feldstärke und Kraft, welche auf das Ion innerhalb des Quadrupolfeldes wirken, zeigt sich, dass diese mit dem Radius linear zunehmen:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\nabla\phi(\vec{r}, t) = -\frac{\phi_{RF}(t)}{r_0^2} \begin{pmatrix} r \\ -2z \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

$$\vec{F}(\vec{r}, t) = -\frac{q\phi_{RF}(t)}{r_0^2} \begin{pmatrix} r \\ -2z \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

Generell sind Ionen, mit Einschränkungen, auch in Feldern mit Anteilen höherer Ordnung speicherbar, z. B. in Hexa- oder Oktopolen. Der lineare Zusammenhang ist für die spätere Ionendetektion von zentraler Bedeutung, denn nur so besitzen die Ionen in ihrer Bewegung eine einzige charakteristische Resonanzfrequenz und es kann eine klare Trennung von Ionen unterschiedlicher Massen erfolgen. Die Bewegungsgleichung selbst kann erneut im Ansatz nach Gleichung 2.2 bestimmt werden

$$m \frac{d^2}{dt^2} \begin{pmatrix} r \\ z \end{pmatrix} = -\frac{q(U - V \cdot \psi_{RF}(t))}{r_0^2} \begin{pmatrix} r \\ -2z \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Die Masse  $m$  des Ions bestimmt sich allgemein als Produkt der Massenzahl  $M$  und der atomaren Masseneinheit  $u$ , oder näherungsweise der Masse eines Wasserstoffatoms  $m_H$ . Seine Ladung  $Q$  ergibt sich aus der Elementarladung  $e$  multipliziert mit der Ladungszahl  $Z$ , wobei in der vorliegenden Arbeit ausschließlich einfach geladene Teilchen betrachtet werden ( $Z = 1$ ). Setzt man die beiden Zusammenhänge in Gleichung 2.8 ein, ergibt sich das folgende Differentialgleichungssystem zweiter Ordnung:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 r}{dt^2} + \frac{Ze(U - V \cdot \psi_{RF}(t))}{Mm_H r_0^2} r &= 0 \\ \frac{d^2 z}{dt^2} - \frac{2Ze(U - V \cdot \psi_{RF}(t))}{Mm_H r_0^2} z &= 0. \end{aligned}$$

Mit der Substitution

$$\xi = \frac{\omega_{RF} t}{2} = \pi f_{RF} t \Leftrightarrow d\xi^2 = \frac{\omega_{RF} dt^2}{4} \quad (2.9)$$

ergeben sich die beiden einheitenlosen Parameter

$$a_z = -2a_r = -\frac{8ZeU}{\omega_{RF}^2 M m_H r_0^2} \quad \text{sowie} \quad q_z = -2q_r = \frac{4ZeV}{\omega_{RF}^2 M m_H r_0^2} \quad (2.10)$$

und es kann die obige Differentialgleichung zur Hill-Gleichung,

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \psi_{RF}(\xi))u = 0, \quad (2.11)$$

umgeformt werden. Hierbei entspricht  $u$  der jeweiligen Raumrichtung. Um die Bewegung der Ionen über die Zeit und schließlich auch ihr Masse-zu-Ladung-Verhältnis bestimmen zu können, muss die Differentialgleichung gelöst werden. Hierfür gibt es verschiedene Lösungsansätze, die sich unter anderem darin unterscheiden, welcher Art die periodische Funktion  $\psi_{RF}(t)$  ist.

## 2.2 Mathieu-Gleichung

Wird zur Ionenspeicherung eine Sinusspannung  $\psi_{RF}(t) = \cos(\omega_{RF}t)$  verwendet, erhält man die in der angewandten Mathematik häufig verwendete Mathieu-Gleichung:

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos(2\xi))u = 0. \quad (2.12)$$

Diese stellt eine Spezialform der Hill-Gleichung dar. Die Mathieu-Gleichung kann unter Zuhilfenahme des Floquet-Theorems mit dem Ansatz

$$u(\xi) = \Gamma e^{\mu\xi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} e^{2jn\xi} + \Gamma' e^{-\mu\xi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} e^{-2jn\xi} \quad (2.13)$$

gelöst werden. Mit der Prämisse, dass bei der vorliegenden Anwendung nur räumlich beschränkte Ionenbewegungen von Interesse sind, ergibt sich:

$$u(\xi) = A \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \cos(2n + \beta)\xi + B \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \sin(2n + \beta)\xi. \quad (2.14)$$

Die Konstanten  $A = (\Gamma + \Gamma')$  und  $B = j(\Gamma - \Gamma')$  können aus den Anfangsbedingungen, dem Ort und der Geschwindigkeit des Ions bestimmt werden. Der  $\beta$ -Parameter beschreibt dabei den Zusammenhang zwischen der Ionen-Schwingungsfrequenz und der Speicherfeldfrequenz und beschränkt sich auf den Bereich von 0 bis 1. Für Werte

außerhalb des Bereiches ist die Ionentrajektorie instabil. Allgemein gilt somit für die Resonanzfrequenz des Ions

$$f_{Ion,n} = (2n + \beta) \frac{f_{RF}}{2}, \quad (2.15)$$

wobei für die Massenbestimmung nur die Grundkomponente  $n=0$  von Bedeutung ist. Durch Einsetzen der Lösung in Gleichung 2.12 kann ein Zusammenhang zwischen den beiden einheitenlosen Parametern  $a$  und  $q$ , sowie dem  $\beta$ -Parameter und damit der Ionenresonanzfrequenz selbst gefunden werden. Der dabei resultierende Ausdruck

$$\begin{aligned} \beta^2 - a = & \frac{q^2}{(\beta + 2)^2 - a - \frac{q^2}{(\beta + 4)^2 - a - \frac{q^2}{(\beta + 6)^2 - a - \dots}} \\ & + \frac{q^2}{(\beta - 2)^2 - a - \frac{q^2}{(\beta - 4)^2 - a - \frac{q^2}{(\beta - 6)^2 - a - \dots}}, \end{aligned} \quad (2.16)$$

kann numerisch nach  $\beta(q)$  aufgelöst werden. Natürlich gelten die genannten Zusammenhänge für jede Raumkoordinate. Zur Übersichtlichkeit wurde hier der Index  $u$  weggelassen. Im Folgenden wird hauptsächlich der Anteil in  $z$ -Richtung betrachtet,  $u = z$ . Über Gleichungen 2.10 und 2.16 kann ein Zusammenhang zwischen Ionenresonanzfrequenz der Ionenmasse und den Betriebsparametern ( $r_0$ ,  $f_{RF}$ ,  $V$  und  $U$ ) der Ionenfalle, unter der Verwendung von sinusförmigen Speicherfeldern, gefunden werden. Falls ein konstanter Gleichanteil  $U$  im Speicherfeld vorhanden ist, ergibt sich der noch unbestimmte  $a$ -Parameter aus dem Verhältnis von Wechsel- zu Gleichanteil in Abhängigkeit des  $q$ -Parameters mit

$$a_z = -\frac{2U}{V} q_z. \quad (2.17)$$

Abbildung 2.2 zeigt den Verlauf von  $\beta(q)$  für drei verschiedene Gleichanteile im Speicherfeld, bei ansonsten gleichen Betriebsparametern von  $r_0 = 10$  mm,  $f_{RF} = 1$  MHz und  $V = 100$  V. Der obere Teil stellt dar, welche Masse in diesem Fall zu dem entsprechenden  $q$ -Parameter korrespondiert. Aus Gleichung 2.15 geht bereits hervor, dass die maximale Ionenresonanzfrequenz der halben Speicherfeldfrequenz

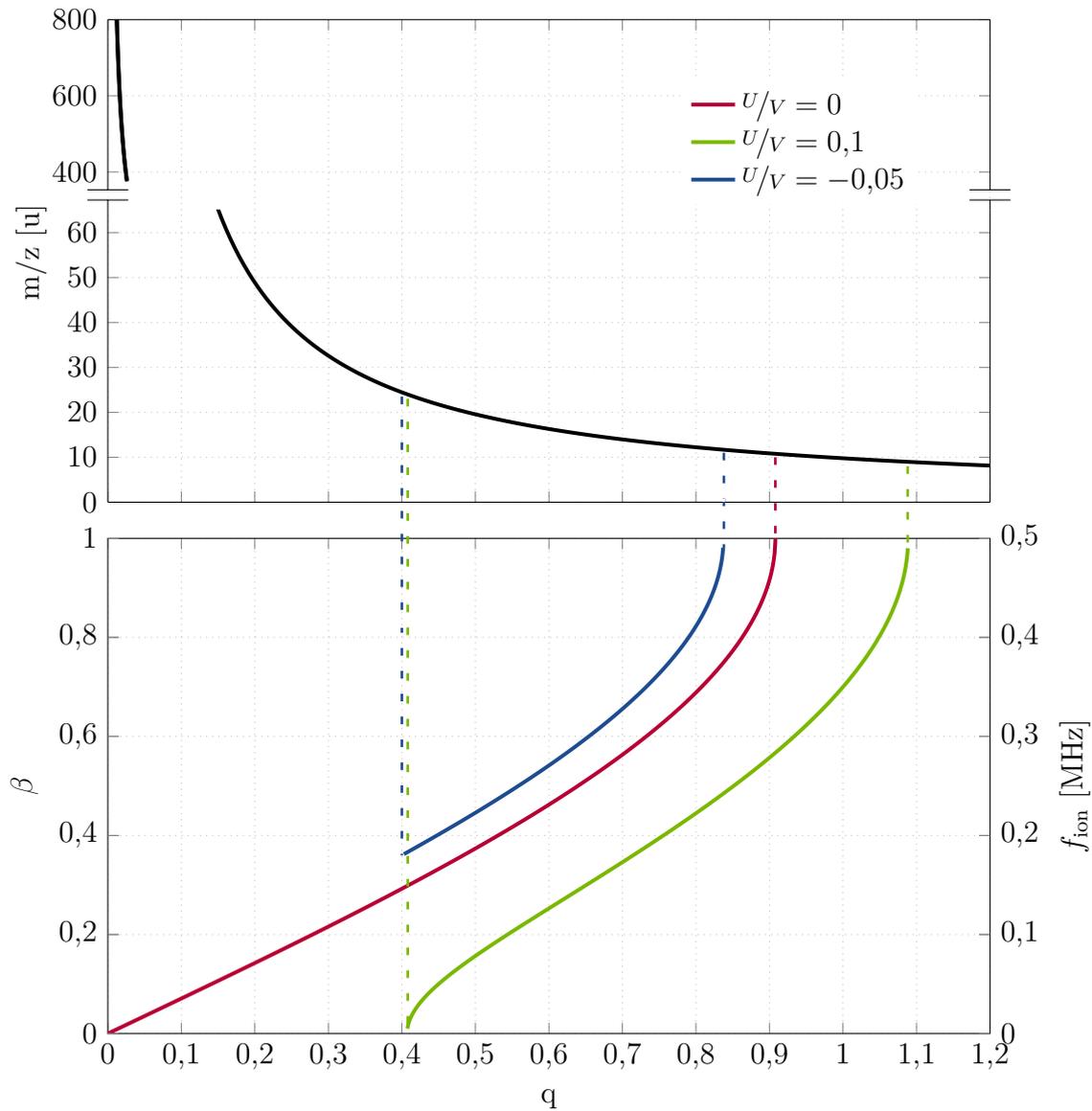


Abbildung 2.2:  $\beta(q)$ -Kurve für verschiedene Gleichanteile, sowie die resultierende Massenskala

entspricht. Dies ist ebenfalls in Abbildung 2.2 erkennbar (rechte y-Achse). Im Fall von  $u/v = 0,05$ , beginnt die  $\beta(q)$ -Kurve nicht bei  $\beta = 0$ . In diesem Fall ist die Ionenbewegung zwar in z-Richtung aber nicht in r-Richtung beschränkt bzw. stabil. Es ist weiterhin ersichtlich, dass ein Gleichanteil im Speicherfeld den erreichbaren Massenbereich einschränkt. Typischerweise wird dieser daher bei einer breitbandigen Messung zu Null gesetzt.

### 2.2.1 Massenbereich

Unter der oben genannten Bedingung und ansonsten idealen Verhältnissen<sup>1</sup> ergibt sich aus Gleichung 2.10 mit  $q \rightarrow 0$  eine obere Massengrenze von unendlich. Es besteht zunächst also kein Grund dafür, die Betriebsparameter eines Ionenfallen-Massenspektrometers ändern zu müssen. Allerdings geht bei  $q \rightarrow 0$  ebenfalls die Ionenresonanzfrequenz gegen Null. Da die Schwingungsfrequenz die eigentliche Messgröße darstellt, ist dies nicht zweckdienlich.

Grundsätzlich gibt es drei Parameter, welche auf den Massenbereich bzw. den Wert des  $q$ -Parameters, bei welchem die Ionen oszillieren, Einfluss nehmen: Die Speicherfeldfrequenz und Amplitude sowie der Radius der Ionenfalle. Abbildung 2.3 a) bis c) zeigt die jeweiligen Auswirkungen einer Änderung eines der drei Betriebsparameter. Die Speicherfeldamplitude geht auf den Massenbereich nur linear ein, der Radius und die Speicherfeldfrequenz jeweils quadratisch.

Es bietet sich also an, zur Speicherung schwererer Ionen bei einem größeren  $q$ -Parameter, also einer in Relation ebenfalls größeren Ionenresonanzfrequenz, eine kleinere Ionenfalle oder eine reduzierte Speicherfeldfrequenz zu verwenden. Bei einer kleineren Ionenfalle wirken sich allerdings Geometriefehler durch Fertigungstoleranzen stärker aus. Eine Unsicherheit im Radius der Ionenfalle  $r_0$  wirkt sich beispielsweise mit einem Faktor zwei,

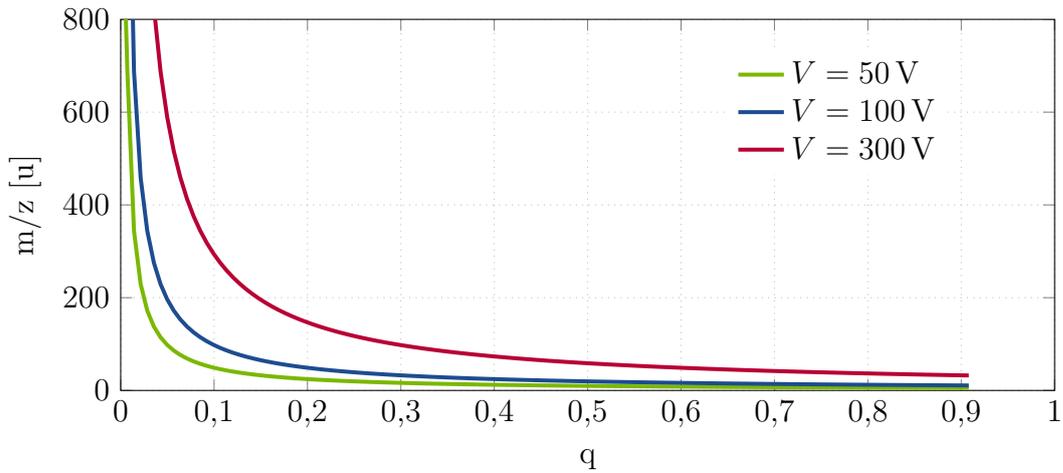
$$\frac{\Delta m}{m} = -2 \frac{\Delta r_0}{r_0}, \quad (2.18)$$

in einer Messunsicherheit der Ionenmasse aus. Hinzu kommen Fehler in der Elektrodenform und Position, welche ebenfalls zu Abweichungen bei der Bestimmung des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses führen.

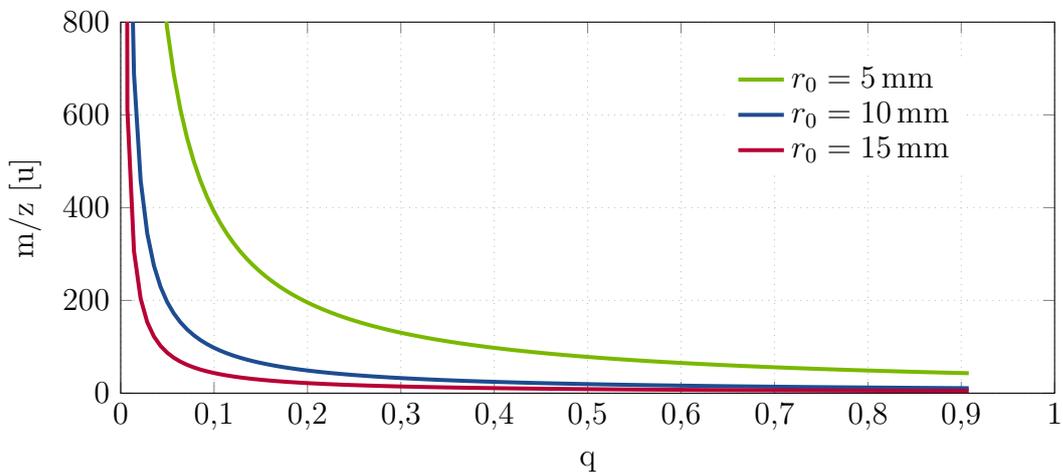
Die Speicherfeldfrequenz kann hingegen exakt vermessen werden, sodass dadurch resultierende Fehler sehr gering ausfallen. Ebenfalls erlaubt eine Variation der Speicherfeldfrequenz den Speicherbereich in einem weiten Bereich, also für verschiedene Ionensorten, anzupassen. Grundsätzlich ist dies auch mit einer Änderung der Amplitude der Speicherfeldspannung möglich; Aufgrund des linearen Zusammenhangs allerdings weniger effizient. Abbildung 2.4 zeigt, welche Kombination aus Speicherfeldfrequenz und Amplitude nötig ist, um ein Ion bei einem  $q$ -Parameter von 0,1 einzuspeichern. Dieser Wert wurde gewählt, da hier die Änderung der eingespeicherten

<sup>1</sup>keine Kollisionen mit Neutralteilchen, Geometriefehler etc.

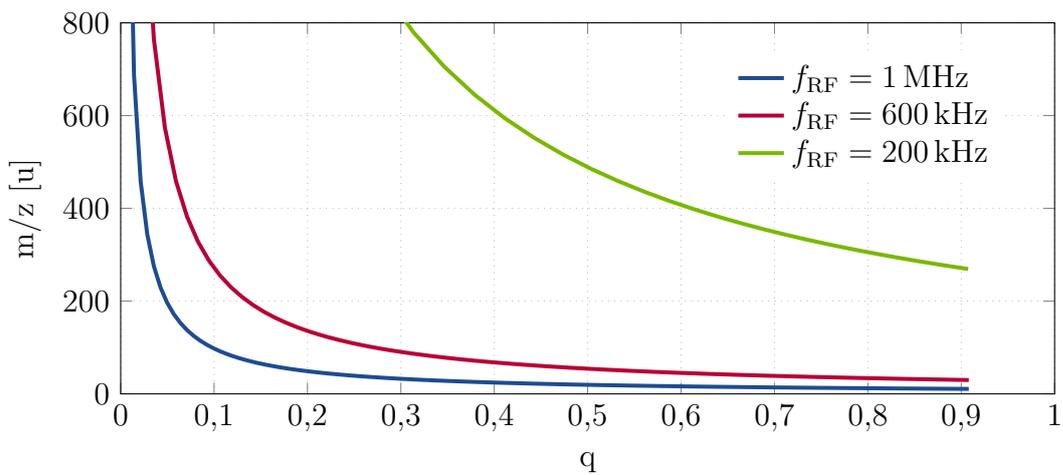
## 2.2. Mathieu-Gleichung



(a) Variation der Speicherfeldamplitude,  $r_0 = 10$  mm,  $f_{\text{RF}} = 1$  MHz

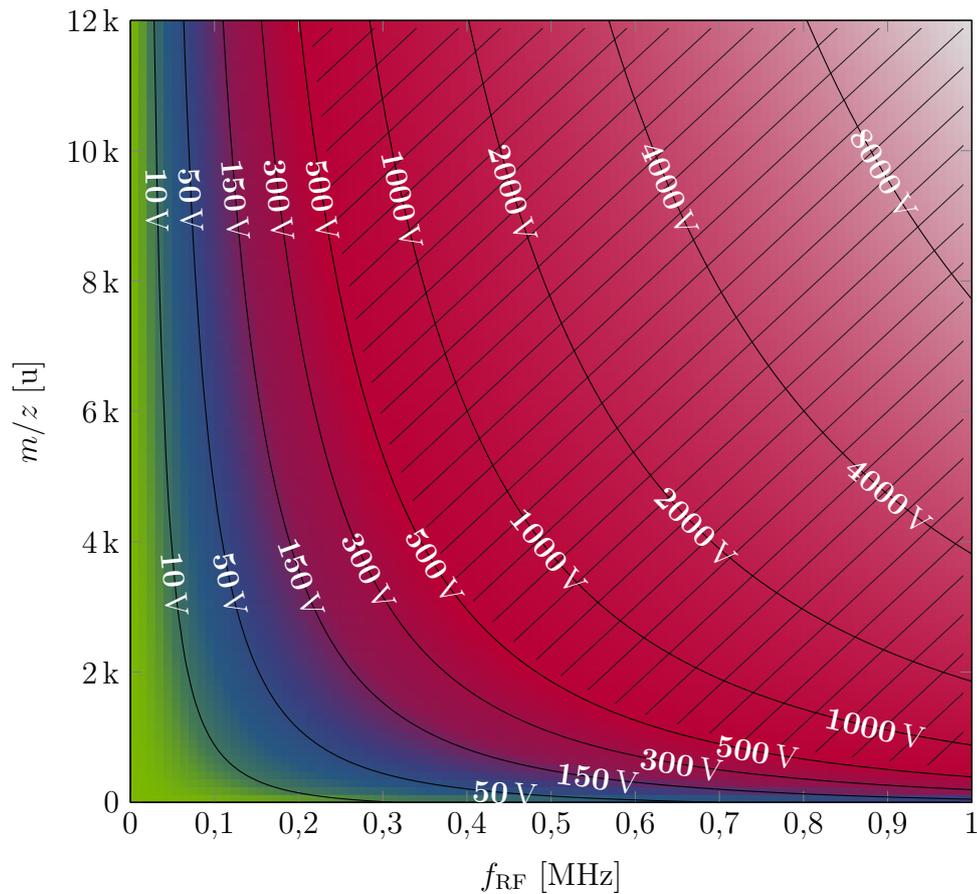


(b) Variation des Ionenfallenradius,  $V = 100$  V,  $f_{\text{RF}} = 1$  MHz



(c) Variation der Speicherfeldfrequenz,  $r_0 = 10$  mm,  $V = 100$  V

Abbildung 2.3: Abhängigkeit des Massenbereichs von den Betriebsparametern



Abbildungung 2.4: Massenbereich in Abhängigkeit von der Frequenz und Amplitude des Spannungssignals zur Erzeugung des Wechselfeldes bei einem Radius der Ionenfalle von  $r_0 = 10$  mm

Masse sehr groß ist (siehe Abbildung 2.3 a) bis c)). Die Ionenresonanzfrequenz ist an diesem Betriebspunkt ebenfalls bereits wesentlich größer als Null<sup>2</sup>.

Es ist ersichtlich, dass um schwere Ionen mit Speicherfeldfrequenzen im Bereich von 1 MHz vermessen zu können, sehr große Amplituden der Speicherfeldspannung nötig wären. Dies ist aus mehreren Gründen nicht praktikabel. Zum einen kann es innerhalb der Ionenfalle zu Gasentladungen oder Spannungsüberschlägen kommen, zum anderen ist die Realisierung eines entsprechenden Signalgenerators mit übermäßigem Aufwand verbunden bzw. technisch begrenzt (z. B. durch die Spannungsfestigkeit der benötigten Halbleiter). Hier zeigt sich der Vorteil einer niedrigeren Speicherfeldfrequenz. Mit in der Praxis gut realisierbaren Amplituden von rund 500 V können bei einer Speicherfeldfrequenz von 200 kHz beispielsweise Ionen mit Massen von über 12 000 u

<sup>2</sup>für  $f_{RF} \gg 0$

gespeichert werden. Hierbei gibt es aber nicht einen einzigen optimalen Betriebspunkt. Vielmehr sollte für jeden zu untersuchenden Massenbereich die - unter Berücksichtigung der erreichbaren Amplituden - maximale Speicherfeldfrequenz gewählt werden. Dies ist dadurch begründet, dass die Massenauflösung proportional zur Frequenzauflösung ist. Letztere nimmt bei einer konstanter Transitentenlänge (bzw. Länge des FFT-Fensters) mit steigender Frequenz zu.

## 2.3 Pseudopotential

Neben ihrer charakteristischen Resonanzfrequenz besitzen alle Ionen in ihrer Bewegung eine weitere gemeinsame Schwingungskomponente von  $f_{\text{Ion,mikro}} = f_{\text{RF}}$ , welche durch das elektrische Wechselfeld hervorgerufen bzw. erzwungen wird. Wie in Abbildung 2.5 zu erkennen ist, ist ihr Amplitudenanteil wesentlich kleiner als jener der charakteristischen Ionenbewegung. Aus diesem Grund wird sie häufig als Mikroschwingung und die Ionenresonanzbewegung als Makroschwingung bezeichnet. Für kleine Werte<sup>3</sup> von  $q$  verschwindet die Mikroschwingung nahezu vollständig. Auf diesem Umstand fußend, führten Dehmelt u.a [Mar97] das Modell des Pseudopotentials ein. Wird die Mikroschwingung vernachlässigt, kann man die Ionenbewegung als

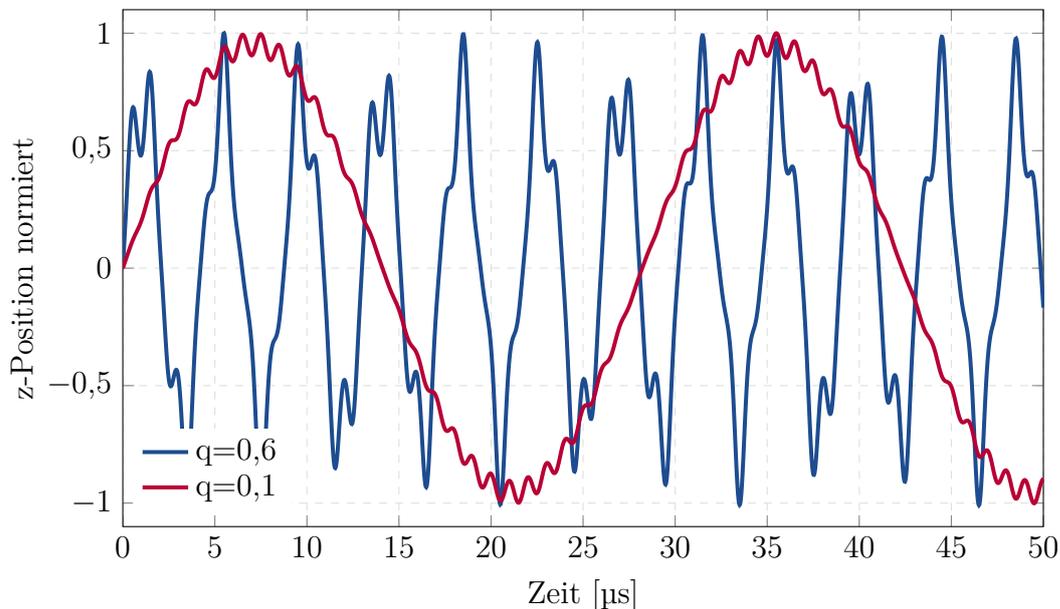


Abbildung 2.5: Ionenbewegung in z-Richtung bei verschiedenen  $q$ -Parametern

---

<sup>3</sup> $q$  muss aber  $>0$  sein, da sonst keine Rückstellkräfte vorhanden sind.

harmonische Schwingung in einem parabolischem Potenzialtopf annehmen. Wenn man die genannte Vereinfachung in die Mathieu-Gleichung einfügt, ergibt sich für die Bewegung in z-Richtung

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = -4 \pi^2 f_{\text{Ion},0}^2 z, \quad (2.19)$$

womit sich für den  $\beta$ -Parameter

$$\beta^2 - a \approx \frac{q^2}{2^2} + \frac{q^2}{2^2}, \quad (2.20)$$

ergibt. Gleichung 2.20 ist auch als Dehmelt-Näherung bekannt und ist im Bereich von  $q < 0,4$  gültig. Mit ihr kann die Ionenresonanzfrequenz vereinfacht mit den Parametern  $a$  und  $q$ , wie folgt ausgedrückt werden:

$$f_{\text{Ion},0} \approx \sqrt{a + \frac{q^2}{2}} \cdot \frac{f_{\text{RF}}}{2}. \quad (2.21)$$

Ebenfalls kann durch die erwähnte Vereinfachung die für Ionen im Mittel wirksame Potentialbarriere bestimmt werden. Sofern kein Gleichanteil an der Ringelektrode anliegt (also  $a = 0$  gilt) ergibt sich

$$\bar{D} = \frac{e Z V^2}{4 \omega_{\text{RF}} m_{\text{H}} M z_0^2} = \frac{qV}{8} \quad (2.22)$$

Mit der Tiefe des Potentialtopfs können Abschätzungen zur maximalen Ionendichte sowie die wirkenden Rückstellkräfte gemacht werden [Mar97].

## 2.4 Massenbestimmung

Vordergründig dient die Analyse der Ionenbewegung dem eigentlichen Ziel eines jeden Massenspektrometers, der Bestimmung des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses. Im Fall eines Ionenfallen-Massenspektrometers mit Influenzladungsdetektion, werden hierzu die Ionenresonanzfrequenz sowie die Speicherfeldparameter gemessen und in Gleichung 2.10 eingesetzt. Im Normalfall gilt hierbei, dass das System ohne Gleichanteil im Speicherfeld betrieben wird, also  $a = 0$  gilt. Da für die hier verwendete Massenanalyse nur die Ionenbewegung in z-Richtung von Bedeutung ist, kann damit allgemein der Zusammenhang

$$\frac{M}{Z} = \frac{eV}{q_z(\beta_z) m_{\text{H}} \pi^2 f_{\text{RF}}^2 r_0^2}, \quad (2.23)$$

verwendet werden. Im Falle eines sinusförmigen Speicherfeldes und Werten von  $q$ , bei denen die Dehmelt-Näherung zulässig ist, gilt vereinfacht:

$$\frac{M}{Z} = \frac{\sqrt{2}eV}{4m_H\pi^2 f_{RF}^2 r_0^2 f_{ion}}. \quad (2.24)$$

## 2.5 Simulation der Ionenbewegung

Wie bereits erwähnt wurde, lassen sich Ionen prinzipiell mit jeder beliebigen periodischen Speicherfeldfunktion innerhalb einer Ionenfalle einspeichern. Im Folgenden sollen kurz die Auswirkungen der unterschiedlichen Wellenformen auf die Bewegungen der Ionen näher betrachtet werden. In dieser Arbeit wird hierzu ein Simulationsmodell auf Basis von Matlab-Simulink verwendet, welches in seinen Grundzügen von Rozic [Roz06] eingeführt wurde (siehe Abbildung 2.6).

Das Modell beruht auf der Grundbewegungsgleichung 2.2, welche sich aus dem Kräftegleichgewicht ergibt. Die Beschleunigung eines Ions kann demnach direkt mit seiner Ladung und Masse sowie dem momentanen, örtlich herrschenden, elektrischen Feld bestimmt werden. Seine Position nach dem Zeitintervall  $\Delta t$  in  $z$ - und  $r$ -Richtung,

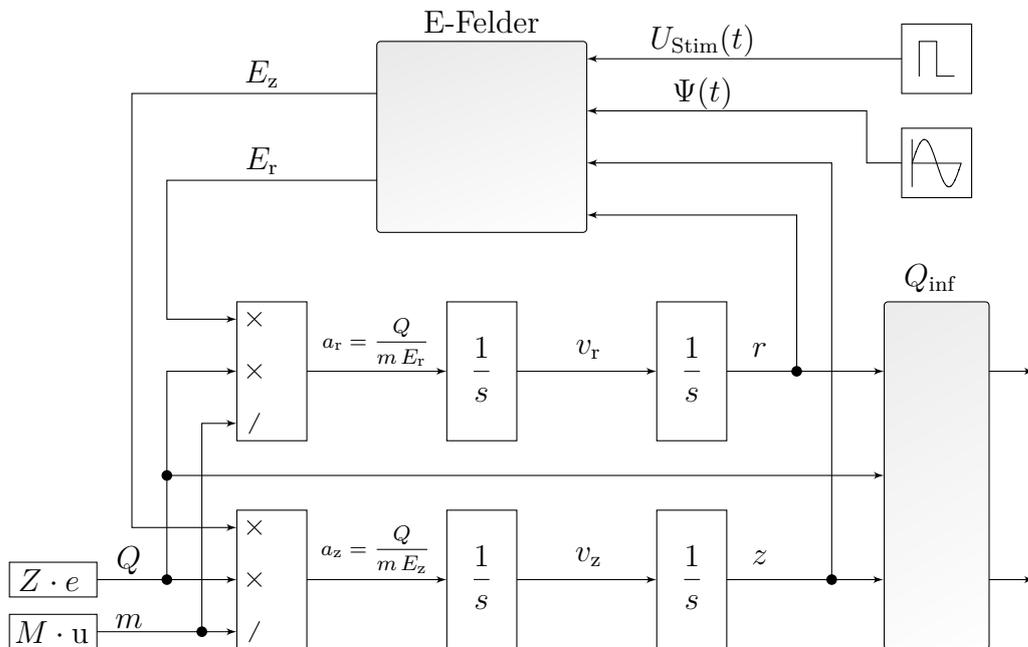


Abbildung 2.6: Simulationsmodell

ergibt sich im Anschluss durch zweifache numerische Integration der Beschleunigung. Für den nächsten Simulationsschritt wird das an der neuen Position wirkende elektrische Feld und die damit resultierende Beschleunigung berechnet und erneut integriert.

Die elektrischen Felder können im Fall einer idealen Geometrie anhand von Gleichung 2.6 berechnet werden. Für eine reale Geometrie, welche z. B. Bohrungen aufweisen kann, ist es nötig den Feldverlauf über eine Finite-Elemente-Methode (FEM) zu bestimmen. Eine analytische Bestimmung der realen Feldverläufe ist nur für einfache Abweichungen durchführbar. Ein Vorteil der FEM-Analyse ist, dass auf einfache Weise die Einflüsse beliebiger Potentialverteilungen auf den Elektroden berechnet werden können. Dazu wird nacheinander jede Elektrode mit einem normierten Potential von typischerweise 1 V beaufschlagt und der entsprechende Feldanteil bestimmt, während alle anderen Elektroden auf Massepotential liegen. Das resultierende Gesamtfeld ergibt sich aus der Summe der einzelnen Komponenten, siehe Abbildung 2.7. Die jeweiligen Feldanteile sind hier für die einzelne Raumrichtungen in Lookup-Tabellen (LUT) hinterlegt, was kurze Simulationszeiten ermöglicht. Da die berechneten Felder normiert sind, müssen sie noch mit den entsprechenden Spannungsverläufen multipliziert werden, um den tatsächlichen Feld-Zeitverlauf zu erhalten.

In dieser Arbeit sind zunächst zwei Feldanteile von Interesse, die des Speicherfeldes und die einer Anregungsspannung auf den Deckelektroden. Letztere wird zum

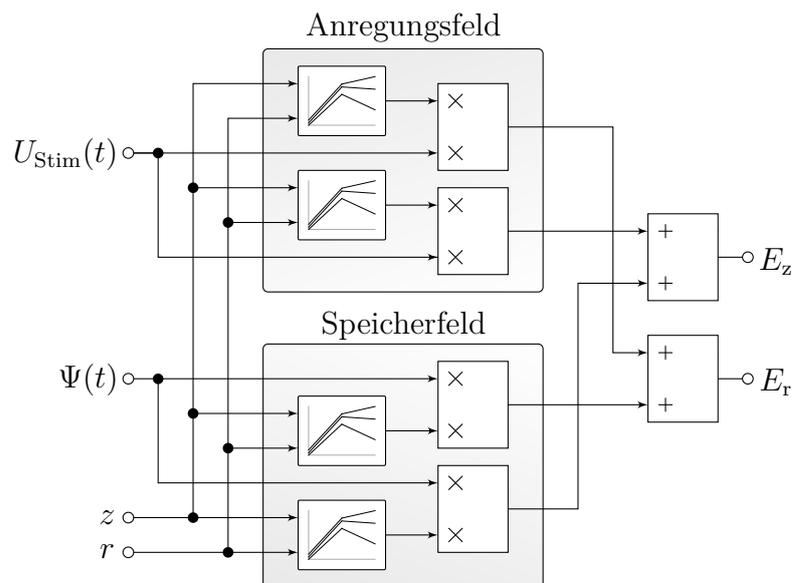


Abbildung 2.7: Lookup-Tabellen zur Feldbestimmung

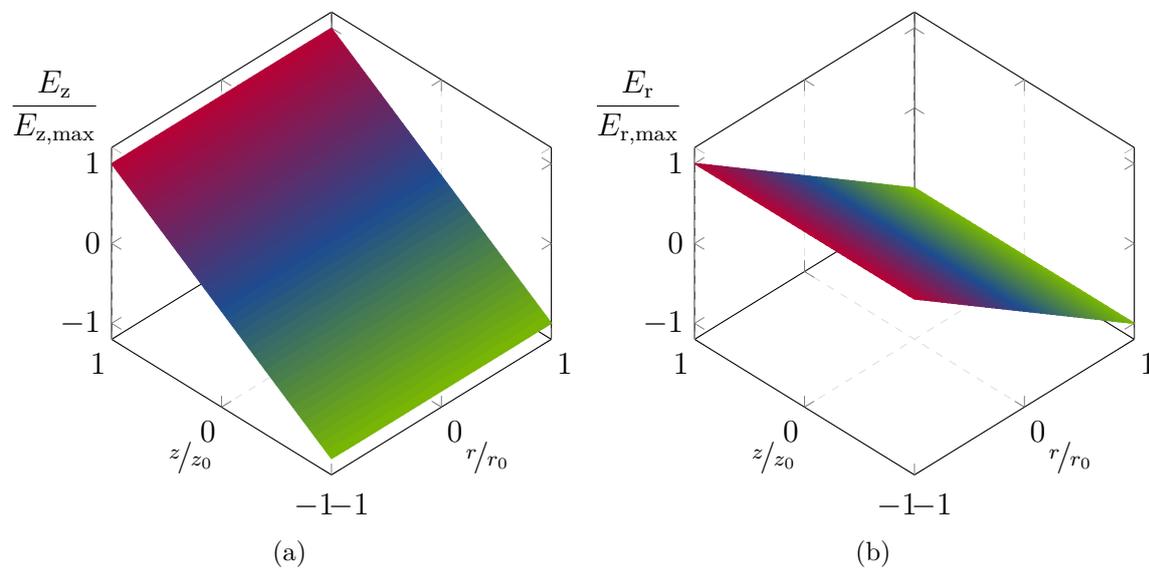


Abbildung 2.8: Speicherfeld in z- und r-Richtung

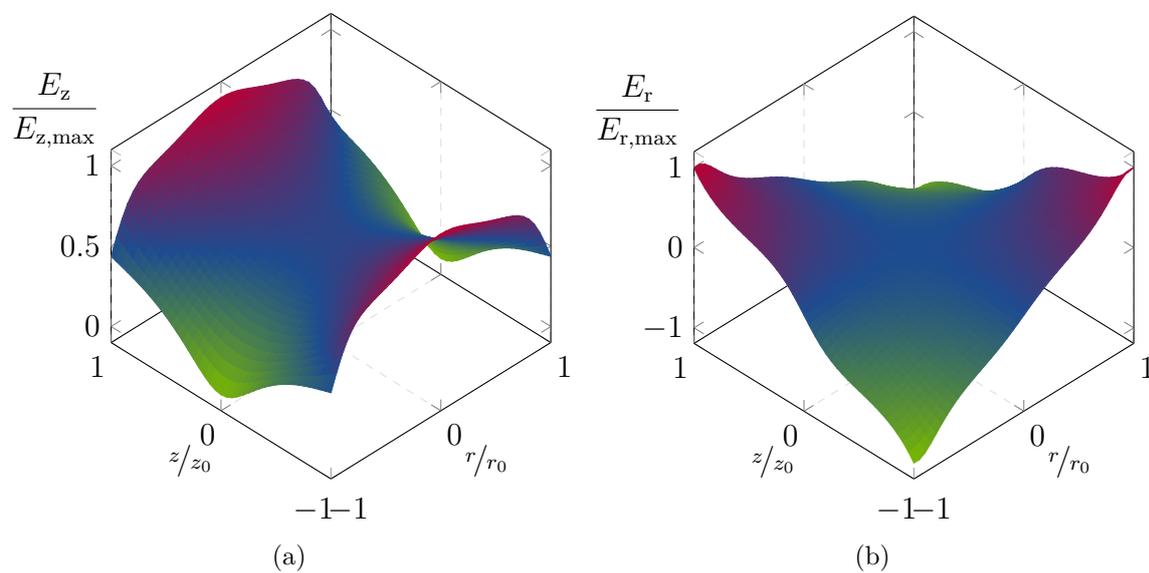


Abbildung 2.9: Anregungsfeld in z- und r-Richtung

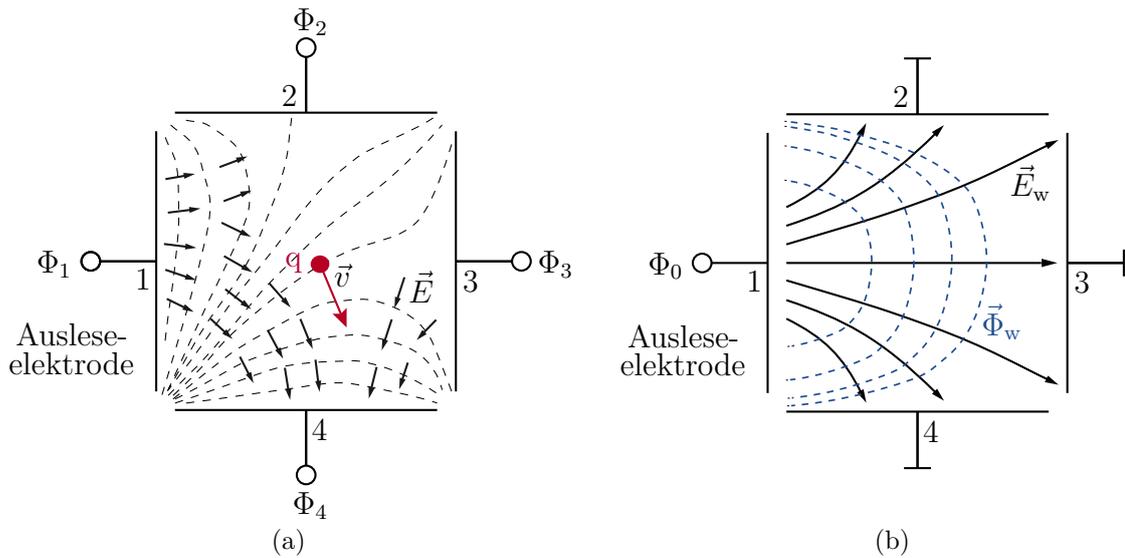


Abbildung 2.10: Beispiel einer einfachen Elektroden-Anordnung a) und dem dazugehörigen Wichtungspotential bzw. Feld b) nach [Kol16]

Beschleunigen der Ionen in z-Richtung benötigt, siehe Kapitel 4. Die jeweiligen Feldverläufe im Innenraum der Ionenfalle sind in Abbildungen 2.8 und 2.9 für die jeweilige Raumrichtung dargestellt. Die Anregung erfolgt normalerweise differentiell, daher bietet es sich an, zur Feldeberechnung auf den Deckelektroden ebenfalls ein differentielles Potential anzulegen. Für die Anregung wird in dieser Arbeit nur ein Teil der Deckelektroden verwendet, daraus resultiert der abknickende Feldverlauf für  $r \rightarrow r_0$ .

Als Ausgangsgröße ist für die Simulation vordergründig nicht die Position der Ionen, sondern die resultierende Influenzladung auf den Deckelektroden von Interesse, da diese die eigentliche Messgröße darstellt. Die Influenzladung hängt von der Ladung der Ionen und ihrem Abstand zu den Elektroden ab. Berechnet werden kann sie mit dem Integral der Oberflächenladungsdichte  $\rho_F$  über die Elektrodenfläche  $F$  [Roz06],

$$Q_{\text{inf}} = \iint_F \rho_F df.$$

Dies ist allerdings sehr rechenaufwendig, da die Oberflächenladungsdichte für jeden Raumpunkt über die Poisson-Gleichung

$$\Delta\Phi(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon}, \quad (2.25)$$

bestimmt werden muss. Eine einfachere Lösung fanden Shockley und Ramo mit

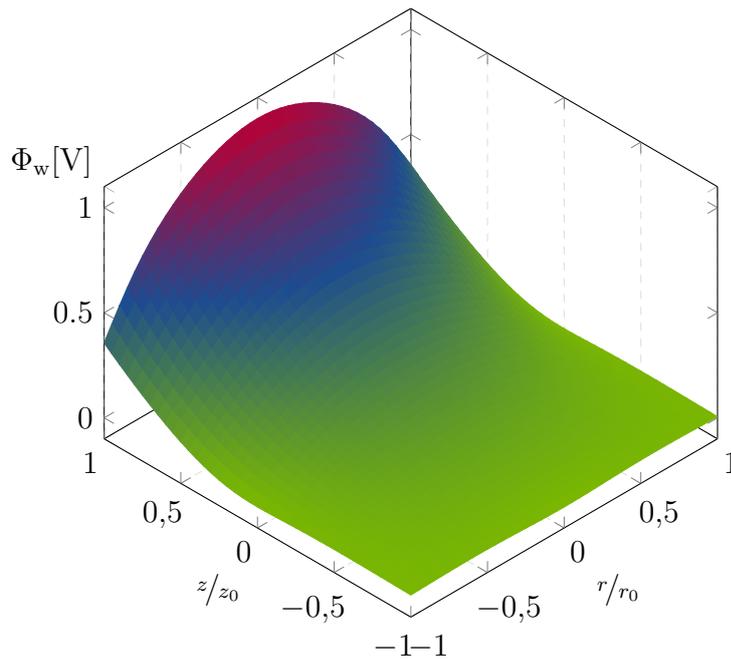


Abbildung 2.11: Wichtungspotential zur Berechnung der Influenzladung auf der oberen Deckelektrode

dem nach ihnen benannten Shockley-Ramo-Theorem, indem sie den Green'schen Satz anwandten [Kol16]. Demnach kann die Influenzladung bzw. der Influenzladungsstrom auf einer Elektrode mit Hilfe eines entsprechenden Wichtungspotentials bzw. Wichtungsfeldes einer beliebigen Potentialkonfiguration bestimmt werden. Das Wichtungspotential  $\Phi_w$  bzw. Feld  $E_w$  ergibt sich dadurch, dass die gewünschte Elektrode, im Fall der Ionenfalle eine der Deckelektroden, mit einem Potential  $\Phi_0$  beaufschlagt wird, während alle anderen Elektroden Massepotential aufweisen und sich keine Ladung in der Anordnung befindet, siehe z. B. Abbildung 2.10. Die Influenzladung auf der gewünschten Elektrode ist dabei proportional zur Ladung  $q$  sowie dem Quotient aus dem Wichtungspotential am Ort der Ladung und dem Potential  $\Phi_0$ ,

$$Q_{\text{inf}} = -q(\vec{r}) \frac{\Phi_w(\vec{r})}{\Phi_0}, \quad (2.26)$$

und hängt damit nur von der Geometrie und nicht von dem elektrischen Feld zwischen den Elektroden ab. Das Feld bestimmt allerdings die Richtung und Beschleunigung der Ladung bzw. der Ionen und damit den Signalverlauf von  $Q_{\text{inf}}$ . Abbildung 2.11 zeigt das berechnete Wichtungspotential für die obere Deckelektrode der Ionenfalle. Für das entsprechende Resultat der unteren Deckelektrode genügt es, dasselbe

Ergebnis zu verwenden aber die z-Koordinate zu invertieren.

Es ist ebenfalls möglich, direkt den auf den Deckelektroden induzierten Influenzladungsstrom zu bestimmen. Dieser ergibt sich aus dem Wichtungsfeld  $E_w$  und der Geschwindigkeit  $v$  des Ions mit

$$i_{\text{inf}} = q(\vec{r}) E_w(\vec{r}) \vec{v}. \quad (2.27)$$

Alternativ genügt auch eine numerische Ableitung der Influenzladung. Mit Hilfe des Influenzladungsstroms ist es möglich, die Simulation der Ionenbewegung mit einer elektrischen Simulation der Messelektronik auf Basis von Matlab Simscape oder SPICE zu koppeln und diese im Gesamtsystem zu analysieren.

### 2.5.1 Ionenbewegung unter alternativen Signalformen

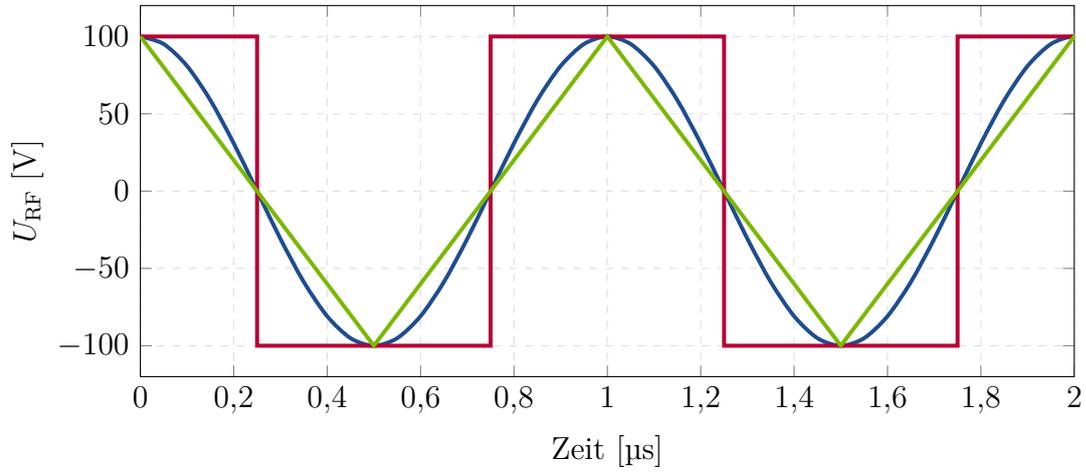
Zur Betrachtung der Ionenbewegung bei unterschiedlichen Signalformen der Speicherfeldspannung, wurde beispielhaft jeweils ein Ion mit einer Masse von 30 u bei einer Startposition von  $z = 2 \text{ mm}$  und  $r = 0$  sowie einer anfänglichen kinetischen Energie von Null simuliert. Abbildung 2.12 zeigt das Ergebnis der Simulation für ein Sinus-, Rechteck- und Dreiecksignal mit gleicher Amplitude. Es ist erkennbar, dass das Ion in seiner Bewegung mit den verschiedenen Wellenformen ein sehr ähnliches Verhalten zeigt. Lediglich die resultierende Ionenresonanzfrequenz unterscheidet sich deutlich. Nach Dawson [Da95] nimmt hauptsächlich die Fundamentale des Speicherfeldsignals Einfluss auf die Ionenbewegung. Aus der Reihenentwicklung eines Rechteck- bzw. Dreiecksignals [Ak15]

$$f(t)_{\text{Rechteck}} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin((2n-1)\omega t)}{2n-1}, \quad (2.28)$$

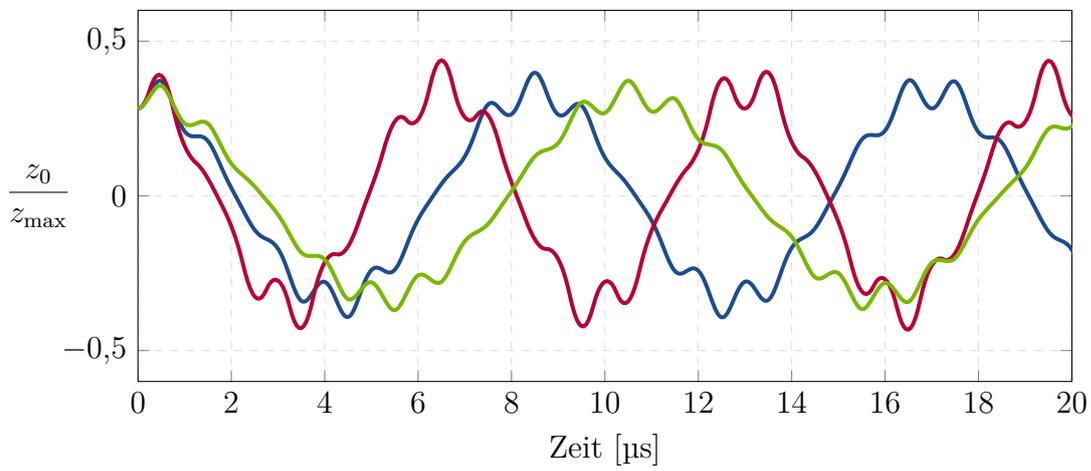
$$\text{und} \quad (2.29)$$

$$f(t)_{\text{Dreieck}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos((2n-1)\omega t)}{(2n-1)^2},$$

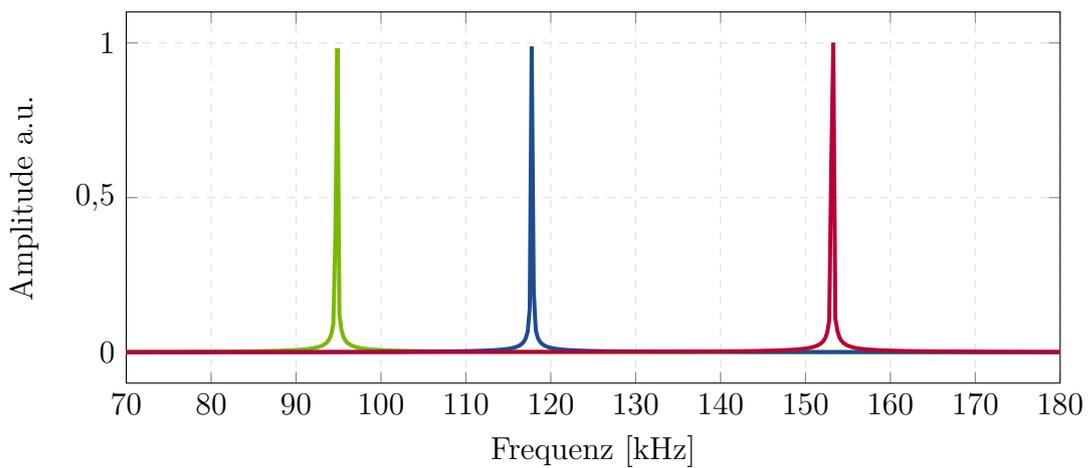
kann entnommen werden, dass die Grundkomponente eines Rechtecksignals um den Faktor  $4/\pi$  größer und die eines Dreiecksignals um den Faktor  $8/\pi^2$  kleiner ist, als jene einer reinen Sinusschwingung. Werden die Amplituden der Wellenformen nun um die entsprechenden Faktoren skaliert, ergeben sich bei der Ionenbewegung nahezu identische Ergebnisse.



(a) Speicherfeldspannung



(b) Ionenposition in  $z$ -Richtung

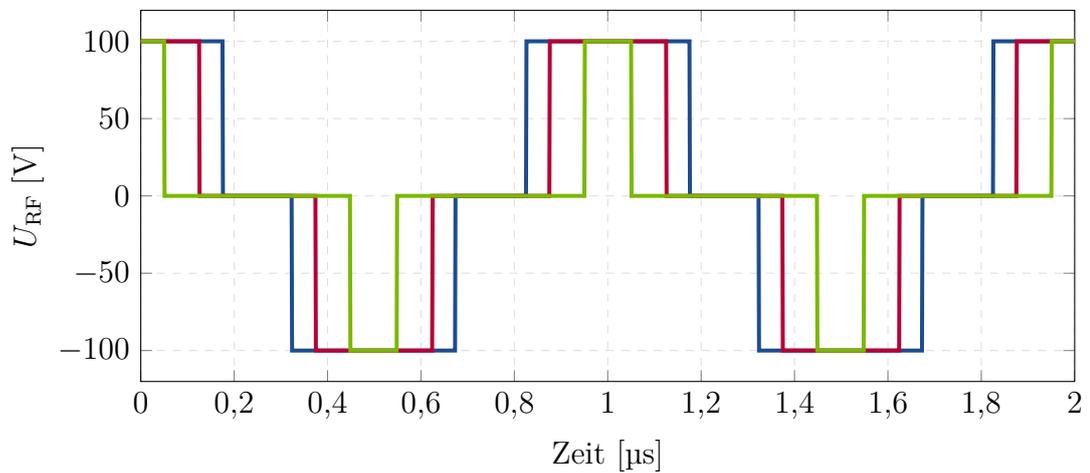


(c) resultierendes Frequenzspektrum

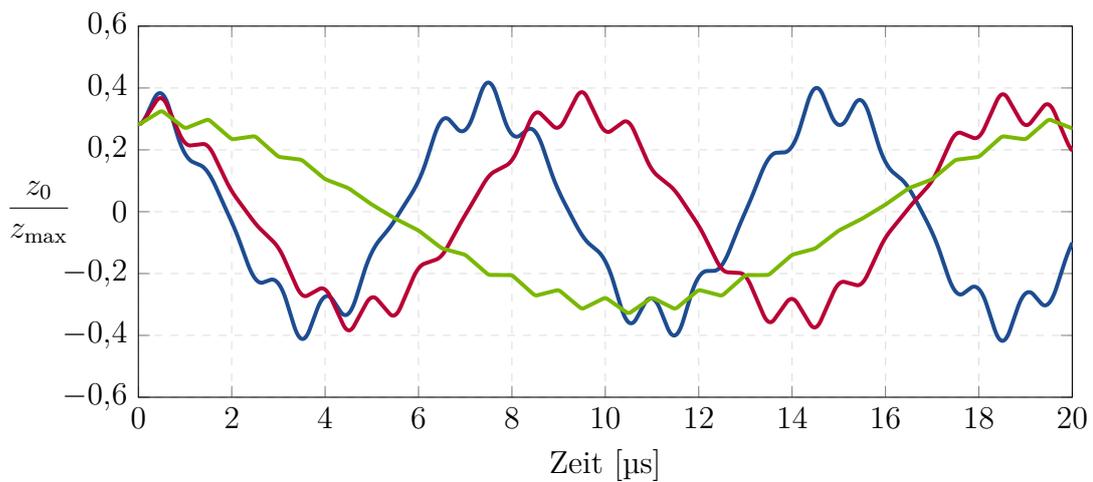
Abbildung 2.12: Speicherfeld in  $z$ - und  $r$ -Richtung

Als Resultat kann damit festgehalten werden, dass im Fall von idealen Rechteck- oder Dreieckssignalen die Ionenbewegung ebenfalls durch die Mathieu-Gleichung beschrieben und deren Lösung für eine Sinusschwingung verwendet werden kann. Für die entsprechenden Resultate muss nur der Wert für die Amplitude des Speicherfeldsignals passend skaliert werden. Bei der Massenbestimmung sind damit Genauigkeiten im Prozentbereich erreichbar.

Darüber hinaus ist es ebenfalls möglich, Ionen mit pulsformigen Signalformen einzuspeichern. Abbildung 2.13 zeigt hierzu die Ionenbewegung in Abhängigkeit verschiedener Pulsdauern. Etwaige Vorteile hiervon werden am Ende dieses Kapitels diskutiert.



(a) Speicherfeldspannung



(b) Ionenposition in z-Richtung

Abbildung 2.13: Speicherfeld in z- und r-Richtung

## 2.6 Matrix-Methoden

Sollen höhere Genauigkeiten erreicht werden, oder weichen die eingesetzten Signalformen von den jeweiligen idealen Verläufen ab, wird eine andere Herangehensweise benötigt. Zur Bestimmung des Masse-Ladung-Verhältnisses bei Speicherfeldern mit beliebiger Signalform ist es nötig, die Ionenbewegung in Matrixform schrittweise zu beschreiben, da eine zur Mathieu-Gleichung vergleichbare Lösungsstrategie nicht existiert.

In der Literatur ist die entsprechende Vorgehensweise unter den sogenannten Matrixmethoden bekannt [Da95]. Hierbei wird eine Speicherfeldperiode in kleine Intervalle  $\Delta_k$  unterteilt. In diesen Intervallen kann die an der Ringelektrode anliegende Spannung  $f_k$  als konstant angenommen werden, siehe Abbildung 2.14. Als Konsequenz vereinfacht sich damit die Hill-Gleichung. Für das Intervall  $\Delta_k$  lautet diese

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + f_k(\xi)u = 0. \quad (2.30)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist, anders als bei der Mathieu-Gleichung, analytisch exakt möglich. Position und Geschwindigkeit des Ions am Ende eines

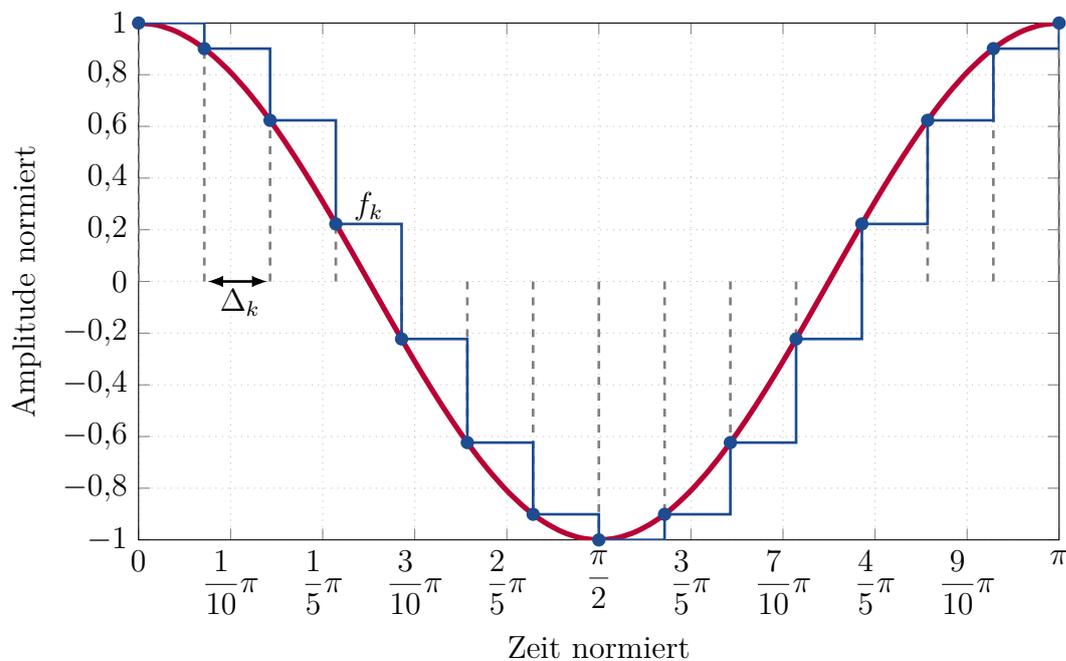


Abbildung 2.14: Schrittweise Approximation der Speicherfeldsignals

Intervalls lassen sich hierbei mit

$$\begin{bmatrix} u_{k+1} \\ \dot{u}_{k+1} \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} u_k \\ \dot{u}_k \end{bmatrix} \quad (2.31)$$

beschreiben, wobei  $M$  die Übertragungsmatrix darstellt. Kononkov [Ko02] liefert eine ausführliche Beschreibung zur Berechnung der Übergangsmatrix. Für positive Funktionswerte  $f_k > 0$  gilt

$$M = \begin{bmatrix} \cos(\Delta_k \sqrt{f_k}) & \frac{1}{\sqrt{f_k}} \sin(\Delta_k \sqrt{f_k}) \\ -\sqrt{f_k} \sin(\Delta_k \sqrt{f_k}) & \cos(\Delta_k \sqrt{f_k}) \end{bmatrix}, \quad (2.32)$$

für negative Funktionswerte  $f_k < 0$

$$M = \begin{bmatrix} \cosh(\Delta_k \sqrt{-f_k}) & \frac{1}{\sqrt{-f_k}} \sinh(\Delta_k \sqrt{-f_k}) \\ \sqrt{-f_k} \sinh(\Delta_k \sqrt{-f_k}) & \cosh(\Delta_k \sqrt{-f_k}) \end{bmatrix}, \quad (2.33)$$

Für eine komplette Periode  $T$  muss nun für jedes Intervall die Übertragungsmatrix  $M$  berechnet werden. Am Ende ergibt sich daraus

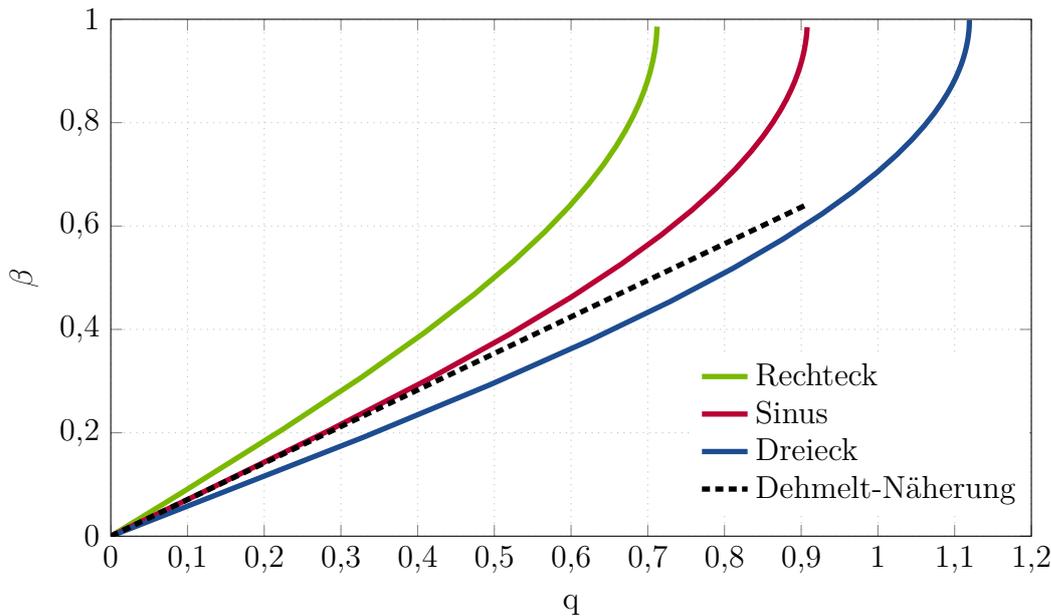
$$\begin{bmatrix} u_T \\ \dot{u}_T \end{bmatrix} = M^n \begin{bmatrix} u_0 \\ \dot{u}_0 \end{bmatrix}, \quad (2.34)$$

$$\text{mit } M^n = M(f_n, \Delta_n) \cdot M(f_{n-1}, \Delta_{n-1}) \cdots M(f_1, \Delta_1) = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix}. \quad (2.35)$$

Ein großer Vorteil der Matrixbeschreibung ist, dass mit Hilfe der Übertragungsmatrix  $M$  der Stabilitätsparameter  $\beta$  direkt berechnet werden kann:

$$\beta = \frac{1}{\pi} \arccos \left( \frac{m_{11} + m_{22}}{2} \right). \quad (2.36)$$

Zur Bestimmung des Zusammenhangs  $\beta(q)$ , bzw. der entsprechenden Umkehrfunktion, welcher zur Bestimmung des Masse-Ladung-Verhältnisses benötigt wird, muss

Abbildung 2.15:  $\beta(q)$ -Verläufe für verschiedene Wellenformen

abschließend noch die Speicherfeldfunktion auf die einheitenlosen Parameter  $a$  und  $q$  skaliert werden. Eine Periode hat dabei den Wert  $\pi$ . Für die  $z$ -Komponente gilt

$$f_{k_z}(a, q) = a + x_k 2q, \quad (2.37)$$

für die  $r$ -Komponente

$$f_{k_r}(a, q) = -\frac{a}{2} - x_k q. \quad (2.38)$$

$x_k$  entspricht dem skalierten Funktionswert im Intervall  $\Delta_k$  [Ko02]. Für

$$|m_{11} + m_{22}| > 2$$

werden die Lösungen für den Stabilitätsparameter  $\beta$  aus Gleichung 2.36 imaginär. Physikalisch bedeutet dies, dass die Ionenbahnen instabil werden. Abbildung 2.15 zeigt die  $\beta(q)$ -Verläufe von verschiedenen Wellenformen, berechnet mit der vorgestellten Matrixmethode. Die gestrichelte Linie zeigt zum Vergleich die Dehmelt-Näherung für den Sinusfall aus Abschnitt 2.3.

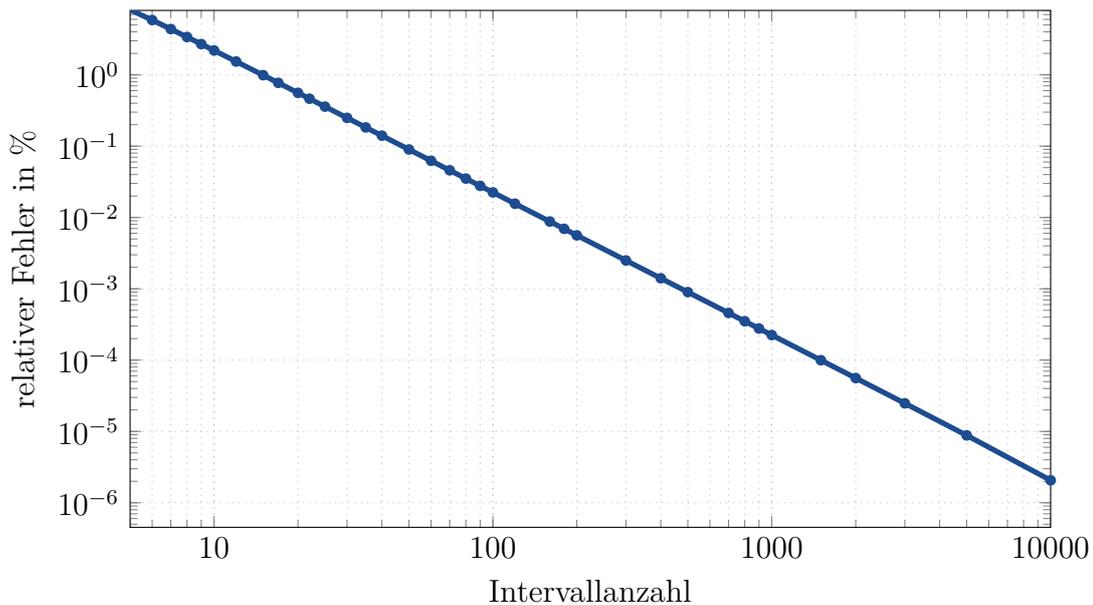


Abbildung 2.16: relativer Fehler von  $\beta$  in Abhängigkeit der Intervallanzahl, bzw. Samplingrate

### 2.6.1 Genauigkeit der Matrixmethoden

Da bei den Matrixmethoden das Speicherfeld innerhalb von kleinen Teilstücken approximiert wird, entstehen bei Signalformen mit nicht konstanten Abschnitten, z. B. einem Trapez- oder auch Sinussignal, Fehler bei dem errechneten Wert von  $\beta$ . Die Abweichung vom idealen  $\beta$ -Wert sinkt mit steigender Intervallanzahl, allerdings steigt gleichzeitig auch der Rechenaufwand.

Abbildung 2.16 zeigt hierzu, welche Intervallanzahl für die gewünschte Genauigkeit benötigt wird. Zu Bestimmung des Diagramms wurde der  $\beta$ -Wert für eine Sinuskurve bei  $q = 0,7$  zunächst numerisch über die Lösung der Mathieu-Gleichung auf acht Nachkommastellen genau bestimmt und im Anschluss mit dem aus den Matrixmethoden erhaltenen Wert verglichen.

Betrachtet man die Dehmelt-Näherung aus Gleichung 2.24 für kleine Werte von  $\beta$ , ergibt sich allgemein über die folgende Größtfehlerabschätzung eine Massenunsicherheit  $\Delta \frac{M}{Z}$  von

$$\Delta \frac{M}{Z} = \left| \frac{d \frac{M}{Z}}{d\beta} \right| \Delta\beta = \frac{e V}{m_H \pi^2 f_{\text{RF}}^2 r_0^2 \sqrt{2} \beta^2} \Delta\beta. \quad (2.39)$$

Damit ergibt sich beispielsweise mit den Betriebsparametern  $V = 100 \text{ V}, f_{\text{RF}} =$

1 MHz,  $r_0 = 10$  mm und  $\beta = 0,3$  eine Massenunsicherheit von

$$\Delta \frac{M}{Z} \approx 0,0052 \text{ u}, \quad (2.40)$$

für eine Unterteilung des Sinus in 100 Intervalle. Dies reicht aus um, die Bestandteile der Probensubstanzen aus Abschnitt 1.3 eindeutig zu identifizieren.

## 2.7 Stabilität der Ionenbewegung

Wie zuvor angedeutet wurde, resultiert nicht jede Kombination der Parameter  $a$  und  $q$ , also der entsprechend angelegten Wechsel- und Gleichanteile des Speicherfeldes sowie dem Masse-zu-Ladung-Verhältnisses der Ionen, in einer stabilen Ionentrajektorie. Bei einer großen Speicherfeldamplitude können zum Beispiel sehr leichte Ionen bis an die Wände der Zelle beschleunigt werden. Diese Grenze wird meist als *low mass cutoff* (LMCO) [Mar97] bezeichnet und kann für  $a = 0$  anhand von Gleichung 2.10 bestimmt werden. Für den Sinusfall gilt z. B. mit  $q_{z,\max} = 0,908$ :

$$\frac{M}{Z}_{\min} = \frac{eV}{\pi^2 f_{\text{RF}}^2 0,908 r_0^2}. \quad (2.41)$$

Die Stabilität von Ionenfallen wird im Allgemeinen anhand des  $a$ - $q$ -Diagramms beschrieben (siehe z. B. Abbildung 2.17). Damit ein Ion in allen Raumrichtungen eine stabile Bewegung ausführen kann, muss es sowohl in radialer als auch in  $z$ -Richtung eingefangen werden. Der Stabilitätsparameter  $\beta$  muss also für alle Raumrichtungen bestimmt werden. Durch Überlagerungen der Ergebnisse erhält man den Stabilitätsbereich, in welchem der Wert von  $\beta$  aus der Lösung der Hill-Gleichung rein reell ist, siehe grau markierter Bereich in Abbildung 2.17.

Typischerweise wird die Ionenfalle bei Kombination mit einer Influenzladungsdetektion ohne Gleichanteil betrieben. Dann ist der Bereich, in welchem Ionen eingespeichert werden können, am größten. Hierbei ergibt sich dann der bereits in Abbildung 2.15 dargestellte Zusammenhang zwischen dem  $q$ -Parameter und  $\beta_z$ .  $\beta_r$  ist für die Messung nicht von Interesse, da bei dem in dieser Arbeit verwendeten Verfahren hauptsächlich Ionenbewegungen in  $z$ -Richtung detektiert werden<sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup>Eine Auswertung der reinen  $z$ -Schwingung ist nur mit unendlich ausgedehntem Plattenkondensator möglich.

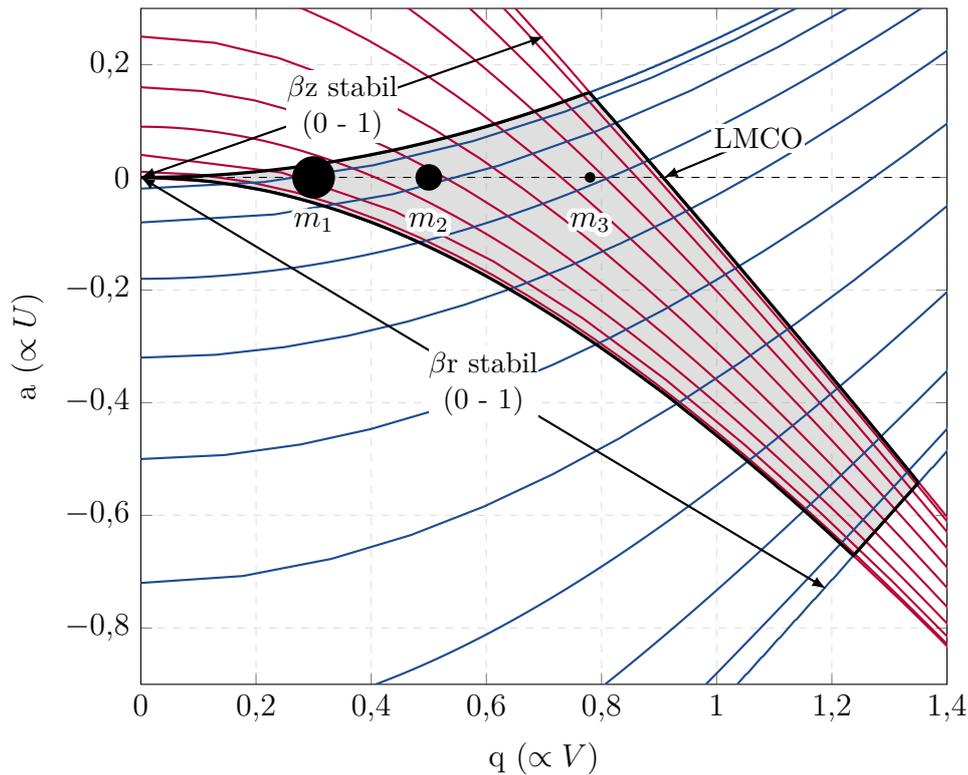


Abbildung 2.17: Stabilitätsdiagramm für ein sinusförmiges Speicherfeld mit  $m_1 > m_2 > m_3$

Kommen andere Wellenformen zum Einsatz, ändert sich auch der Stabilitätsbereich. Für ein Rechteck- oder Dreieckssignal wird das Stabilitätsdiagramm in  $q$ -Richtung gestaucht bzw. gestreckt<sup>5</sup>. Dies ist ein Resultat der unterschiedlichen Effektivwerte, welche auf die Ionen einwirken und bedeutet aber nicht, dass z. B. unter Verwendung eines Dreiecksignals der Speicherbereich der Ionenfalle größer wird. Um dasselbe Ion an den LMCO-Punkt zu bringen, wird im Vergleich lediglich eine größere Amplitude benötigt. Die maximal mögliche Ionenresonanzfrequenz bleibt ebenfalls unverändert und beträgt immer  $f_{RF}/2$  (siehe Gleichung 2.15). Eine Besonderheit bei der Betrachtung der Ionenstabilität stellen asymmetrische Wellenformen, wie z. B. ein Rechtecksignal mit einem Tastverhältnis (Duty-Cycle) größer oder kleiner 50 % dar (siehe Abbildung 2.18). Derartige Signalformen besitzen einen Mittelwert ungleich Null. Dies führt zu einem Verhalten der Ionenbewegung, wie es analog mit einem DC-Anteil ( $a$ -Parameter) im Speicherfeld der Fall wäre. Das bedeutet, dass der abgedeckte Massenbereich eingegrenzt wird (vgl. Abbildung 2.17 mit  $a \neq 0$ ). Normalerweise ist dies nicht erwünscht, dieser Effekt kann aber dann genutzt werden,

<sup>5</sup>Ermittelt mit den vorgestellten Matrixmethoden und entsprechendem Matlab-Script.

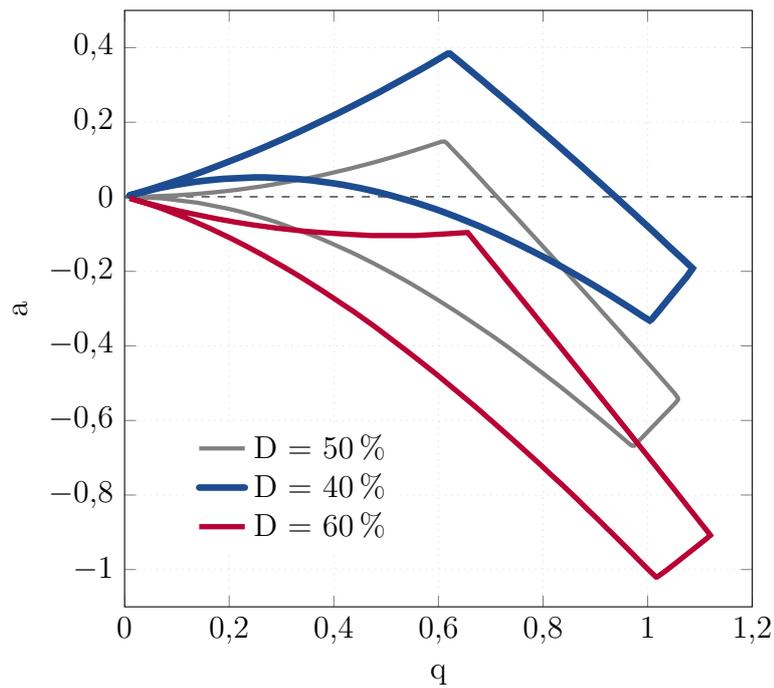


Abbildung 2.18: Stabilitätsdiagramm für ein rechteckförmiges Speicherfeld mit unterschiedlichen Tastverhältnissen

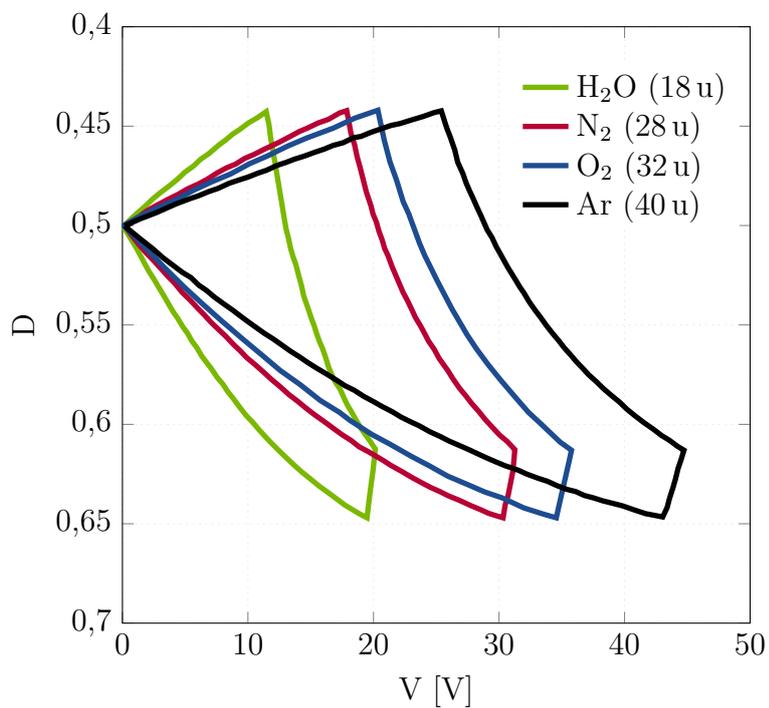


Abbildung 2.19: Stabilitätsbereich für verschiedene Ionenmassen in Abhängigkeit des Tastverhältnisses nach [Ban13] (mit  $r_0 = 7$  mm und  $f_{\text{RF}} = 450$  kHz)

wenn schwerere Ionen von der Messung ausgeschlossen werden sollen ( $D < 50\%$ ), um z. B. Wechselwirkungen mit anderen Ionen zu verhindern. Hierzu zeigt Abbildung 2.19 die Stabilitätsbereiche für verschiedene Ionenmassen. Es handelt sich also um eine einfache aber limitierte Möglichkeit der Selektion, ohne den Bedarf einer zusätzlichen DC-Spannungsquelle.

## 2.8 Ionenerzeugung

Auch wenn die Ionisation bzw. der Ionen transport in dieser Arbeit keinen Hauptaspekt darstellt, sollen im Folgenden kurz die Auswirkungen bzw. Möglichkeiten alternativer Speicherfeld-Wellenformen auf die Ionisation bzw. der Ionen transport diskutiert werden.

### 2.8.1 Elektronenionisation

Wie bereits erwähnt, wird im Rahmen dieser Arbeit auf die Elektronenionisation zurückgegriffen. Dazu wird ein Elektronenstrahl durch ein Loch in der Ringelektrode geleitet und die Ionen damit in-situ, also im Inneren der Ionenfalle, erzeugt. Damit

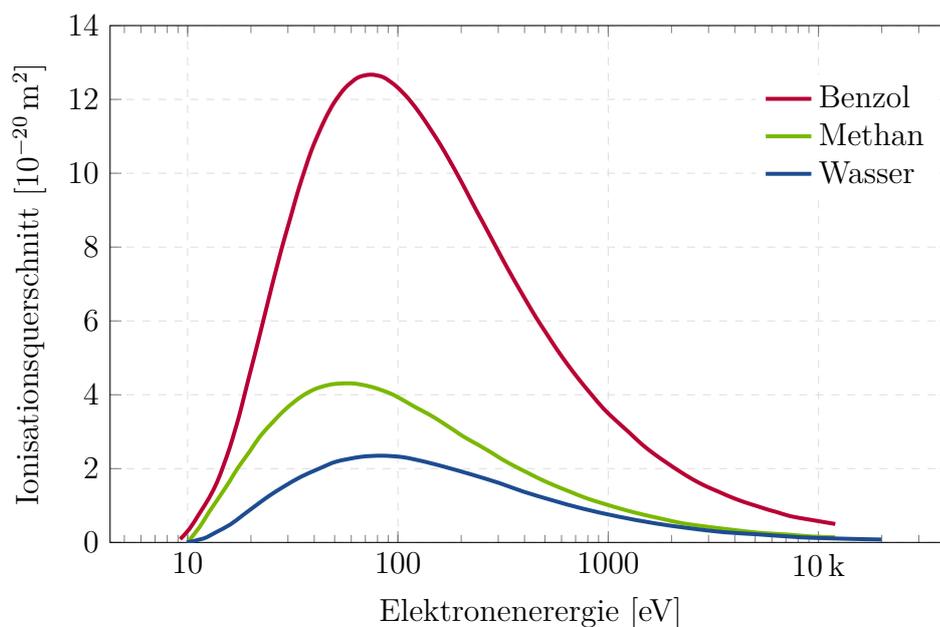


Abbildung 2.20: Modellierter Ionisationsquerschnitt für verschiedene Moleküle [Hw96]

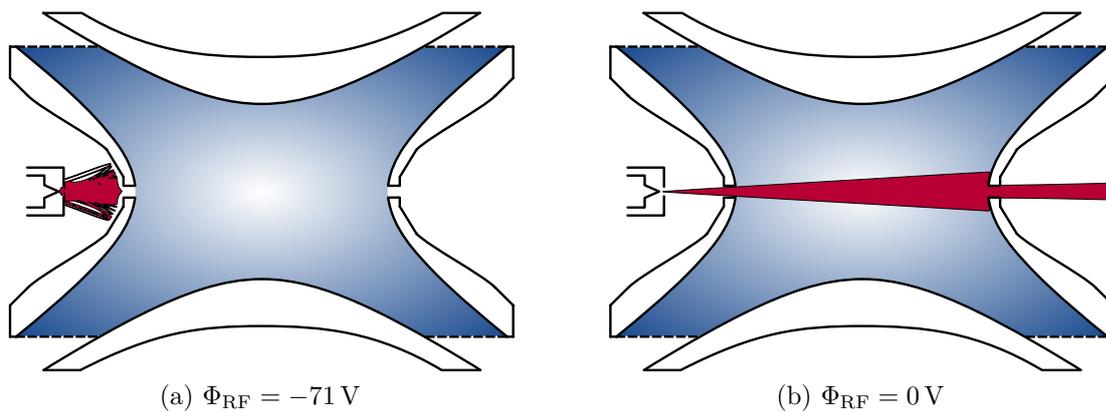


Abbildung 2.21

entfällt ein aufwendiger Ionentransport. Allerdings handelt es sich hierbei um eine harte Ionisationsmethode, sodass Moleküle leicht fragmentiert werden können [Gr13]. Ebenfalls ist der Massenbereich auch auf ca. 1000 u begrenzt.

Damit eine Ionisation stattfindet, müssen die Elektronen des Elektronenstrahls mit Neutralteilchen "kollidieren" und ihnen dabei ausreichend Energie übertragen. Die benötigte Mindestenergie wird Ionisierungsenergie genannt. Meist muss das Elektron aber ein vielfaches dieser Energie aufweisen, damit die Ionisationseffizienz ausreichend groß ist. Die Ionisationseffizienz wird in Form des Ionisationsquerschnitt beschrieben. Dieser beschreibt die Fläche, die das Elektron für eine effektive Wechselwirkung mit dem entsprechenden Neutralteilchen durchqueren muss [Gr13]. Hierbei entspricht eine größere Fläche einer ebenfalls größeren Ionisationseffizienz. Der Verlauf unterscheidet sich zwar je nach Molekülspezies, die größte Effizienz wird aber meist bei einer Elektronenenergie von ca. 70 eV erreicht (siehe Abbildung 2.20).

Der Elektronenstrahl wird im vorliegenden Fall mit Hilfe einer einfachen Elektronenkanone erzeugt. Diese besteht aus einer Glühkathode, welche die freien Elektronen erzeugt und einem Wehnelt-Zylinder mit integrierter Blende zur Beschleunigung und Fokussierung der Elektronen. Die Elektronenkanone befindet sich in direkter Nähe zur Ringelektrode. Während der Ionisation wird die Anode auf Massepotential geschaltet. Das Potential der Kathode beträgt  $-70\text{ V}$ , womit sich die gewünschte Elektronenenergie von 70 eV ergibt. Je nach Phasenlage der Speicherfeldspannung können die Elektronen beschleunigt oder abgebremst werden. Für ein Potential der Ringelektrode  $\Phi_{RF}$  kleiner  $-70\text{ V}$  gelangen die Elektronen nicht ins Innere der Ionenfalle. Der Elektronenstrahl wird also moduliert.

Die Elektronen bewegen sich generell mit sehr großen Geschwindigkeiten und benötigen daher nur einen Bruchteil der Speicherfeldperiode, um die Ionenfalle zu durchqueren. Bei einer Potentialdifferenz  $\Delta U$  zwischen der Kathode und Ringelektrode von lediglich 1 V ergibt sich z. B. mit

$$v_e = \sqrt{2 \Delta U \frac{e}{m_e}} \quad (2.42)$$

eine Geschwindigkeit von ca.  $600 \text{ km s}^{-1}$ . Daher kann das Speicherfeld für ein einzelnes freies Elektron als statisch angenommen werden. Das Potential innerhalb der Ionenfalle nimmt aufgrund der Geometrie zum Zentrum hin ab, sodass die Elektronenenergie örtlich über den Radius der Ionenfalle variiert. Abbildung 2.21 zeigt, welche Energie die Elektronen aufweisen, wenn sie die Ionenfalle in der  $z = 0$  Ebene durchqueren. Das Potential  $\Phi_{\text{RF}}$  muss dazu im vorliegenden Fall aus den zuvor genannten Gründen mindestens größer als  $-70 \text{ V}$  sein. Wird über eine oder mehrere Perioden des Speicherwechselfeldes hinweg ionisiert, können die Elektronen also in Abhängigkeit der Amplitude und Wellenform der Speicherfeldspannung sehr unterschiedliche Energien

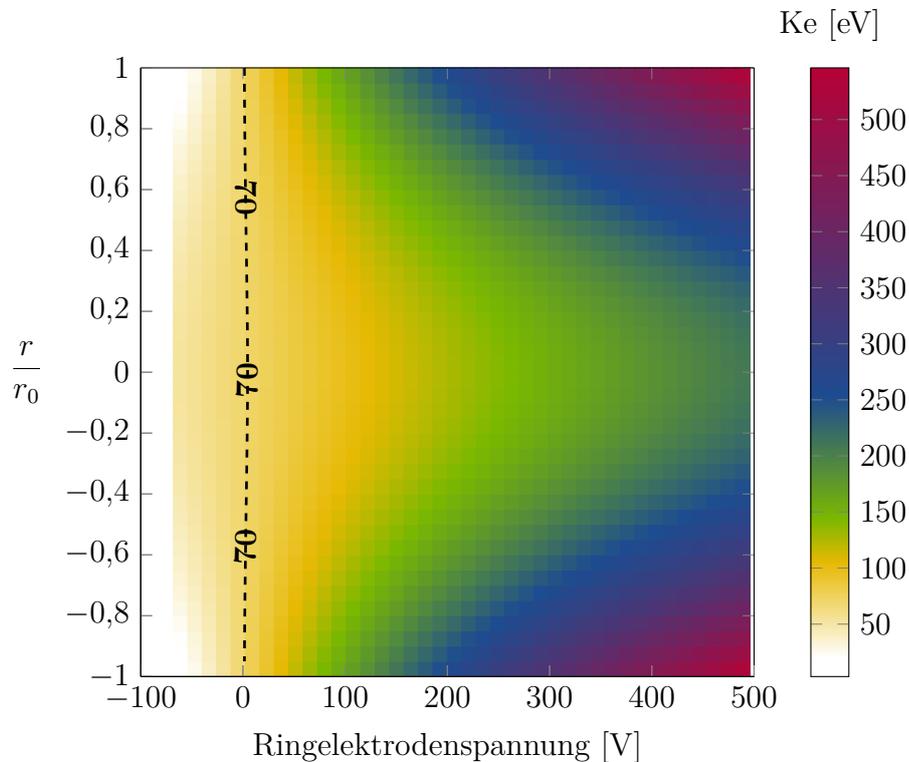


Abbildung 2.22: Kinetische Energie der Elektroden in Abhängigkeit der radialen Position und der Ringelektrodenspannung

aufweisen. Dies ist typischerweise nicht erwünscht, da sich so die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Messungen verschlechtert.

Abhilfe kann ein zur Ionisation zeitversetztes Einschalten der Ringelektrodenspannung schaffen. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten nicht-resonanten Konzepten zur Speicherfelderzeugung ist dies innerhalb einiger Nanosekunden möglich.

Ebenfalls zeigt sich in diesem Zusammenhang ein Vorteil von pulsformigen Rechtecksignalen (siehe Abbildung 2.13). In den enthaltenen Nullphasen ( $\Phi_{\text{RF}} = 0$ ) erfahren die Elektronen keine zusätzliche Beschleunigung und es kann immer die gewünschte Ionisierungsenergie erreicht werden.

### 2.8.2 Ioneneinlass

Je nach Anwendung kann es sinnvoll und nötig sein, Ionen mit einer externen Ionenquelle zu generieren und über einen Iontentransfer in die Ionenfalle zu transportieren. Eine mögliche Realisierung hierzu liefert Laue in seiner Arbeit [Lau15]. Im Folgenden soll nur der letzte Teil der Transferstrecke betrachtet werden. Bei diesem werden die Ionen zunächst in einem Potentialtopf außerhalb der Ringelektrode akkumuliert und im Anschluss über ein Anheben des Potentials auf  $U_{\text{Acc}}$  zum Zeitpunkt  $t_1$  in die Ionenfalle hinein beschleunigt. Währenddessen befindet sich die Ringelektrode auf Massepotential. Abbildung 2.23 zeigt eine idealisierte Darstellung des Aufbaus und Potentialverlaufs.

Die Ionen bewegen sich aufgrund der verschiedenen Masse-zu-Ladung-Verhältnisse mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, sodass die zuvor kompakte Ionenwolke auseinanderdriftet. Dieser Effekt wird auch Massendispersion genannt und hat zur Folge, dass der einspeicherbare Massenbereich begrenzt ist. Um die Ionen einzuspeichern, muss das elektrische Speicherfeld erneut eingeschaltet werden, damit die Ionen stabile Bewegungen ausführen. Der Zeitpunkt  $t_2$ , zu welchem das Speicherfeld spätestens eingeschaltet werden muss, hängt von dem größten Masse-zu-Ladung-Verhältnis ab, welches eingespeichert werden soll. Schwere Ionen benötigen mit

$$t_e = \sqrt{\frac{2 m_{\text{H}}}{q U_{\text{Acc}}} \cdot \frac{M}{Z}} \cdot s_1 \quad (2.43)$$

eine längere Zeit, um den Rand der Ionenfalle zu erreichen. Leichtere Ionen bewegen sich schneller und können innerhalb dieses Zeitraums bereits mit der anderen Seite

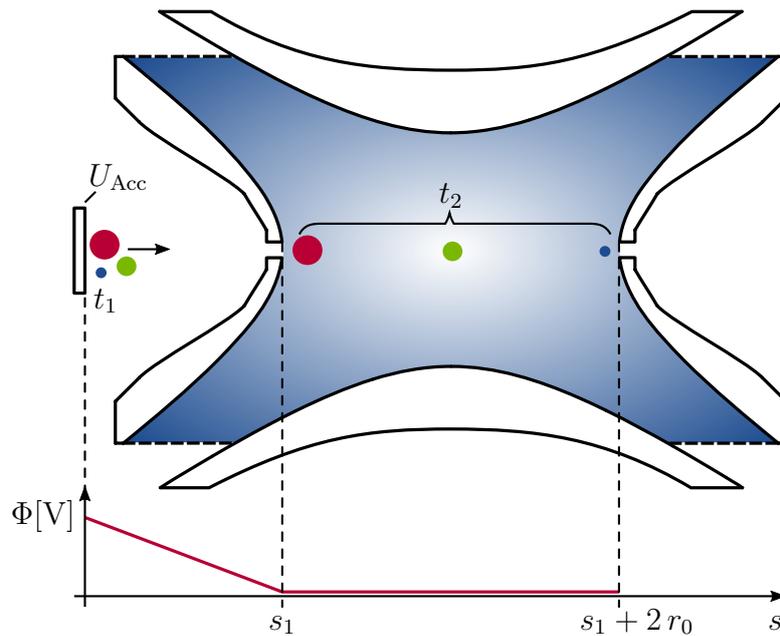


Abbildung 2.23: Idealisierte Anordnung eines Ioneneinlasses mit dazugehörigem Potenzialverlauf

der Ringelektrode kollidieren. Das Verhältnis zwischen den beiden Massengrenzen kann nach [Lau15] mit

$$G = \frac{(M/Z)_{\text{schwer}}}{(M/Z)_{\text{leicht}}} = \left( \frac{r_0}{s_1} + 1 \right)^2 \quad (2.44)$$

bestimmt werden. In der Realität kann der erreichbare Massenbereich geringer ausfallen. Dies ist unter anderem durch die kinetische Energieverteilung der Ionen begründet. Es muss sichergestellt sein, dass der Pseudopotentialtopf  $\bar{D}$  für die gewünschten Ionenspezies ausreichend tief ist. Ein wichtiger Faktor ist ebenfalls die Phasenlage der Speicherfeldspannung (siehe [Jan16]) und die verwendete Wellenform. Abbildung 2.24 zeigt die simulierte Abhängigkeit des speicherbaren Massenbereichs von der Phasenlage des Speicherfeldes und der verwendeten Wellenform. Hierfür wurde das zuvor genannte Simulationsmodell um das Feld der externen Beschleunigungselektrode erweitert. In diesem Beispiel wurden die Ionen in einem Abstand von 4,5 mm zur Ringelektrode bei einer anliegenden Beschleunigungsspannung  $U_{\text{Acc}}$  von 2 V gestartet. Das Speicherfeld wurde jeweils 7  $\mu\text{s}$  nach dem Start der Ionenbewegung eingeschaltet. Die Speicherfeldfrequenz betrug 1 MHz und die Amplitude 100 V.

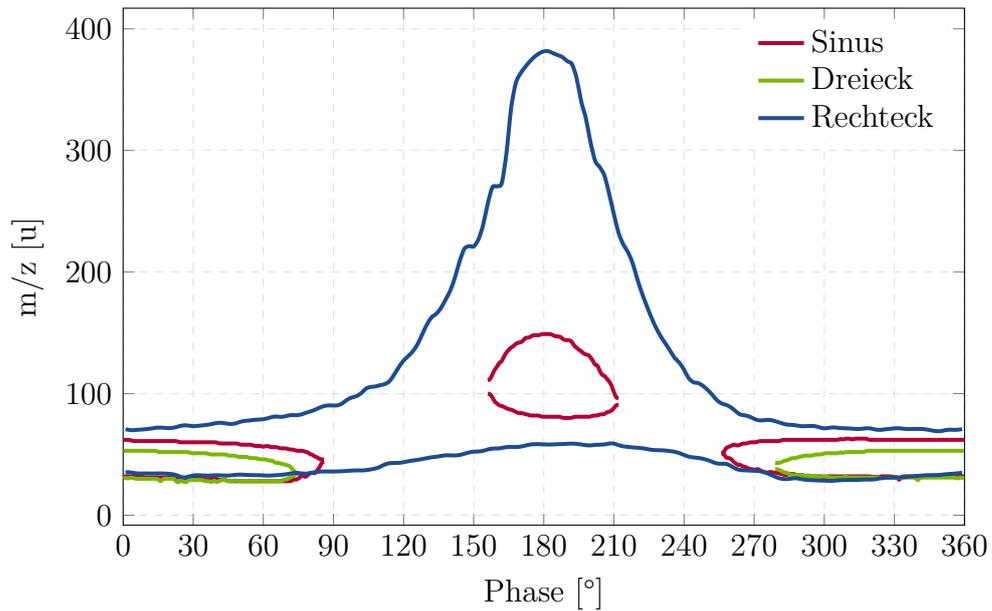


Abbildung 2.24: Simulierter einspeicherbarer Massenbereich bei externer Ionisation in Abhängigkeit der Phasenlage des Speicherfeldes bei verschiedenen Wellenformen

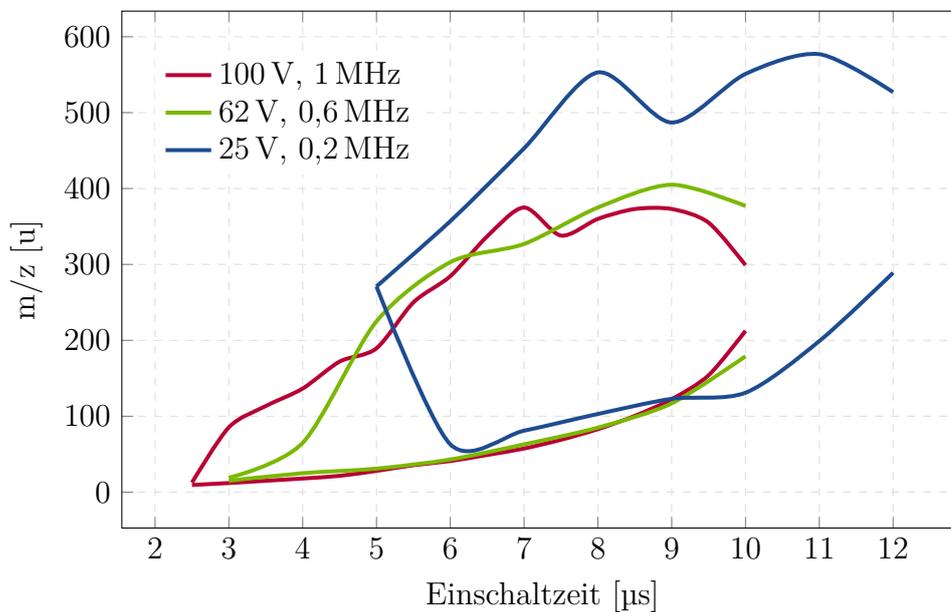


Abbildung 2.25: Simulierter einspeicherbarer Massenbereich bei externer Ionisation in Abhängigkeit des Einschaltzeitpunkts des Speicherfeldes (Rechtecksignal)

Es ist zu erkennen, dass der einspeicherbare Massenbereich für ein rechteckförmiges Speicherfeldsignal größer ist. Dies ist darin begründet, dass der Pseudopotentialtopf eines Rechtecksignals bei gleicher Amplitude im Vergleich zu einem Sinussignal näherungsweise um den Faktor  $\pi/4$  tiefer ist [Ak15]<sup>6</sup>. Ebenfalls ist es möglich, dass bei ungünstiger Phasenlage des Speicherfeldes keine Ionen eingespeichert werden können oder der Massenbereich geringer ausfällt. Es ist also notwendig die Einschaltzeit des Speicherfeldes exakt zu steuern. Generell ist dies bei nicht-resonanten Konzepten zur Speicherfelderzeugung mit großer Präzision möglich.

Eine Simulation mit den oben genannten Anfangsbedingungen der Ionen wurde auch für andere Speicherfeldfrequenzen durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.25 dargestellt. Hier wurde ausschließlich ein Rechtecksignal mit einer Phasenlage von  $180^\circ$  verwendet und der Einschaltzeitpunkt  $t_2$  variiert. Als Ergebnis zeigt sich, dass auch bei niedrigeren Speicherfeldfrequenzen und -amplituden vergleichbare Massenbereiche bei einer externen Ionenerzeugung erreichbar sind.

---

<sup>6</sup>Bei gleichen Effektivwerten ergeben sich vergleichbare Resultate.



## 3 Speicherfelderzeugung

Das folgende Kapitel widmet sich der Erzeugung des elektrischen Speicherfeldes, welches zum Betrieb der Ionenfalle benötigt wird. In den vorausgegangenen Arbeiten wurden ausschließlich sinusförmige Spannungen konstanter Frequenz, typischerweise 1 MHz, verwendet. Theoretisch sind, sofern die Speicherfeldspannung keinen DC-Anteil aufweist, also  $a = 0$  gilt, beliebig große Massen speicherbar. Es existiert lediglich eine obere Grenze, ab welcher die Bewegung von leichteren Ionen instabil wird, siehe LMCO. Über die Amplitude der Speicherfeldspannung kann Einfluss darauf genommen werden, welche leichten Ionen noch gespeichert werden.

In der Realität gibt es mehrere Effekte, welche den tatsächlich erreichbaren Massenbereich eingrenzen. Zunächst kann es zu kleinen Offsets in der Speicherfeldspannung kommen, sei es durch Fehler im Signalgenerator, Aufladungen auf den Deckelektroden oder Rückwirkungen der Messelektronik. Ebenfalls möglich sind Fehler in der Zellgeometrie, verursacht z. B. durch Löcher in den Elektroden oder durch zueinander verschobenen Elektroden.

Ein wichtiger Faktor, welcher bei der vereinfachten Stabilitätsbetrachtung nicht berücksichtigt wird, ist die Ionenenergie. Diese setzt sich zusammen aus der potentiellen Energie  $W_{\text{pot}}$  und der kinetischen Energie  $W_{\text{kin}}$ . Die Summe der Energien  $W_{\text{ges}}$  sollte die Höhe des Potenzialtopfs  $e\bar{D}$  nicht überschreiten, damit die Ionenbewegung beschränkt bleibt. Diese Annahme gilt nur näherungsweise, denn es zeigt sich, dass die Phasenlage des Speicherfeldes hier ebenfalls großen Einfluss nimmt (siehe z. B. [Jan16]). Rozic [Roz06] zeigt, dass selbst wenn ein Ion zum Start seiner Bewegung keine kinetische Energie besitzt, die Gesamtenergie, je nach Phasenlage des elektrischen Feldes, das dreifache der potentiellen Energie erreichen kann. Werden die Ionen außerhalb der Ionenfalle erzeugt, müssen sie über geeignete Felder ins Innere der Zelle transportiert werden, wodurch sie unter Umständen eine zusätzliche Beschleunigung erfahren.

---

Damit auch Ionen mit größerem Masse-zu-Ladung-Verhältnis sicher gespeichert werden können, muss also dafür gesorgt werden, dass der Potentialtopf für die zu untersuchenden Ionensorten eine ausreichende Tiefe aufweist. Dies kann zunächst dadurch erreicht werden, dass die Amplitude des Speicherfeldes erhöht wird, was in zweierlei Hinsicht hilfreich ist. Einerseits vergrößert sich der Potentialtopf nach Gleichung 2.22 quadratisch mit der Amplitude, andererseits schwingen die Ionen in Folge einer höheren Amplitude, ebenfalls bei einer größeren Frequenz bzw. größeren  $q$ -Parameter. Bei sehr schweren Ionen sind dann allerdings einige Kilovolt nötig, was technisch schwer realisierbar ist. Es ist daher sinnvoller, die Frequenz  $f_{\text{RF}}$  des Speicherfeldes zu reduzieren, um ebenfalls dafür zu sorgen, dass die gleichen Ionen bei einem größeren  $q$ -Parameter gespeichert werden.

Dies lässt sich anhand eines Beispiels verdeutlichen. Betrachtet wird ein Ion mit einer Masse von 2000 u, welches im Zentrum der Ionenfalle erzeugt wurde und eine Geschwindigkeitskomponente in  $z$ -Richtung von  $50 \text{ m s}^{-1}$  besitzt. Bei einer Speicherfeldspannung mit einer Amplitude von 500 V und eine Frequenz von 1 MHz beträgt seine maximale Schwingungsamplitude in  $z$ -Richtung 0,92 mm. Wird die Frequenz auf 300 kHz reduziert, sind nur noch 150 V nötig, um das Ion auf die gleiche Schwingungsamplitude zu beschränken. Dies bedeutet in beiden Fällen wirken im Mittel die gleichen Rückstellkräfte auf das Ion. Die Resonanzfrequenz ist ebenfalls gleich groß und beträgt ca. 8,65 kHz.

Neben der Stabilität selbst gibt es noch einen weiteren Grund dafür zu sorgen, dass sich die gewünschten Ionen im Stabilitätsbereich nicht nahe  $q = 0$  befinden, denn mit kleineren Werten von  $q$  sinkt auch die Ionenresonanzfrequenz. Dies hat wiederum bei einem gegebenen Messfenster, eine Reduktion der Auflösung zur Folge. Bei einem FT-Ionenfallenmassenspektrometer ist diese proportional zur Frequenzauflösung [Al98],

$$\frac{m/z}{\Delta m/z} \approx \frac{f_{\text{Ion}}}{\Delta f} = f_{\text{Ion}} \tau_{\text{Trans}}, \quad (3.1)$$

welche wiederum von der Länge der Messtransiente  $\tau_{\text{Trans}}$  abhängt. Um bei kleineren Ionenresonanzfrequenzen dieselbe Auflösung zu erreichen, muss das Messfenster vergrößert werden. Die maximale Beobachtungszeit ist allerdings abhängig vom Hintergrunddruck in der Ionenfalle. Ein größerer Druck sorgt dafür, dass mehr Stöße mit Neutralteilchen stattfinden, und die Ionenoszillationen stärker gedämpft werden, sich also die Länge der Messtransiente  $\tau_{\text{Trans}}$  verkürzt. Befinden sich die Ionenresonanzfrequenzen ebenfalls im Bereich des niederfrequenten  $1/f$ -Rauschen der

Messelektronik, verschlechtert sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Infolgedessen besteht ein Ziel dieser Arbeit darin, ein System mit einer variablen Speicherfeldfrequenz zu entwickeln, um für die zu untersuchenden Massenbereiche jeweils den optimalen Betriebspunkt wählen zu können. Der Signalgenerator sollte also in der Lage sein, Speicherfeldsignale im Bereich von 200 kHz bis 1 MHz mit einigen hundert Volt zu generieren. Hierzu wurden zwei Konzepte verfolgt, eine resonante Sinuserzeugung, sowie ein Leistungs-Rechteck/Trapez-Generator, welche in diesem Kapitel erläutert werden.

## 3.1 Sinusgenerator

Da die Ringelektrode der Ionenfalle eine kapazitive Last darstellt, bietet es sich an, eine monofrequente Speicherfelderzeugung mit Hilfe eines LC-Schwingkreises aufzubauen. Dies bietet den Vorteil, dass lediglich geringe ohmsche Verluste anfallen und somit der Leistungsbedarf gering ausfällt. Es ist zudem zweckmäßig, anstatt einer einzelnen Induktivität, einen Transformator zu verwenden. Über das Übersetzungsverhältnis  $n$  können leichter größere Spannungen erreicht werden. Es gibt zahlreiche Konzepte in der Literatur, welche entsprechende Lösungen vorstellen. Dabei werden hauptsächlich zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Entweder wird der Schwingkreis mit Hilfe einer gesteuerten Signalquelle und nachfolgender Leistungsstufe gespeist oder direkt eine Oszillator-Schaltung verwendet.

Der erste Fall ist beispielsweise in den Arbeiten von Laue [Lau15] oder Robbins [Ryz07] u.a. zu finden. Laue verwendet eine Push-Pull-Endstufe mit zwei Operationsverstärkern, um den Transformator zu treiben. Die Resonanzfrequenz ist auf 1 MHz fixiert. Dies wird erreicht, indem die Sekundärinduktivität durch die Wahl des Kernmaterials und die Anzahl der Wicklungen, nach

$$L = \frac{1}{4\pi^2 f_{\text{RF}}^2 C_L}, \quad (3.2)$$

auf die Zellkapazität abgestimmt wird. Kleinere Abweichungen können durch einen Trimmerkondensator ausgeglichen werden. Laue erreicht mit seinem Aufbau Amplituden von bis zu 500 V.

Robbins verfolgt einen vergleichbaren Ansatz, allerdings mit einem einzelnen Hochleistungsoperationsverstärker. Außerdem kann in seinem System die Ausgangsfrequenz,

bzw. die Resonanzfrequenz des Schwingkreises, verstimmt werden. Um dies zu erreichen, verwendet Robbins einen Luftdrehkondensator, dessen Kapazität über einen Schrittmotor variiert werden kann. Im gleichen Zug muss die Frequenz der Signalquelle, welche den Leistungsverstärker speist, an die neue Resonanzfrequenz angepasst werden. Ansonsten kommt es zu einem erheblichen Blindleistungsanteil und die Gesamtleistungsaufnahme steigt. Um die Quellfrequenz automatisch auf die Resonanzfrequenz abzugleichen, wird im Konzept von Robbins die Stromaufnahme aktiv überwacht und in jedem Betriebspunkt auf ihr Minimum geregelt. Der erreichte Ausgangsspannungsbereich ist mit dem Laues zu vergleichen. Der Frequenzbereich liegt bei 350 kHz bis 750 kHz, wobei dieser unter anderem durch die wenigen verfügbaren Luftdrehkondensatoren begrenzt wird.

Im zweiten Fall wird unter Berücksichtigung der Ionenfallenkapazität ein Oszillator aufgebaut. Ein Beispiel hierfür liefern Mathur und O'Connor [Mc06]. Sie verwenden eine Abwandlung eines Gegentaktoszillators mit zwei Leistungsbipolartransistoren. Diese Schalten abwechselnd jeweils eine Primärwicklung eines Lufttransformators mit Mittelabgriff auf Massepotential. Der Mittelabgriff selbst wird von einer Hochspannungsquelle gespeist. Die Amplitude wird über den Emitterstrom der Transistoren eingestellt bzw. begrenzt. Die Resonanzfrequenz ist ebenfalls über einen Luftdrehkondensator verstellbar. Der große Vorteil der harmonischen Oszillatorschaltung im Allgemeinen liegt darin, dass sich das System immer, eine ausreichende Verstärkung vorausgesetzt, ohne zusätzliche Regelung auf einer Frequenz einpendelt.

Ausgehend von diesen Vorüberlegungen und den zuvor erläuterten Randbedingungen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls ein Hochvolt-Oszillator aufgebaut.

#### 3.1.1 Hochvolt-Oszillator

Ein Oszillator lässt sich allgemein dadurch realisieren, dass ein schmalbandiges Filter mit einem Verstärker gekoppelt wird. Das Prinzip eines solchen Systems ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Der Verstärker dient dazu die Energie, welche in einem realen Schwingkreis in ohmsche Verluste gewandelt wird, nachzuliefern. Die Übertragungsfunktion eines solchen Systems wird mit

$$H(s) = \frac{A}{1 + A \cdot k(s)} \quad (3.3)$$

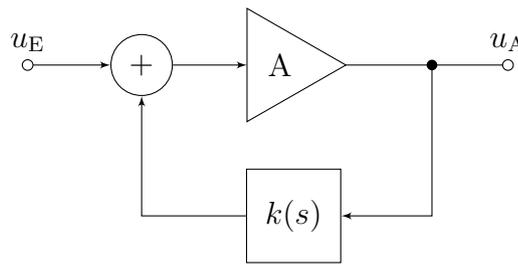


Abbildung 3.1: Prinzipschaltbild eines rückgekoppelten Oszillators

beschrieben. Heinrich Barkhausen hat Anfang des 20. Jahrhundert das nach ihm benannte Kriterium zur Schwingfähigkeit eines Systems eingeführt. Demnach muss die Ringverstärkung  $A \cdot k(s)$  gleich eins sein, sowie deren Phasenlage einem vielfachen von  $360^\circ$  entsprechen. Das Kriterium wird üblicherweise nur bei einer Frequenz erfüllt, welche durch das verwendete Filter bestimmt wird. Es ist zu beachten, dass das Barkhausen-Kriterium nur eine notwendige Bedingung für eine Oszillation liefert. Ob das System tatsächlich stabil schwingt, ist damit nicht gesichert (siehe hierzu [Wa10]). Für die nachfolgenden Betrachtungen sind derartige Sonderfälle aber vernachlässigbar.

Es existieren eine Reihe von Oszillatorschaltungen, welche als frequenzselektierendes Element LC-Glieder einsetzen. Hierzu gehören z. B. der Colpitts-, Hartley-, Meißner- und der bereits erwähnte Gegentaktoszillator. Da die Ionenfallkapazität Teil des Oszillators sein muss und diese einseitig auf Massepotential liegt, eignen sich nicht alle von ihnen für die gestellte Aufgabe. Auf Basis von Simulationen und Voruntersuchungen fiel die Wahl auf einen Standard-Oszillator, bestehend aus dem Parallelschwingkreis von Transformator-Induktivität und Ionenfallkapazität sowie einem Leistungsoperationsverstärker (siehe Abbildung 3.2). Der Operationsverstärker

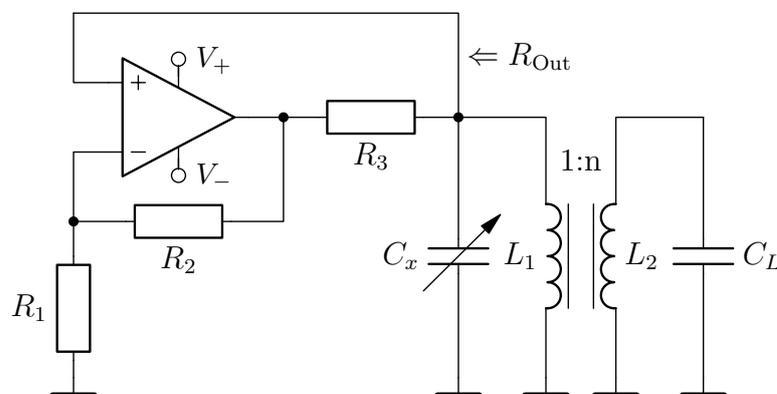


Abbildung 3.2: Hochvolt-Oszillator Schaltung

arbeitet hierbei als negativer Impedanzwandler (engl. NIC - *negative impedance converter*) und gleicht somit den endlichen Widerstand des Schwingkreises aus. Der Ausgangswiderstand des NIC kann mit

$$R_{\text{Out}} = -R_3 \cdot \frac{R_1}{R_2} \quad (3.4)$$

bestimmt werden. Die erreichbare Ausgangsspannungsamplitude ist vom maximalen Ausgangsstrom und der Betriebsspannung des Operationsverstärkers abhängig.

#### 3.1.2 Frequenzeinstellung

Kerneigenschaft des realisierten Oszillators soll die Frequenzvariabilität sein. Grundsätzlich existieren bei einem LC-Schwingkreis zwei Möglichkeiten zur Frequenzverstimmung. Entweder muss der Wert der Induktivität oder der Kapazität angepasst werden. Bei dem verwendeten Konzept wird die Induktivität durch einen Transformator ersetzt, womit in diesem Fall die Magnetisierungsinduktivität angepasst werden müsste. Eine Veränderung jener Magnetisierungsinduktivität könnte beispielsweise über eine Modifikation der Spulengeometrie, der Permeabilität oder der Windungszahlen, erfolgen. All dies ist technisch realisierbar, aber überaus aufwändig und es ist nicht auszuschließen, dass die Änderungen Einfluss auf den Kopplungsfaktor oder das Übersetzungsverhältnis des Transformators nehmen, womit sich unter Umständen die maximal erreichbare Ausgangsamplitude reduziert.

Im Gegensatz dazu kann eine variable Kapazität wesentlich einfacher realisiert werden. Hierzu existieren ebenfalls mehrere Möglichkeiten, welche sich in mechanische oder elektrische Lösungen unterteilen lassen. Auf der mechanischen Seite sind Änderungen der Permittivität, der Kondensatorfläche oder des Kondensatorplattenabstands denkbar. Rein elektrische Lösungen greifen auf Kapazitätsdioden oder geschaltete Kondensatoren zurück. Bevor diesbezüglich eine Wahl getroffen werden kann, muss zunächst bestimmt werden, an welcher Stelle der Oszillatorschaltung das Einfügen der variablen Kapazität am effektivsten ist. Sie kann entweder parallel zur Primär- oder Sekundärwicklung des Transformators geschaltet werden. Beide Varianten können zu durchaus unterschiedlichen Ergebnissen führen, was durch einen Blick auf die Übertragungsfunktion ersichtlich wird.

Ausgangspunkt zur Untersuchung des Übertragungsverhaltens ist das vereinfachte Ersatzschaltbild des Oszillators (siehe Abbildung 3.3). Hierbei wird für den Transfor-

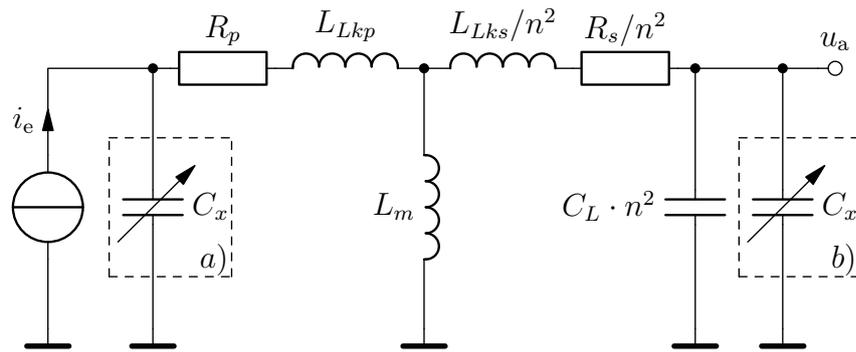


Abbildung 3.3: Ersatzschaltbild des Oszillators mit einem auf die Primärseite bezogenen Transformator

mator die T-Ersatzschaltung verwendet, wobei für die folgenden Betrachtungen alle Sekundärgrößen auf die Primärseite bezogen werden. So erscheinen die Sekundärinduktivität und der Wicklungswiderstand um  $1/n^2$  verkleinert, die Ionenfallenkapazität um  $n^2$  vergrößert. Der Operationsverstärker kann in seiner Funktion durch eine ideale Stromquelle  $i_e$  ersetzt werden. Die beiden möglichen Stellen, an welchen die variable Kapazität zugeschaltet werden kann, sind mit  $a)$  und  $b)$  gekennzeichnet.

Für Fall  $a)$ , also jenen einer variablen Kapazität  $C_x$  auf der Primärseite, ist zu erkennen, dass es sich um zwei gekoppelte Schwingkreise handelt. Die entsprechende Übertragungsfunktion ergibt sich zu

$$H_a(s) = \frac{u_a}{i_e} = \frac{L_m s}{As^4 + Bs^3 + Cs^2 + Ds + 1}. \quad (3.5)$$

Die Faktoren A bis D lauten dabei

$$\begin{aligned} A &= (C_L \cdot n^2)C_x \left( L_m L_{Lkp} + L_m \frac{L_{Lks}}{n^2} + L_{Lkp} \frac{L_{Lks}}{n^2} \right) \\ B &= (C_L \cdot n^2)C_x \left( L_m R_p + L_m \frac{R_s}{n^2} + L_p \frac{R_s}{n^2} + \frac{L_{Lks}}{n^2} R_p \right), \\ C &= (C_L \cdot n^2) \left( L_m + \frac{L_{Lks}}{n^2} + C_x R_p \frac{R_s}{n^2} \right) + C_x L_m + C_x L_p, \\ D &= (C_L \cdot n^2) \frac{R_s}{n^2} + C_x R_p. \end{aligned}$$

Im Fall  $b)$  entfallen die Primärstreinduktivität sowie der Wicklungswiderstand, da sie direkt von der Stromquelle gespeist werden. Es verbleibt der einfache Schwingkreis aus Magnetisierungsinduktivität, Sekundärstreinduktivität und der Parallel-Schaltung

der beiden Kapazitäten, dessen Übertragungsfunktion durch

$$H_b(s) = \frac{u_a}{i_e} = \frac{L_m s}{As^2 + Bs + 1} \quad (3.6)$$

beschrieben wird. Die Parameter A und B betragen

$$A = ((C_L \cdot n^2) + C_x)(L_m + \frac{L_{Lks}}{n^2}),$$

$$B = ((C_L \cdot n^2) + C_x) \frac{R_s}{n^2}.$$

Der Frequenzgang der beiden Fälle ist in den Graphen a) und b) aus Abbildung 3.4 für vier verschiedene Werte von  $C_x$  dargestellt. Generell sinkt die Spannungsüberhöhung bei gegebener Induktivität und größer werdender Kapazität, also kleinerer Resonanzfrequenz, wie es aus der Berechnung der Güte für LC-Schwingkreise

$$Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (3.7)$$

folgt.

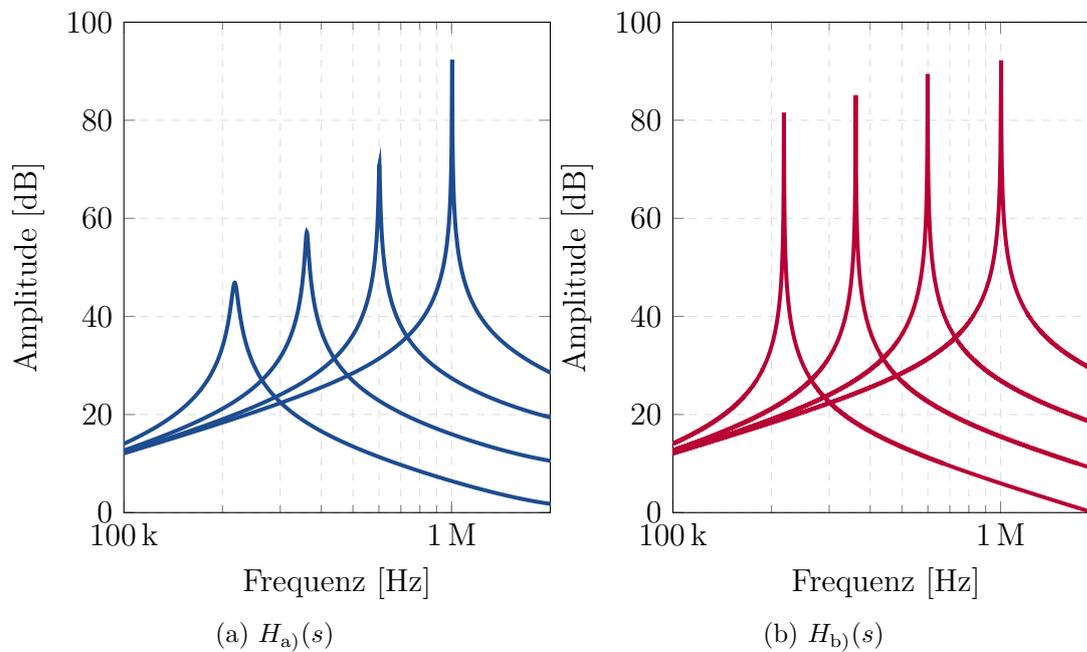


Abbildung 3.4: Frequenzgang der Oszillatorspannung für Fall a) und b)

Eine von der Primärseite ausgehenden Frequenzverstellung hätte den Vorteil, dass Bauelemente mit geringer Spannungsfestigkeit verwendet werden könnten. Allerdings fällt die Güte mit sinkender Frequenz in dieser Konstellation erheblich stärker ab, da der Wicklungswiderstand der Primärseite in diesem Fall nicht vernachlässigt werden kann.

Es ist daher vorteilhaft, eine kapazitive Frequenzverstimmung auf der Sekundärseite vorzunehmen. Generell bestehen hierzu, wie bereits erwähnt, mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Mit Hilfe von Kapazitätsdioden wären eine einfache stufenlose Verstellung über ein DC Potential realisierbar. Jedoch sind diese nur bis zu Sperrspannungen von 100 V erhältlich und unterschreiten damit die gestellte minimal Forderung an die Ausgangsamplitude.

Mit Schrittmotoren gekoppelte Luftdrehkondensatoren stellen eine weitere Möglichkeit dar. Für die gewünschte Spannungsfestigkeit und den benötigten Kapazitätsbereich sind allerdings kaum kommerzielle Lösungen vorhanden. Insgesamt nimmt ein solches Konzept ebenfalls ein sehr großes Bauvolumen in Anspruch.

Da für das Ziel des vergrößerten Massenbereichs des Spektrometers im Prinzip keine stufenlose Frequenzeinstellung benötigt wird, ist auch ein Parallel-/Zuschalten von verschiedenen Kapazitätswerten denkbar und zudem einfach realisierbar (siehe Abbildung 3.5). Schon mit vier Kapazitätswerten kann der Frequenzbereich grob abgedeckt werden (siehe Abbildung 3.6). Besser sind mindestens acht oder zwölf Kapazitätswerte, da so auch der effektive Serienwiderstand bei vielen oder allen zugeschalteten Kondensatoren niedriger ausfällt. Für niedrige Frequenzen, bei welchen die Güte des Schwingkreises prinzipbedingt sowieso geringer ausfällt, ist dies vorteilhaft<sup>1</sup>. Generell sollten Kondensatoren mit geringen Verlustfaktoren eingesetzt werden. Der

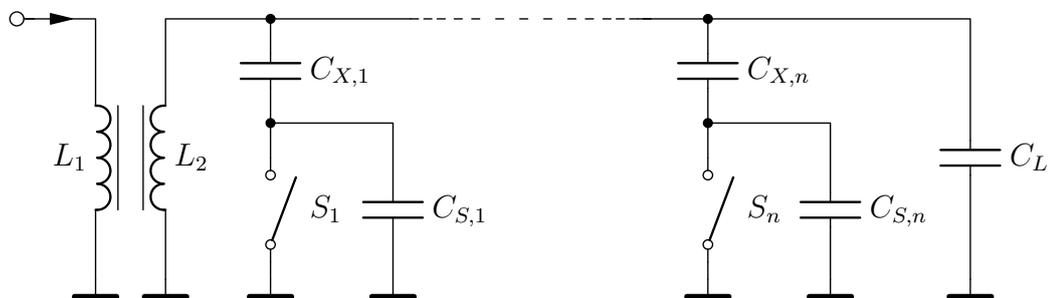


Abbildung 3.5: Frequenzverstimmung über zuschaltbare Kapazitäten

<sup>1</sup>Zum Erreichen der kleinen Frequenzen werden große Kapazitätswerte benötigt und  $C_{\text{Ges,max}} = C_{X,1} + C_{X,2} + \dots + C_{X,n}$ .

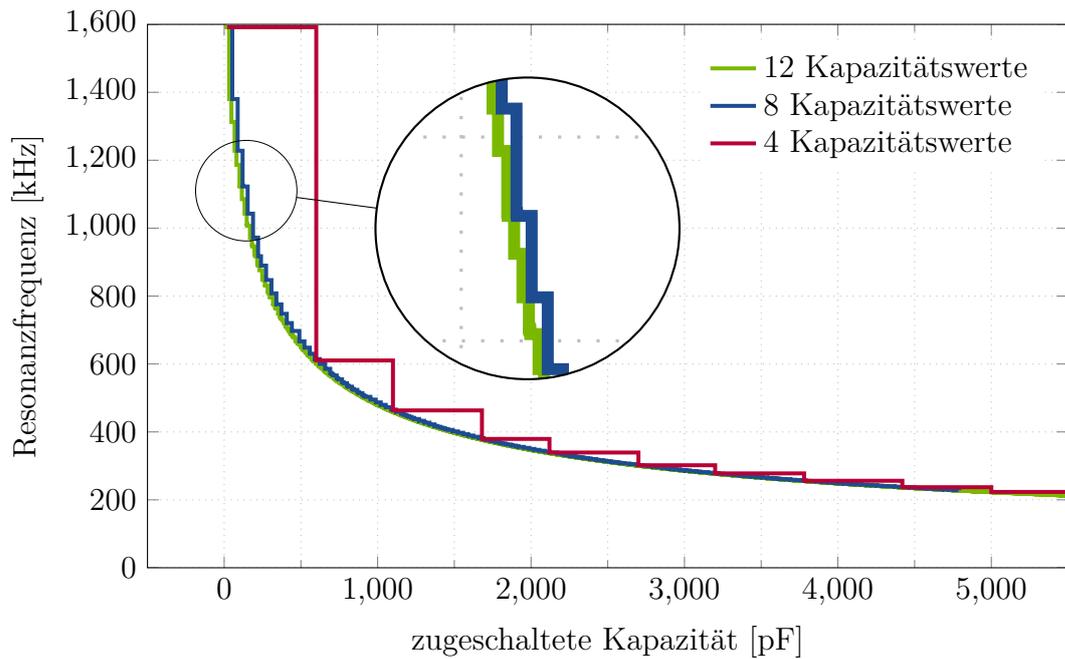


Abbildung 3.6: Frequenzbereich

Verlustfaktor wird meist als Tangens des Verlustwinkels, also dem Verhältnis von Wirk- zu Blindleistung angegeben. Multipliziert mit der Impedanz des Kondensators ergibt sich damit der äquivalente Serienwiderstand des Kondensators (engl. *ESR - equivalent series resistance*),

$$\text{ESR} = \tan \delta \cdot \frac{1}{2\pi \cdot f \cdot C}. \quad (3.8)$$

Es existieren einige für Hochfrequenz-Anwendungen optimierte Folien oder auch Keramikkondensatoren mit Verlustfaktoren von 3 bis  $5 \cdot 10^{-4}$ , woraus sich im unteren Frequenzbereich Serienwiderstände im zwei bis dreistelligen  $\text{m}\Omega$ -Bereich ergeben.

Der Schalter zur Auswahl der Kapazitäten kann mittels Relais mechanisch oder mittels Feldeffekttransistor elektrisch ausgeführt werden. Es ist dabei wichtig, dass der Schalter eine geringe parasitäre Kapazität  $C_S$  besitzt.

Typischerweise ist  $C_X \gg C_S$ , woraus im Fall eines geöffneten Schalters für den Schwingkreis eine zusätzliche Kapazität von näherungsweise  $C_S$  resultiert. Werden  $n$  geschaltete Kapazitäten eingesetzt, ergibt sich eine minimale Gesamtkapazität von

$$C_{\text{Ges,min}} = n \cdot C_S + C_L. \quad (3.9)$$

Mit einer gegebenen Sekundärinduktivität des Transformators  $L_2$  und Lastkapazität durch die Ionenfalle  $C_L$ , ist damit die maximal erreichbare Resonanzfrequenz begrenzt, siehe Gleichung 3.2. Neben der kleinen parasitären Kapazität sollte darüber hinaus auch der Serienwiderstand des Schalters sehr klein ausfallen, um eine größtmögliche Spannungsüberhöhung zu erreichen.

Sollen Feldeffekttransistoren eingesetzt werden, müssen diese als Sperrspannung mindestens die doppelte Ausgangsspannungsamplitude aufweisen, denn über die parasitäre Rückwärts-Diode kann ihre Ausgangskapazität auf den zweifachen Wert der Oszillationsamplitude aufgeladen werden. Um einen kleinen Serienwiderstand zu erreichen, also ein geringes  $R_{DS,on}$ , benötigen entsprechende Transistoren eine große Silizium-Fläche, was wiederum in einer größeren Ausgangskapazität resultiert. Transistoren auf SiC-Basis bieten hier ein gutes Verhältnis aus Kapazität zu Serienwiderstand. Werte im Bereich weniger pF erreichen sie dennoch nicht.

Damit verbleibt nur die Verwendung von Relais. Da keine großen Leistungen geschaltet werden müssen, eignen sich hierfür besonders Reed-Relais. Diese zeichnen sich durch geringe Kapazitäten  $< 1$  pF und kleine Kontaktwiderstände  $< 200$  m $\Omega$  aus. Sie sind für den Kilovolt-Bereich erhältlich und ihre mechanische Lebensdauer ist ebenfalls sehr groß.

### 3.1.3 Amplitudenregelung

Neben der Frequenz muss auch die Amplitude des Sinusgenerators stabil und variabel sein, daher ist eine Amplitudenstabilisierung bzw. -Regelung unabdingbar. Da der Oszillator bei einer ausreichenden Verstärkung bis zur Versorgungsspannung des Operationsverstärkers aufschwingt, kann es zu Verzerrungen im Ausgangssignal kommen. Die meisten Oszillatorschaltungen verwenden deswegen einen einstellbaren Widerstand, um die Verstärkung des Oszillators aktiv zu kontrollieren. Als erste nutzten Hewlett und Packard zur Stabilisierung eine Glühlampe, welche als temperaturabhängiger Widerstand diente. Später folgten Varianten mit zwei anti-parallel geschalteten Dioden oder Z-Dioden in der Rückkopplung.

Da im vorliegenden Fall die Ausgangsspannung hinter dem bandbegrenzenden Teil, dem LC-Filter aus Magnetisierungsinduktivität und Sekundärkapazität, abgegriffen wird, fallen mögliche Oberwellen gering aus. Zusätzlich sind sie für die Ionenbewegung ohne Bedeutung. Daher ist es zulässig, den Oszillator bis an seine Betriebsgrenze

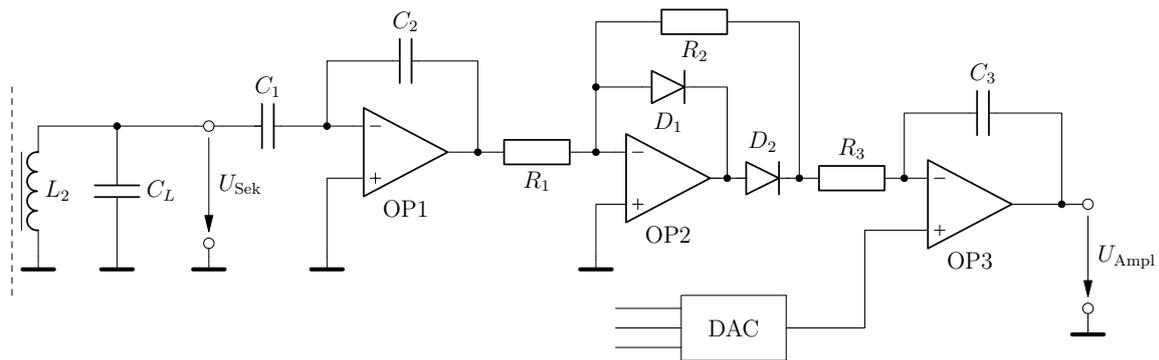


Abbildung 3.7: Amplitudenregelung der Oszillatorschaltung

aufschwingen zu lassen und die Ausgangsamplitude über die Betriebsspannung selbst einzustellen.

Die gewählte Schaltung zur Erzeugung der Regelstellgröße ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Zunächst wird die Ausgangsspannung über einen invertierenden Verstärker (OP1) heruntergeteilt und im Anschluss gleichgerichtet (OP2). Anstelle von OP1 genügt auch ein einfacher Spannungsteiler. In diesem Fall muss dann darauf geachtet werden, dass dieser durch die nachfolgende Schaltung nicht belastet wird. Mit Hilfe des letzten Operationsverstärkers wird der Strom über  $R_3$  so lange integriert, bis dieser im Mittel zu Null wird, also die mittlere Spannung am Ausgang des Gleichrichters jener am positiven Eingang des Operationsverstärkers entspricht. Diese kann mit einem Digital-Analog-Umsetzer (engl. DAC - *digital-to-analog converter*) auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Das Ausgangssignal  $U_{\text{Ampl}}$  kontrolliert nun wiederum das Stellglied. Dies kann z. B. ein Feldeffekttransistor als einstellbarer Widerstand, welcher die Verstärkung des Oszillators beeinflusst, sein. Bei dem vorliegenden Konzept wird, wie zuvor erwähnt, die Betriebsspannung des verwendeten Leistungsoperationsverstärkers geregelt.

Da die benötigte Leistung verhältnismäßig gering ausfällt ( $< 10 \text{ W}$ ), können hierfür lineare Spannungsregler eingesetzt werden. Diese setzen sich aus einem, zwischen dem Ein- und Ausgang geschaltetem Leistungstransistor und einem dazugehörigen Regler zusammen. Der Regler (Operationsverstärker) erhält als Regelgröße die Ausgangsspannung, welche häufig über einen Spannungsteiler heruntergeteilt wird. Diese Spannung wird mit einem Referenzglied, z. B. einer Bandabstandsreferenz, verglichen und der Leistungstransistor passend angesteuert.

Ebenso möglich ist es, eine Referenzstromquelle zu verwenden (z. B. LT3083). Die-

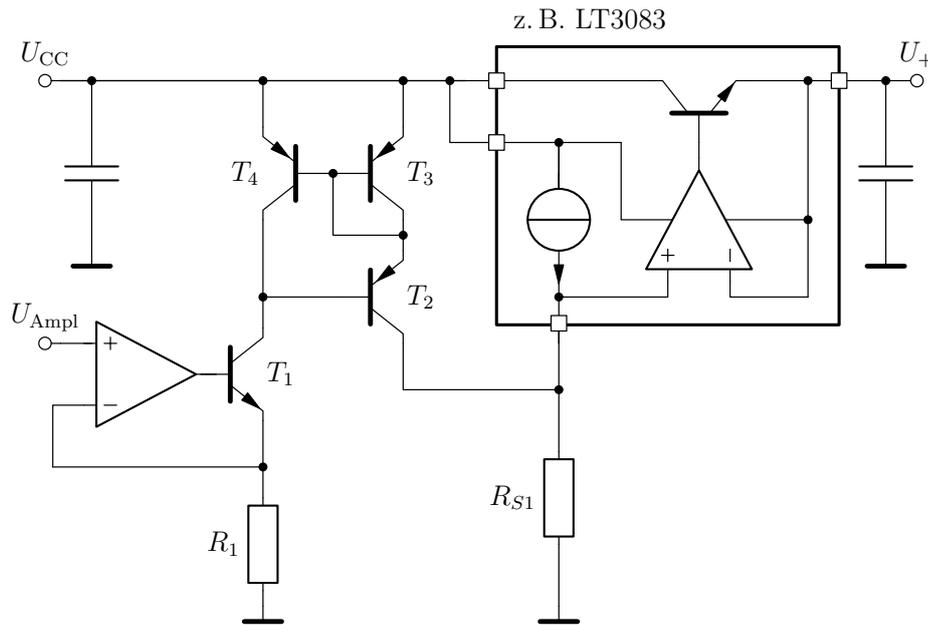


Abbildung 3.8: Variable Versorgungsspannung

se erzeugt über einen einzelnen Hilfswiderstand die benötigte Referenzspannung. Um die Ausgangsspannung des Spannungsreglers anzupassen, würde es reichen den Hilfswiderstand z. B. über ein Digitalpotentiometer, zu verändern. Alternativ lässt sich eine Variabilität auch über einen zusätzlich eingepprägten Strom erreichen. Dies gilt in gleicher Weise auch für jene Längsregler mit einem Spannungsteiler in der Rückkopplung. Eine entsprechende Schaltung ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

Das Ausgangssignal der Amplitudenregelung wird hierbei auf eine gesteuerte Stromsenke gegeben, deren Ausgangsstrom als Referenzglied für einen Stromspiegel dient. Dieser prägt wiederum einen Strom in den Widerstand  $R_{S1}$  ein und erhöht damit das Potential am Referenzknoten des Spannungsreglers und so die Ausgangsspannung  $U_+$  solange, bis der gewünschte Wert erreicht ist. Das gleiche Prinzip lässt sich analog auch auf die negative Spannungsversorgung übertragen.

### 3.1.4 Transformator

Der Transformator ist ein Kernelement der Oszillatorschaltung. Zum einen werden erst durch ihn ohne weiteres größere Ausgangsamplituden möglich, zum anderen bestimmt er mit der Eigeninduktivität der Sekundärseite maßgeblich die Resonanzfrequenz des Schwingkreises. Es ist weiterhin ersichtlich, dass die Eigenschaften des Transformators, wie z. B. die Wicklungswiderstände, großen Einfluss auf die Spannungsüberhöhung des Schwingkreises nehmen können. Daher ist es zweckdienlich, das Design des Transformators genauer zu betrachten.

Die Kapazität der Ringelektrode beträgt bei dem vorgestellten System einige dutzend Picofarad. In Verbindung mit zusätzlichen parasitären Kapazitäten aus den Zuleitungen, den Relais usw., ergibt sich eine Last von ca. 100 pF. Somit sollte die Sekundärinduktivität des Transformators nach Gleichung 3.2 einen Wert von ca. 100  $\mu\text{H}$  aufweisen, damit Frequenzen von bis zu einem Megahertz sicher erreicht werden können.

#### Lufttransformator

Grundsätzlich ist es möglich den Transformator mit oder ohne Kern (Lufttransformator) aufzubauen. Im Fall eines Lufttransformators werden zwei zylinderförmige Spulen übereinander gewickelt (siehe Abbildung 3.9), wobei es prinzipiell keine Rolle spielt, ob die sich Sekundärseite inner- oder außerhalb befindet. Für eine allumfassende Analyse des Transformators werden neben den Wicklungswiderständen auch die Eigeninduktivitäten sowie der Kopplungsfaktor benötigt.

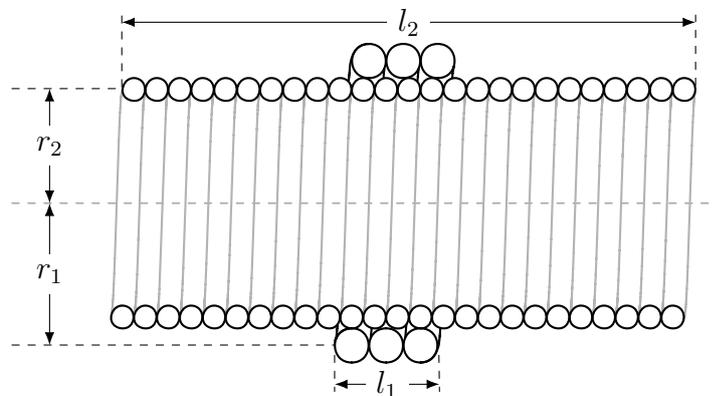


Abbildung 3.9: Zylinderförmiger Lufttransformator

Die Eigeninduktivität einer einlagigen und langen Luftspule kann, unter der Annahme eines vollständig homogenen inneren Magnetfeldes, über das Induktionsgesetz bestimmt werden. Für kurze Luftspulen ist dies nicht zulässig, daher existieren für derartige Geometrien eigene Näherungsformeln. Da für die Analyse des Lufttransformators zunächst alle Geometrien in Betracht gezogen werden müssen, ist eine universelle Berechnung vorteilhaft. Wheeler [Wh82] hat durch Kombination von verschiedenen Näherungsformeln mit

$$L = \mu_0 N^2 r \cdot \left( \ln \left( 1 + \pi \frac{r}{l} \right) + \frac{1}{2,3 + 1,6 \left( \frac{l}{r} \right) + 0,44 \left( \frac{l}{r} \right)^2} \right) \quad (3.10)$$

eine Lösung erarbeitet, welche mit einem relativen Fehler von 0,1 % für die gegebene Untersuchung völlig ausreichend ist.  $N$  entspricht der Windungszahl,  $r$  dem Radius und  $l$  der Länge der Spule.

Zur Bestimmung des Kopplungsgrades

$$k = \frac{M_G}{\sqrt{L_1 L_2}}, \quad (3.11)$$

zwischen den beiden Wicklungen des Lufttransformators, wird neben den Eigeninduktivitäten, zusätzlich die Gegeninduktivität  $M_G$  benötigt. Diese ergibt sich aus der Flussverkettung von zwei beliebigen Spulen nach

$$M_G = M_{12} = M_{21} = \frac{N_1 \phi_{12}}{I_2} = \frac{N_2 \phi_{21}}{I_1}. \quad (3.12)$$

Dabei beschreibt  $\phi_{xy}$  den magnetischen Fluss, welcher in der Spule  $x$  durch den Strom  $I_x$  aufgebaut wird und die jeweils andere Spule durchsetzt. Für zwei zirkuläre Leiterschleifen lässt sich die Gegeninduktivität nach Maxwell [Max1873] mit Hilfe von zwei elliptischen Integralen über den Leiterumfang berechnen, wobei  $d$  dem Abstand der Leiterschleifen zueinander entspricht.

$$M_0 = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{r_1 r_2 \cos(\varphi - \varphi')}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 + d^2 - 2 r_1 r_2 \cos(\varphi - \varphi')}} d\varphi d\varphi' \quad (3.13)$$

### 3.1. Sinusgenerator

---

Ausgehend davon kann nach Nagaoka [Na1909] die Gegeninduktivität eines Lufttransformators exakt mit Hilfe zweier Integrale über die jeweiligen Spulenlängen, also prinzipiell mittels Summierung aller Gegeninduktivitäten zwischen den einzelnen Leiterschleifen, bestimmt werden.

$$M_G = \frac{N_1}{l_1} \frac{N_2}{l_2} \cdot \int_{d-l_1/2}^{d+l_1/2} \int_{-l_2/2}^{l_2/2} M_0 dz dz' \quad (3.14)$$

Nagaoka hat diese Formel weiter zu einer Summe von vier Integralen  $O_n$  vereinfacht,

$$M_G = \mu_0 r_1 r_2 \frac{N_1}{l_1} \frac{N_2}{l_2} \cdot [O_1 - O_2 - O_3 + O_4], \quad (3.15)$$

welche Funktionen der vier Längen  $c_1$  bis  $c_4$  sind.

$$O_n = r_1 r_2 \cdot \int_0^\pi \sin^2(\varphi) \cdot \frac{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 + c_n^2 - 2 r_1 r_2 \cos(\varphi)}}{(r_1^2 + r_2^2 + 2 r_1 r_2 \cos(\varphi))} d\varphi \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} c_1 &= d + \frac{l_2}{2} + \frac{l_1}{2}, & c_2 &= d + \frac{l_2}{2} - \frac{l_1}{2}, \\ c_3 &= d - \frac{l_2}{2} + \frac{l_1}{2}, & c_4 &= d - \frac{l_2}{2} - \frac{l_1}{2} \end{aligned}$$

Für den vorliegenden Fall sollen die Wicklungen des Lufttransformators zentriert zueinander angeordnet sein, daher gilt  $d = 0$ . Damit folgt, dass  $O_1 - O_2 = O_3 - O_4$  und somit müssen nur zwei der vier Integrale berechnet werden.

Zuletzt fehlen noch die Wicklungswiderstände, welche sich unter anderem aus den benötigten Drahtlängen ergeben und sich, unter Vernachlässigung der Anschlussdrähte, über den Umfang der jeweiligen Zylinderspule und die Anzahl der Windungen bestimmen lassen:

$$R_{DC,n} = \frac{\rho l_n}{A_{w,n}} = \frac{8 \rho r_n N_n}{d_{w,n}^2}, \quad (3.17)$$

mit:

- $\rho$  = Spezifischer Widerstand des Drahtmaterials,
- $A_{w,n}$  = Querschnittsfläche des Drahts,
- $d_{w,n}$  = Drahtdurchmesser.

Selbstverständlich ist bei dem gewünschten Frequenzraum der Skin-Effekt zu berücksichtigen. Bei niedrigeren Speicherfeldfrequenzen von ca. 200 kHz ist dieser weniger stark ausgeprägt. In Anbetracht der Erkenntnisse aus Kapitel 3.1.2 ist dies für die Spannungsüberhöhung wünschenswert. Insgesamt genügt ein Vergleich der reinen Gleichstromwiderstände, da nur die Relationen verschiedener Transformator-Konfigurationen verglichen werden sollen.

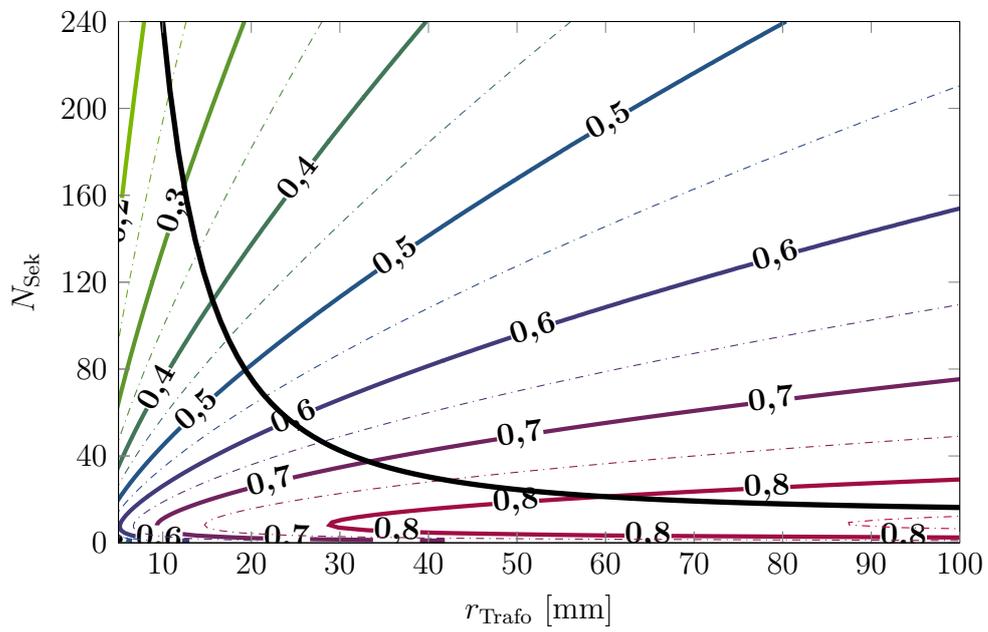
Abbildungen 3.8 a) bis c) zeigen die Eckdaten des Lufttransformators in Abhängigkeit des Transformatorradius sowie der Anzahl der Sekundärwindungen bzw. der Länge des Lufttransformators, berechnet nach den zuvor aufgeführten Ansätzen. Die Primärseite besitzt in diesem Fall drei Windungen. Weiterhin gilt für den Drahtdurchmesser der Primärseite  $d_{w, Pri} = 1,35 \text{ mm}$  und jenen der Sekundärseite  $d_{w, Sek} = 0,8 \text{ mm}$ . Die schwarze Linie zeigt jeweils die Geometrien, welche sekundärseitig eine gewünschte Eigeninduktivität von ca. 100  $\mu\text{H}$  aufweisen.

Die Kopplung des Lufttransformators ist unter den gegebenen Rahmenbedingungen für niedrige Sekundärwindungszahlen am größten (siehe Abbildung 3.8 a)). Allgemein ist dies der Fall, wenn beide Wicklungen des Lufttransformators ähnlich lang sind. Für deutliche Dimensionsunterschiede, also  $l_2 \gg l_1$  ist ersichtlich, dass nur noch ein Bruchteil des von der Primärwicklung erzeugten magnetischen Flusses die Sekundärseite durchsetzt und somit die Kopplung deutlich abfällt.

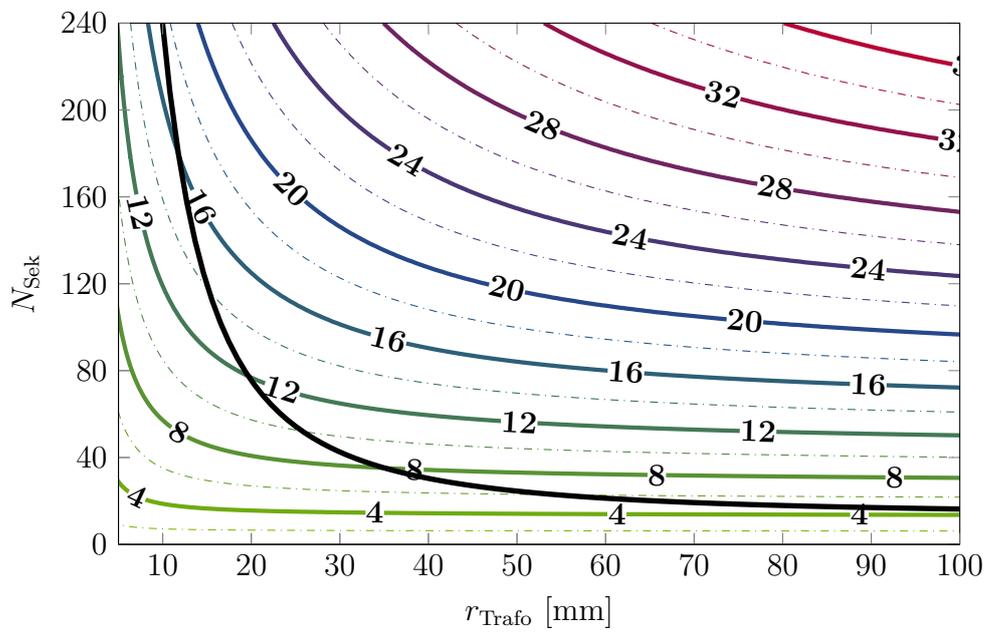
Im Gegensatz dazu ist es für die Verstärkung bzw. das Übersetzungsverhältnis des Transformators günstiger, eine Großzahl an Sekundärwindungen zu verwenden. Das Übersetzungsverhältnis des Lufttransformators ist, begründet durch die Nichtlinearität der Primär- und Sekundärinduktivität, für den gewünschten Bereich (schwarze Linie) besonders für kleine Radien groß (vgl. Abbildung 3.8 b)).

Auch die Wicklungswiderstände, vorwiegend jener der Sekundärseite, können großen Einfluss auf die Ausgangsamplitude des Oszillators nehmen, da jeder ohmsche Anteil die Dämpfung des Systems erhöht. Weil sich für die geforderten Induktivitätswerte auf der Sekundärseite vergleichbare Drahtlängen ergeben, sind die Unterschiede der Wicklungswiderstände für verschiedene Konfigurationen hier gering (siehe 3.8 c)).

Allein auf Grundlage der einzelnen Charakteristika des Lufttransformators lässt sich noch keine fundierte Aussage über die für eine maximale Spannungsüberhöhung optimale Geometrie treffen. Daher wurde der errechnete reale Transformator in eine SPICE-Simulation des Oszillators integriert und die resultierende Ausgangsamplitude für verschiedene Konfigurationen ermittelt. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist



(a) Kopplungsfaktor  $k$



(b) Übersetzungsverhältnis  $\sqrt{L_{\text{Sek}}/L_{\text{Pri}}}$

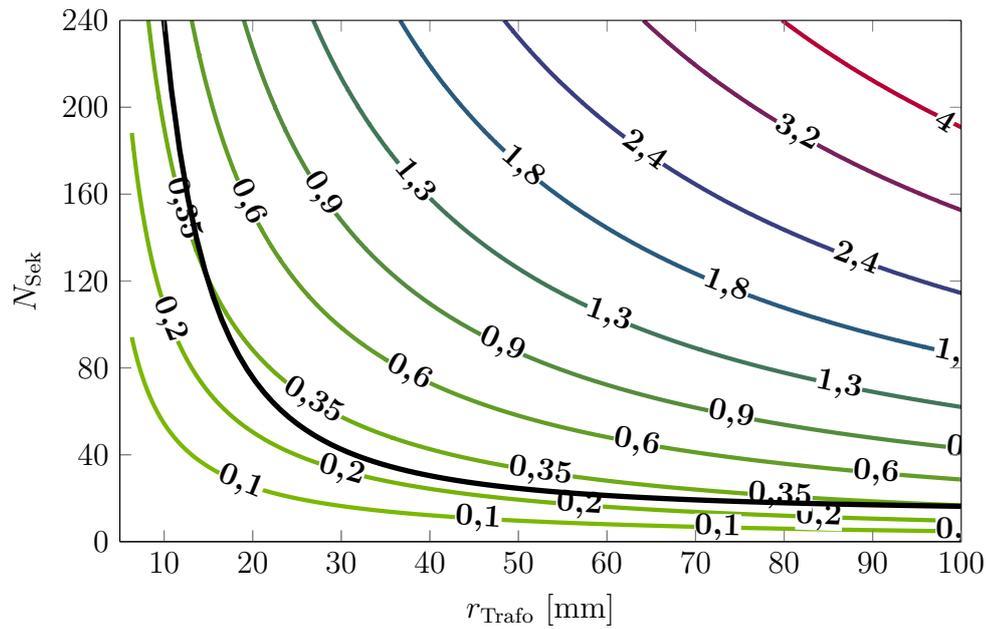
(c) DC Wicklungswiderstand der Sekundärseite in  $[\Omega]$ 

Abbildung 3.8: Eigenschaften eines zylinderförmigen Lufttransformators als Konturlinien (Drahtdurchmesser der Primärseite  $d_{w,\text{Pri}} = 1,35$  mm und der Sekundärseite  $d_{w,\text{Sek}} = 0,8$  mm)

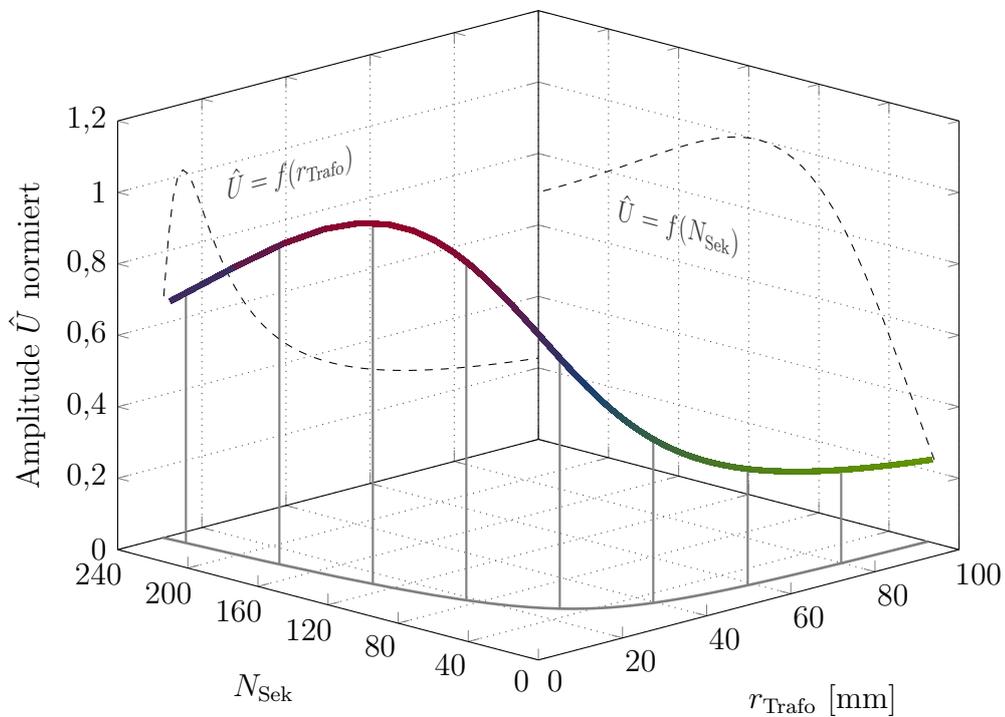


Abbildung 3.9: Ausgangsamplitude des Sinus-Oszillators für verschiedene Lufttransformator-Geometrien und  $L_{\text{Sek}} = 100 \mu\text{H}$

in Abbildung 3.9 dargestellt, wobei zu beachten ist, dass sich für andere Drahtdurchmesser oder Sekundärinduktivitäten unter Umständen ein etwas anderes Bild ergäbe.

Für den Bereich um  $L_{\text{Sek}} = 100 \mu\text{H}$  ist die Ausgangsamplitude überwiegend vom Übersetzungsverhältnis abhängig. Die Kopplung spielt, anders als vermutet, eine untergeordnete Rolle. Erst bei sehr langen Lufttransformatoren und Kopplungsgraden von weniger als 30 % verringert sich die Spannungsüberhöhung. Das Optimum befindet sich bei den gewählten Drahtdurchmessern bei einem Transformatorradius von rund 18 mm, sowie ca. 120 Windungen auf der Sekundärseite. Dieses Ergebnis kann anhand real aufgebauter Prototypen der Lufttransformatoren bestätigt werden.

#### **Toroidkerntransformator**

Ein Transformator lässt sich ebenfalls realisieren, indem zwei Wicklungen auf einen ferromagnetischen Kern, z. B. Eisen oder Ferritmaterialien gewickelt werden. Das Kernmaterial führt den magnetischen Fluss und erhöht damit den Kopplungsgrad, bzw. reduziert den Streufluss. Durch die zusätzlich eingebrachte Permeabilität erhöht sich grundsätzlich auch die Induktivität pro Wicklung. Es wird im Vergleich zum Lufttransformator folglich weniger Draht für die gleiche Induktivität benötigt. Der Kern besitzt allerdings zusätzliche nicht-ideale Eigenschaften wie der Hysterese und den Wirbelstromverlusten.

Ausgehend von den Erkenntnissen bei der Analyse des Lufttransformators sollte auch hier ein großes Übersetzungsverhältnis das Ziel sein. Die Drahtdicken sowie die Anzahl der Primärwicklungen sind für eine bessere Vergleichbarkeit analog zum Lufttransformator gewählt. Damit auf der Sekundärseite möglichst viele Windungen platziert werden können, sollte das Kernmaterial eine niedrige Permeabilität aufweisen. Mit Ferriten ist dies nur mit eingefügten Luftspalten erreichbar. Besser geeignet sind Eisenpulvermaterialien. Diese besitzen einen verteilten Luftspalt. Als Material wird ferromagnetisches Pulver verwendet, welches meist in toroidale Form gepresst wird (Ringkern). In Tabelle 3.1 sind gängige Eisenpulverringkerne und deren Induktivitätskonstanten, dem  $A_L$ -Wert, aufgelistet. Bei einer Beschränkung auf einlagige Wicklungen stehen letztendlich, aufgrund des Innendurchmessers und der gewünschten Sekundärinduktivität, nur die farblich markierten Kerntypen zur Wahl.

Kern \ $\mu_r$	75	35	25	20	10	9	8	6	4	1
T-12	-	6	5	4,8	2	1,8	1,7	1,21	0,75	0,3
T-16	14,5	6,1	5,5	4,4	2,2	-	1,9	1,3	0,8	0,3
T-20	18	7,6	6,5	5,2	2,5	2,4	2,2	1,6	1	0,35
T-25	23,5	10	8,5	7	3,4	2,9	2,7	1,9	1,2	0,45
T-30	32,5	14	9,3	8,5	4,3	3,7	3,6	2,5	1,6	0,6
T-37	27,5	12	9	8	4	3,2	3	2,5	1,5	0,49
T-44	36	18	16	10,5	5,2	4,6	4,2	3,3	1,85	0,65
T-50	32	17,5	13,5	10	4,9	4,3	4	3,1	1,8	0,64
T-68	42	19,5	18	11,5	5,7	5,2	4,7	3,2	2,1	0,75
T-80	45	18	17	11,5	5,5	5	4,5	3,2	2,2	0,85
T-94	59	2,48	20	16	8,4	-	7	5,8	3,2	1,06
T-106	90	45	34,5	32,5	13,5	13,3	11,6	-	-	1,9
T-130	78,5	35	25	20	11	10,3	9,6	-	-	1,5
T-157	97	42	36	32	14	-	11,5	-	-	-
T-184	164	72	-	50	24	-	19,5	-	-	-
T-200	89,5	42,5	-	25	12	10,5	10	-	-	-
T-200A	155	76	-	-	21,8	-	18	-	-	-
T-225	95	42,4	-	-	12	-	10	-	-	-
T-225A	160	-	-	-	21,5	-	-	-	-	-
T-300	80	-	-	-	11,4	-	-	-	-	-
T-300A	160	-	-	-	22,8	-	-	-	-	-
T-400	130	-	-	-	18,5	-	-	-	-	-
T-400A	260	-	-	-	36	-	-	-	-	-
T-520	146	-	-	-	20,7	-	-	-	-	-

Tabelle 3.1:  $A_L$ -Werte in nH/N<sup>2</sup> von gängigen Eisenpulverringkernen aus [Am18]

Die grün unterlegten Kombinationen aus Kerngröße und Material sind vorteilhaft für größere Windungszahlen, welche sich mit

$$N = \sqrt{\frac{L_{\text{ges}}}{A_L}} \quad (3.18)$$

berechnen lassen. Wird beispielsweise ein Kern des Typs T-200 (die Zahl steht im Bezug zum Außendurchmesser  $d_o$  und steht hier für 2 Zoll bzw. ca 50 mm) mit einem Material mit der Permeabilität  $\mu_r = 8$  verwendet, werden für die sekundärseitig gewünschten 100  $\mu\text{H}$  100 Windungen benötigt. Desto größer also der  $A_L$ -Wert, je weniger Windungen werden benötigt. Im gleichen Zug sinkt auch der DC-Wicklungswiderstand, welcher über

$$R_{\text{DC}} = \frac{4 \rho (2 \cdot h + (d_o - d_i)) N}{d_w^2 \pi} \quad (3.19)$$

bestimmt werden kann, wobei  $h$  die Höhe und  $d_i$  den Innendurchmesser des Kerns angibt. Im zuvor erwähnten Beispiel ist dieser im Vergleich zum Luftransformator um rund die Hälfte kleiner.

Bei Kernen mit niedriger Permeabilität ist die Kopplung im Vergleich zum Lufttransformator zunächst nicht fakultativ besser, da primärseitig nur drei Windungen verwendet werden und diese nicht den ganzen Kern umfassen (siehe Abbildung 3.10 a)). Die Flussdurchsetzung für diesen Fall ist in Abbildung 3.10 c) dargestellt. Die entsprechenden Daten stammen aus einer eigens durchgeführten FEM-Analyse. Das Kernmaterial wurde zur Vereinfachung als linear, also  $\mu_r = \text{const.}$  angenommen. Es ist zu erkennen, dass ein Großteil des magnetischen Feldes im Bereich der Wicklung konzentriert ist bzw. der Streufluss außerhalb des Kerns groß ist.

Obwohl die Kopplung insgesamt eine untergeordnete Rolle spielt, kann sie mittels verbesserter magnetischer Durchflutung vergrößert werden. Dies kann z. B. dadurch erreicht werden, dass die Primärwicklung helixförmig um den Ringkern platziert wird (siehe Abbildung 3.10 b) und d)). Als Resultat ergibt sich dabei ein leichter Anstieg in der erreichbaren Spannungsüberhöhung. Tabelle 3.2 zeigt hierzu die Ergebnisse von drei Transformator-Prototypen mit Eisenpulverkern, T-200-8 sowie T-157-25, im Vergleich mit dem optimalen Lufttransformator.

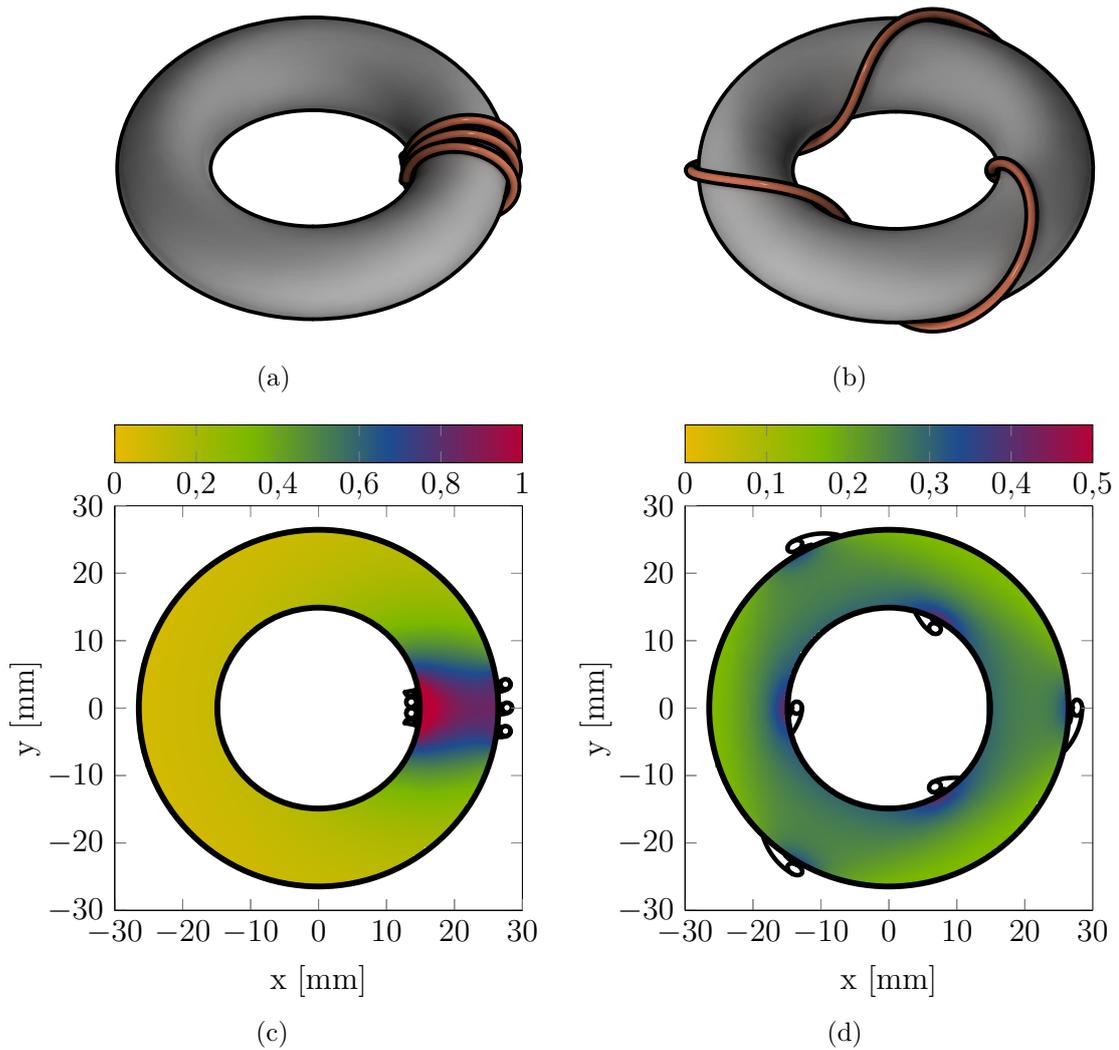


Abbildung 3.10: Verschiedene Wicklungsanordnungen für die Primärseite des Ringkerntransformators a) sowie b) deren Flussdichtevertelung innerhalb des Kerns in [mT] c) und d)

	<b>Luft- transformator</b>	<b>Toriod <math>\mu_r = 8</math></b>	<b>Toriod mit Helix <math>\mu_r = 8</math></b>	<b>Toriod mit Helix <math>\mu_r = 25</math></b>
Wicklungs- widerstand	459 m $\Omega$	64 m $\Omega$	64 m $\Omega$	28 m $\Omega$
Übersetzungs- verhältnis $\left(\text{nach } \sqrt{\frac{L_{\text{Sek}}}{L_{\text{Pri}}}}\right)$	16	15	17	11
Kopplungs- faktor	0,43	0,41	0,7	0,83
Amplitude normiert auf $U_{\text{max}}$	0.625	0.9	1	0.575

Tabelle 3.2: Vergleich verschiedener Transformatoren für den Oszillator

### 3.1.5 Fazit

Abbildung 3.11 zeigt den, unter Berücksichtigung der bisherigen Ausführungen realisierten Sinusgenerator. Prinzipiell werden zum Treiben die Ringelektrodenkapazität plus den Leitungskapazitäten nach

$$P_{V,\text{RMS}} = \left(\frac{\hat{U}_{\text{RF}}}{\sqrt{2}}\right)^2 \cdot \frac{1}{2\pi f_{\text{RF}} \cdot C_{\text{L}}}. \quad (3.20)$$

Leistungseffektivwerte von einigen zehn Watt benötigt. Diese reine Blindleistung wird allerdings mit Hilfe der Sekundärinduktivität des Transformators um dem damit resultierenden Schwingkreis kompensiert, sodass nur die ohmschen Verluste nachgeliefert werden müssen. Daher kann die Schaltung recht kompakt ausfallen. Den größten Bauraum nehmen der Transformator und die Relais zum Schalten der Ausgangskapazitäten ein (linke Seite in Abbildung 3.11). Für den kompletten Sinusgenerator genügt daher eine Platine im Europaformat.

Mit dem verwendeten Transformator beträgt die maximale Ausgangsamplitude im erreichbaren Frequenzbereich mindestens 300 V (siehe Abbildung 3.12). Dies ist für den angestrebten Massenbereich ausreichend. Der Verlauf der maximalen Spannung entspricht ebenfalls den Erwartungen (vgl. Kapitel 3.1.2). Um größere Amplituden im niedrigen Frequenzbereich erreichen zu können, bedarf es eines Leistungsverstärkers mit größerem Betriebsspannungsbereich und Ausgangsstrom. Alternativ ist auch eine

Anpassung des Transformators denkbar, z. B. eine größere Sekundärinduktivität<sup>2</sup>, wobei dann das obere Frequenzlimit reduziert wird.



Abbildung 3.11: Sinusgenerator

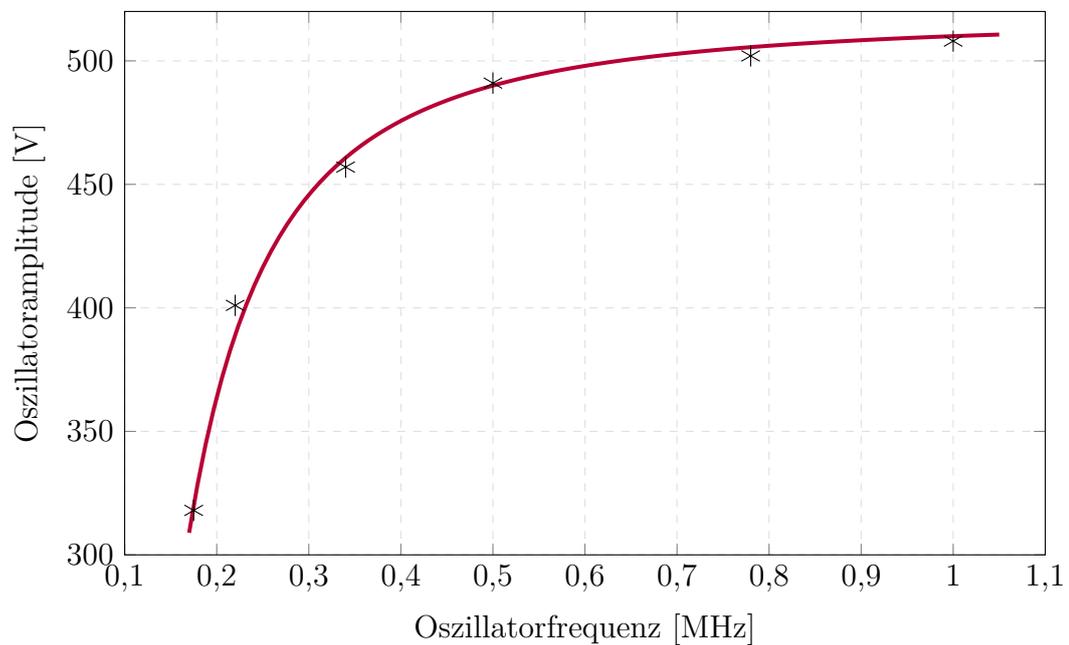


Abbildung 3.12: Maximale Ausgangsamplitude der Oszillatorschaltung mit Ionenfalle als Last

<sup>2</sup>Entspricht einer Erhöhung der Güte, siehe Gleichung 3.7.

## 3.2 Rechteck-/Trapezgenerator

Wie im Kapitel 2 dargestellt wurde, kann eine Ionenfalle mit jeder beliebigen periodischen Wellenform betrieben werden. Es ergeben sich bei Verwendung von rechteckförmigen Signalen einige Vor- und Nachteile im Vergleich zum reinen Sinusfall. Da diese nicht-resonant erzeugt werden, können die jeweiligen Betriebsparameter wie die Frequenz, die Amplitude aber auch das Tastverhältnis sehr schnell und einfach geändert werden. Auch die Möglichkeit das Speicherfeld rapide ein- und auszuschalten, kann für die Ionisation oder den Ionen-transport in die Ionenfalle hinein von Nutzen sein.

Bei an der Ringelektrode angelegten Rechtecksignalen ist der resultierende Potentialtopf bei gleicher Amplitude ca. um den Faktor  $\sqrt{2}$  tiefer (im Vergleich zu jenem eines Sinussignals). Oder anders gesagt, um ein Ion an einem äquivalenten Punkt des Stabilitätsbereichs zu halten ( $q$ -Parameter), wird eine geringere Amplitude benötigt. Dies liegt daran, dass anders als beim Sinus bei einem Rechteck der Effektivwert gleich dem Spitzenwert ist.

Es ist allerdings zu erwarten, dass im Gegensatz zum monofrequenten Fall, die Rauscheigenschaften etwas schlechter ausfallen. Ebenso ist die Leistung, welche ein nicht-resonantes System bereitstellen muss, um ein vielfaches größer. Im Rechteckfall ist diese, ohne Berücksichtigung von schaltungsinternen Verlusten, bestimmt durch

$$P = 2 \cdot C_L \cdot \hat{U}^2 \cdot f_{\text{Rechteck}}. \quad (3.21)$$

Sie steigt also quadratisch mit der Amplitude. Die Last  $C_L$  setzt sich zusammen aus der Ringelektrodenkapazität plus etwaigen Leitungskapazitäten. So sind bei Ausgangsspannungen von mehreren hundert Volt und Schaltfrequenzen von bis zu 1 MHz einige Zehn bis Hundert Watt nötig. Im Kontrast zu dem vorgestellten Sinusoszillator sind also für den unteren Speicherfeldfrequenzbereich leichter große Amplituden erreichbar, da hier die Leistungsaufnahme mit reduzierter Schaltfrequenz sinkt.

Ein entsprechender Rechteck-/Signalgenerator kann generell analog oder digital (über das Schalten von Potentialen) aufgebaut werden. Im ersten Fall kann das Speicherfeldsignal mit beliebiger Form unter Verwendung einer Pulsweitenmodulation (PWM) und analogem Filter oder eines schnellen DAC erzeugt und über einen Leistungs-Analogverstärker verstärkt werden. Die Konzeption eines solchen Verstärkers mit einigen MHz-Bandbreite ist allerdings schwer zu realisieren, da bei den gewünschten

Signalfrequenzen und den entsprechenden Ausgangsspannungen und Leistungen kurze Strom-Anstiegszeiten erforderlich sind.

Es existieren verschiedene Ansätze zur Realisierung eines solchen Hochvolt-Signalgenerators. Herkömmliche Operationsverstärker können beispielsweise mit einer Gegentaktendstufe erweitert werden, um größere Ausgangsspannungen zu ermöglichen, siehe [Co00]. Die in diesem Fall benötigten komplementären Transistoren begrenzen allerdings aufgrund der verfügbaren Sperrspannungen den Ausgangsspannungsbereich auf wenige hundert Volt. Die von Colclough erreichten Bandbreiten liegen im Bereich von 100 kHz. Kuhlicke et al. [Kuh14] erreichen eine größere Spannungsfestigkeit und demzufolge Ausgangsspannungen von bis zu 850 V unter Verwendung einer zweifachen Klasse-A Kaskoden-Ausgangsendstufe. Durch die Kaskodenschaltung wird überdies auch der Millereffekt reduziert und der erreichbare Frequenzbereich vergrößert. Die von Kuhlicke genannten Kenndaten werden aber nur für sehr kleine Lastkapazitäten kleiner 20 pF erreicht.

Die Problematik der begrenzenden Sperrspannungen kann zumindest in Grenzen durch Verwendung einer Klasse-AB Ausgangsstufe mit zwei n-Kanal MOSFETs umgangen werden. Diese sind mit maximalen Drain-Source-Spannungen von über 1000 V erhältlich, vor allem durch neue Halbleitertechnologien mit breiter Bandlücke (engl. *wide-bandgap semiconductors*). Die Herausforderung eines solchen Konzeptes liegt aufgrund der großen Potentialunterschiede in der Ansteuerung der beiden Transistoren. Ein Ansatz kann eine analoge Isolation der Steuersignale sein, wie ihn z. B. Liu et al. [Liu15] verfolgen. Sie erreichen allerdings lediglich Bandbreiten von 10 kHz.

Eine quasi-digitale Lösung ist hingegen bei verhältnismäßig geringem Aufwand mit Halb- oder Vollbrücken Schaltungen realisierbar, welche z. B. auch bei Motoransteuerungen eingesetzt werden (siehe Abbildung 3.13). Bei einer Halbbrücke a) schalten zwei Leistungstransistoren, typischerweise MOSFETs, abwechselnd die jeweiligen Potentiale, welche von zwei Spannungsquellen erzeugt werden, auf die Last, hier die Ringelektrodenkapazität. Die Leistungshalbleiter benötigen hierbei eine Sperrspannung von mindestens  $2U_B$ , da im Schaltvorgang von einem der Transistoren immer beide Potentiale der Quellen am jeweils anderen Transistor anliegen.

Durch Kombination zweier Halbbrücken lässt sich eine Vollbrücke b) realisieren. Die Last, hier die Ringelektrodenkapazität  $C_L$ , wird dabei zwischen den beiden Mittelabgriffen angeschlossen. Obwohl doppelt so viele Leistungstransistoren benötigt

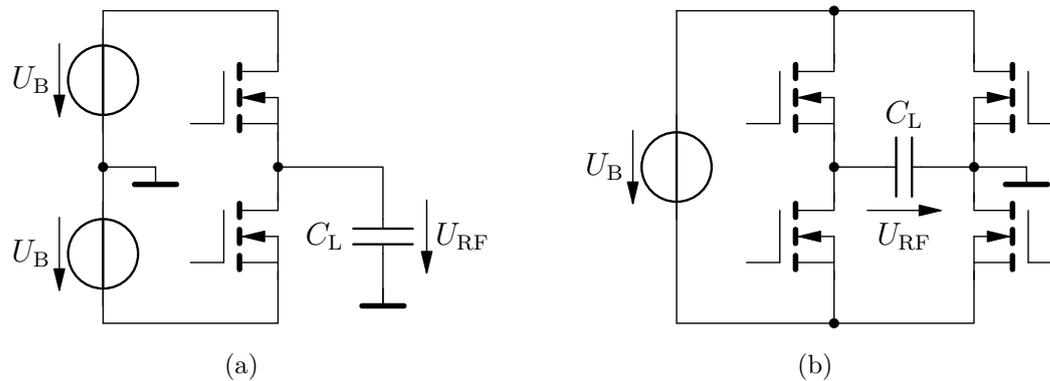


Abbildung 3.13: Rechteck-Erzeugung mit Hilfe von Brückenschaltungen

werden und sich somit auch der Ansteuerungsaufwand erhöht, bietet eine Vollbrücke einige Vorteile. Zunächst benötigen die Leistungshalbleiter lediglich eine minimale Sperrspannung von der einfachen Betriebsspannung  $U_B$ . Darüber hinaus bedarf es nur einer Spannungsversorgung. Diese muss aber im Unterschied zu üblichen Anwendungen potentialfrei ausgeführt werden, damit auch negative Spannungen über der Last anliegen können. Dies ist darin begründet, dass die Deckelektroden der Ionenfalle, welche einem Anschlusspunkt der Ringelektrodenkapazität entsprechen, fest auf Massepotential liegen und damit das Potential an einem der Mittenabgriffe festgelegt ist.

Wird das Konzept einer Vollbrücke verwendet, besteht ebenfalls die Möglichkeit einer Kaskadierung von mehreren Einheiten. Eine solche Zusammenschaltung ist z. B. bei Wechselrichtern als sog. Multi-Level-Inverter bekannt. Ein Modul der Kaskade muss hier nur einen Anteil der Gesamtleistung liefern und die minimal benötigte Sperrspannung der benötigten Transistoren kann auf  $U_{RF,max}/n$  reduziert werden.

Aufgrund der besseren Variabilität der Vollbrückenschaltungen werden diese im Folgenden näher betrachtet. Um das Ziel einer einstellbaren Ausgangsamplitude zu erreichen, können entweder viele kleinere Module zusammenschaltet oder die Versorgungsspannung einiger weniger Module angepasst werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden beide Ansätze untersucht.

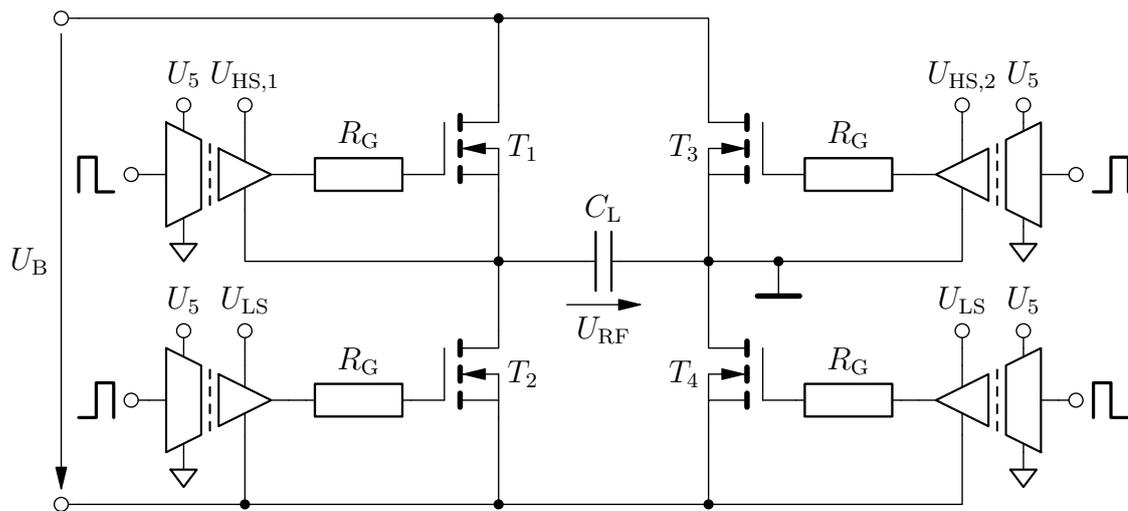


Abbildung 3.14: Vollbrücke zur Rechteckerzeugung

### 3.3 Ansteuerung der Vollbrücke

Bevor näher auf die jeweiligen Ansätze eingegangen wird, soll zunächst ein Blick auf das Funktionsprinzip der Vollbrücke und mögliche Ansteuerarten geworfen werden. Neben den Leistungstransistoren sind insgesamt vier Gatetreiber nötig, um die Transistoren schalten zu können (siehe Abbildung 3.14). Da die Source-Potentiale der beiden oberen Transistoren  $T_1$  und  $T_3$  im Bezug zur Versorgungsspannung der Brücke floaten, müssen hier high-side-Gatetreiber eingesetzt werden. Weil je nach Betriebspunkt hohe Spannungen bzw. bei der Kaskadenschaltung hohe Potentiale geschaltet werden, muss die Ansteuerung der Transistoren weiterhin über isolierte Gatetreiber erfolgen. Hierbei kann die galvanische Trennung im Treiber direkt oder auf der Digitaleseite erfolgen. Meist bietet es sich an, die funktionale von der sicherheitsrelevanten Isolation zu trennen.

Die Gatetreiber benötigen jeweils ihre eigenen Versorgungsspannungen, wobei sich die beiden low-side-Transistoren  $T_2$  und  $T_4$  aufgrund des gemeinsamen Source-Potentials eine einzelne Spannungsversorgung teilen können.

Die Spannungsversorgungen der Gatetreiber müssen ebenfalls galvanisch getrennt ausgeführt werden, da sie dem entsprechenden Source-Potential folgen müssen. Grundsätzlich ist zum Betrieb der high-side-Transistoren auch der Einsatz einer Bootstrapping-Schaltung denkbar. Hierbei wird ein Pufferkondensator mit Hilfe einer Diode und des unteren Transistors der betrachteten Halbbrücke aufgeladen. Da aber die Schaltfre-

### 3.3. Ansteuerung der Vollbrücke

---

quenz der Brücke und folglich auch die Einschaltzeit der Transistoren in einem weiten Bereich liegen kann, ist dann aber auf eine verfrühte Entladung des entsprechenden Pufferkondensators zu achten.

Abbildungen 3.15 und 3.16 zeigen die zwei möglichen Schaltszenarien zur Rechtecksignalerzeugung. Der einfachste Fall stellt eine simultane Ansteuerung von  $T_1$  und  $T_4$  sowie  $T_2$  und  $T_3$  mit einem Tastverhältnis von 50 % dar. Verfügen die verwendeten Transistoren über einen hinreichend kleinen Durchgangswiderstand  $R_{DS,on}$  und vernachlässigbare Leckströme, sind auch geringere Tastverhältnisse ausreichend. Dies liegt daran, dass nur während des Schaltvorgangs ein Strom durch die Vollbrücke fließt, siehe  $I_{RF}$ . Hierdurch können Querströme innerhalb der beiden Halbbrücken vermieden werden. Andernfalls wird typischerweise pro Halbbrücke ein kombinierter Treiber eingesetzt, welcher oft über eine integrierte Totzeit-Erzeugungsschaltung verfügt, um das gleichzeitige Einschalten zu verhindern.

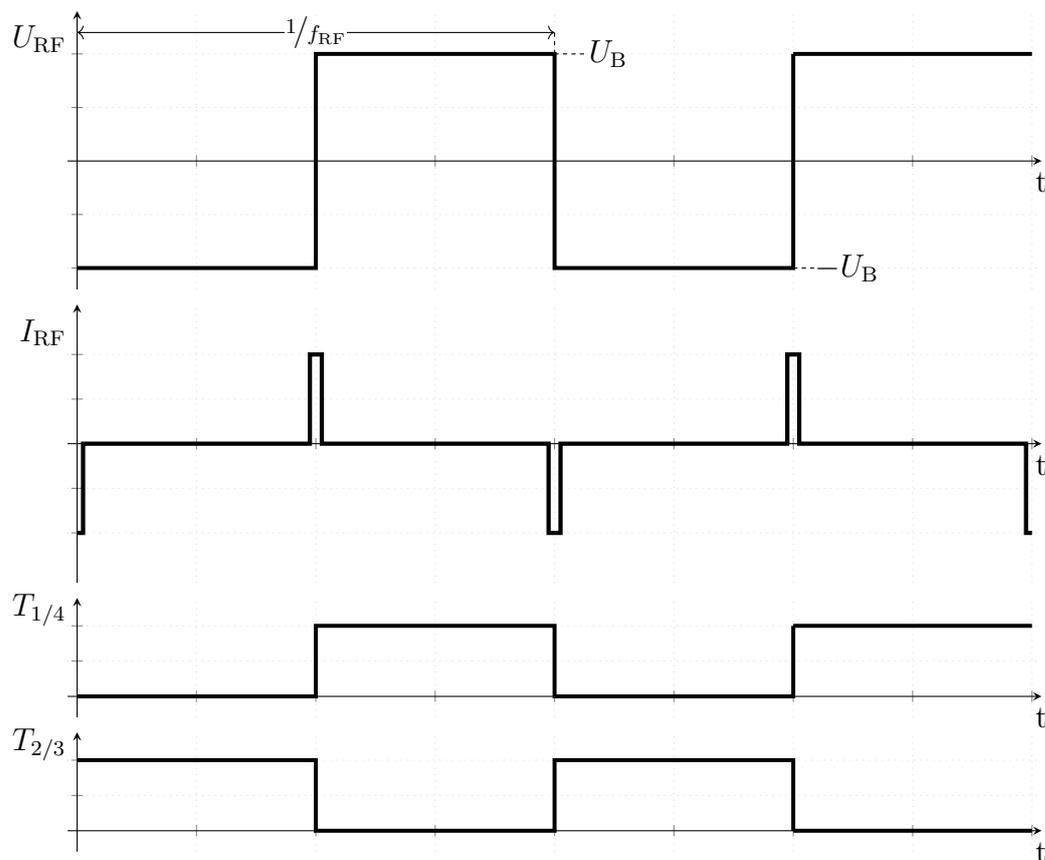


Abbildung 3.15: Ansteuerung der Vollbrücke

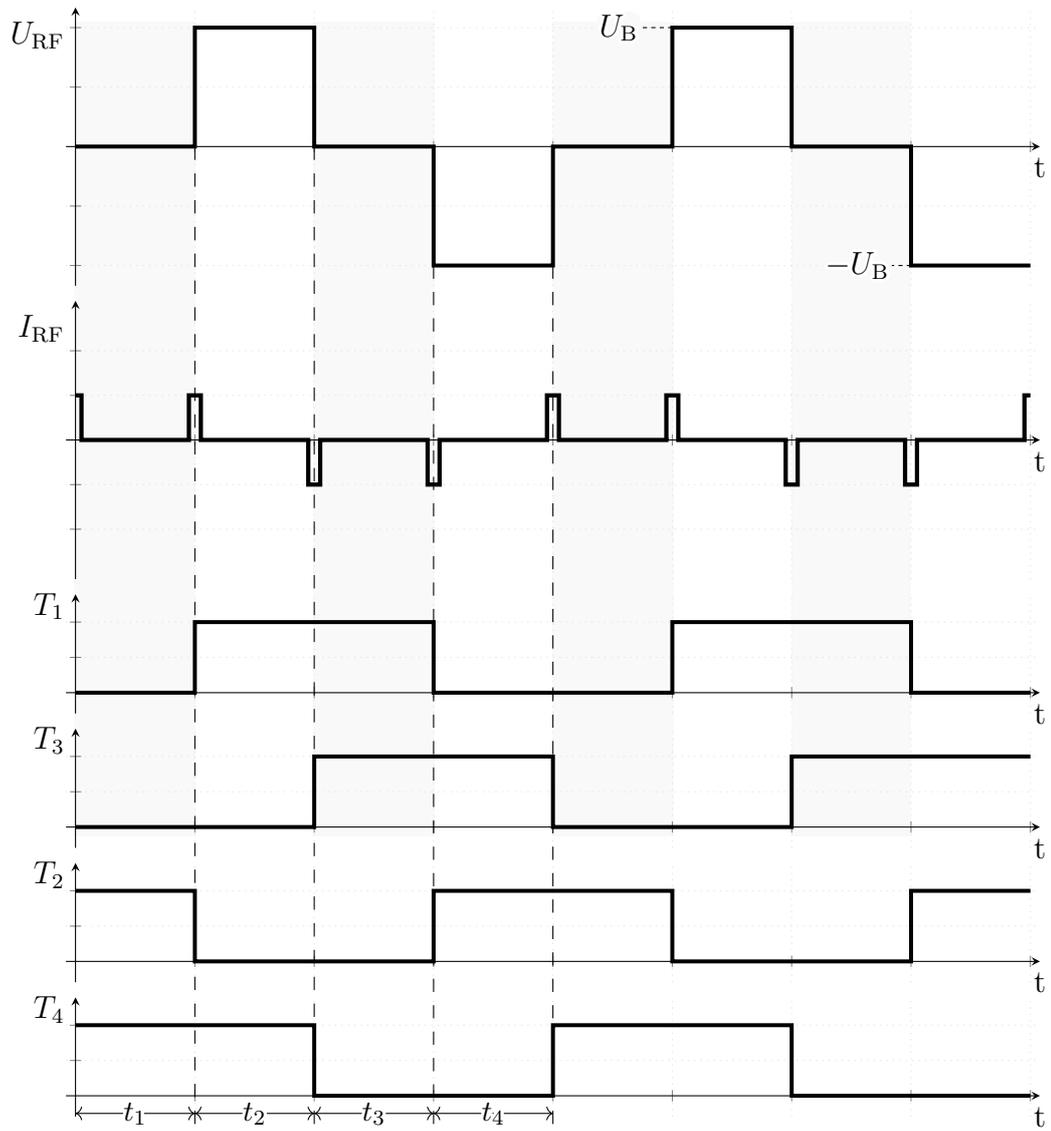


Abbildung 3.16: Vollbrücke mit Phasensteuerung

Alternativ zur symmetrischen Rechteckerzeugung, können die beiden Halbbrücken auch mit einem Phasenversatz zueinander angesteuert werden, wie es beispielsweise aus der Leistungselektronik vom „phase-shifted full bridge“-DC/DC-Wandler bekannt ist. Das Tastverhältnis beträgt in diesem Fall immer 50 %. Dadurch entstehen zwei Zeitabschnitte, in denen entweder beide high-side oder beide low-side Transistoren simultan eingeschaltet sind, siehe Intervall  $t_1$  und  $t_2$  aus Abbildung 3.16. Während dieser Intervalle ist die Ringelektrodenkapazität kurzgeschlossen ( $U_{RF} = 0$  V) und die Ionenfalle im Inneren feldfrei. Letzteres kann von Vorteil für die Ionierungsphase oder den Iontentransport in die Zelle hinein sein. Die Nullphasen sorgen zusätzlich dafür, dass sich die Stromspitzen von  $I_{RF}$  bei sonst gleichen Bedingungen halbieren. Dies kann sehr nützlich für die später (in Kapitel 5) folgende Kompensationslösung sein, da sich auch der systembedingte Störstrom in seiner Amplitude halbiert.

Sind keinerlei Querströme in den Halbbrücken vorhanden, kann der Wirkungsgrad  $\eta$  des Rechteckgenerators bei einer kapazitiven Last maximal 50 % erreichen, unabhängig davon mit welcher Methode die Ansteuerung erfolgt. Beim vollständigen Lade- bzw. Entladevorgang eines Kondensators wird immer die Hälfte der benötigten Energie im Serienwiderstand der Schaltung in Wärme umgesetzt. Die entstehende Verlustleistung ist dabei unabhängig vom Widerstandswert, also hier dem Durchgangswiderstand des Transistors. Der Durchgangswiderstand selbst beeinflusst einzig und allein die Flankensteilheit des Rechtecks, bzw. die Ladezeitkonstante  $\tau = R_{DS,on} \cdot C_L$ .

Es wird ebenfalls Energie in Form von elektromagnetischer Wellen abgestrahlt. Da die Schaltfrequenzen sowie die parasitären Induktivitäten des Layouts verhältnismäßig klein sind, kann dieser Effekt vernachlässigt werden.

Die resultierende Verlustleistung verteilt sich gleichmäßig auf alle vier Transistoren der Vollbrücke. Der theoretisch maximale Wirkungsgrad von 50 % kann in der Praxis allerdings niemals erreicht werden. Die Transistoren besitzen eine Ausgangskapazität  $C_{oss}$ , welche sich als Summe der Gate-Drain-  $C_{GD}$  und Drain-Source-Kapazität  $C_{DS}$  zusammensetzt. Diese Ausgangskapazität muss zusätzlich zur Lastkapazität, bestehend aus den parasitären Kapazitäten des Layouts und Kabels sowie der Ringelektrodenkapazität selbst, aufgeladen und entladen werden.

Die Gesamtblindleistung ist auch von der Ansteuerungsart der Vollbrücke abhängig. Im Fall einer 50 %-Ansteuerung ergeben sich für die Schaltvorgänge die in Abbildung 3.17 skizzierten Ersatzschaltbilder. Pro Schaltvorgang müssen jeweils zwei der

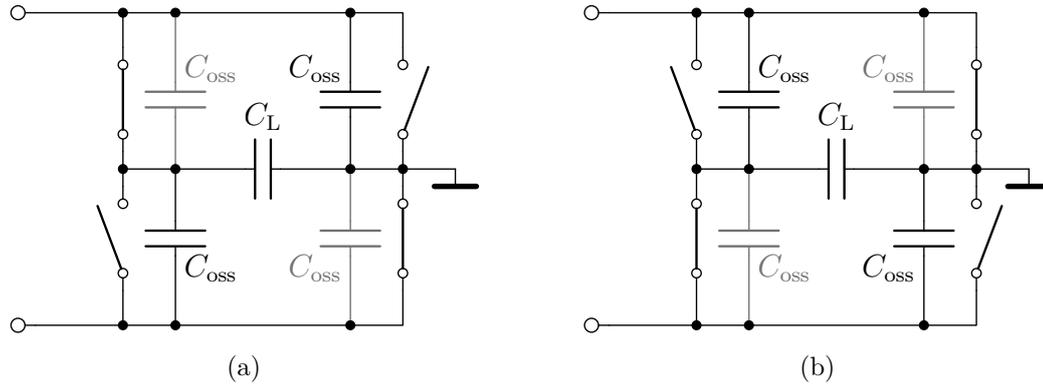


Abbildung 3.17: Ersatzschaltbilder der Schaltzustände mit den parasitären Kapazitäten der Transistoren

Transistor-Ausgangskapazitäten auf 0 V entladen (grau unterlegt) und zwei der Ausgangskapazitäten auf  $U_B$  bzw.  $\hat{U}_{RF}$  aufgeladen werden. Daraus folgt eine anteilige Blindleistung von

$$P_{C_{oss}} = 2 \cdot \left( 4 \cdot \left( \frac{1}{2} C_{oss} \cdot \hat{U}_{RF}^2 \cdot f_{RF} \right) \right). \quad (3.22)$$

Die Ringelektrodenkapazität muss hingegen von  $\hat{U}_{RF}$  auf  $-\hat{U}_{RF}$  bzw.  $-\hat{U}_{RF}$  auf  $\hat{U}_{RF}$  umgeladen werden, womit sich an der eigentlichen Last eine Blindleistung von

$$P_{C_L} = 2 \cdot \left( \frac{1}{2} C_L \cdot (2\hat{U}_{RF})^2 \cdot f_{RF} \right) \quad (3.23)$$

ergibt. Die Gesamtblindleistung beläuft sich folglich auf

$$P_{Ges} = 4 \cdot (C_L + C_{oss}) \cdot \hat{U}_{RF}^2 \cdot f_{RF} \quad (3.24)$$

Im Fall einer Phasenansteuerung fällt im Vergleich mit

$$P_{Ges,Phase} = (2C_L + 4C_{oss}) \cdot \hat{U}_{RF}^2 \cdot f_{RF} \quad (3.25)$$

weniger Blindleistung an, da die Ringelektrodenkapazität betragsmäßig nur auf die einfache Betriebsspannung umgeladen wird:

$$P_{C_L,Phase} = 4 \cdot \left( \frac{1}{2} C_L \cdot \hat{U}_{RF}^2 \cdot f_{RF} \right). \quad (3.26)$$

Bei der Wahl der Transistoren sollte also vorwiegend auf zwei Aspekte geachtet werden. Einerseits sollte die Transistorbauform einen möglichst niedrigen thermischen Widerstand besitzen, damit die durch die Verlustleistung anfallende Abwärme gut

abgeführt werden kann. Andererseits sollte die Ausgangskapazität möglichst klein sein, um die zusätzliche Blindleistung zu minimieren. Typischerweise vermessen die Halbleiterhersteller die Ausgangskapazität meist nur bei Kleinsignalaussteuerung. Wie z. B. Fedison und Harrison [FeHa16] zeigen, können die Ausgangskapazitäten im Großsignalverhalten erheblich größer ausfallen, sodass die Angaben in den entsprechenden Datenblättern nur in begrenztem Maß aussagekräftig sind und meist nur zu Vergleichszwecken verwendet werden können.

## 3.4 Kaskadenschaltung

Bei der vorgestellten Vollbrückenschaltung ist es möglich, wie zuvor erwähnt mehrere Einheiten zu kaskadieren (siehe Abbildung 3.18). Hierbei ergeben sich nicht nur die erwähnten Vorteile der Lastverteilung welche die Kühlung vereinfacht, sondern es sind auch insgesamt geringere Verlustleistungen für höhere Ausgangsspannungen zu erwarten. Der Grund dafür liegt in der quadratischen Abhängigkeit der Verlustleistung von der Spannungsamplitude. Die Gesamtleistung bestimmt sich bei einer Kaskadierung über

$$P_{\text{ges}} = 4 C_{\text{coss}} \cdot \left( \frac{\hat{U}_{\text{RF}}}{n} \right)^2 \cdot f_{\text{RF}} \cdot n + 4 C_{\text{L}} \cdot \hat{U}_{\text{RF}}^2 \cdot f_{\text{RF}} \quad (3.27)$$

für eine 50 %-Ansteuerung und

$$P_{\text{ges,Phase}} = 4 C_{\text{coss}} \cdot \left( \frac{\hat{U}_{\text{RF}}}{n} \right)^2 \cdot f_{\text{RF}} \cdot n + 2 C_{\text{L}} \cdot \hat{U}_{\text{RF}}^2 \cdot f_{\text{RF}} \quad (3.28)$$

bei einer Phasensteuerung. Der erste Term wird für eine Großzahl an Modulen unter der Voraussetzung, dass die Ausgangskapazität konstant ist, sehr klein. In Realität sinkt die Ausgangskapazität mit steigender Drain-Source-Spannung, wodurch sich der Vorteil der kleineren Spannungen pro Modul etwas reduziert. Ebenfalls zeigen die Ausgangskapazitäten von MOSFETs teils starke Nichtlinearitäten (siehe dazu Abbildung 3.19). Das gilt vor allem für Super-Junction-MOSFETs. Diese Art der Transistortechnologie wurde vorwiegend zur Reduktion des Durchgangswiderstandes entwickelt, weist aber auch im Vergleich zu normalen vertikalen MOSFETs bei großen Spannungen geringere Ausgangskapazitäten auf. Dies ist wiederum bei einer geringen Anzahl an Modulen von Vorteil.

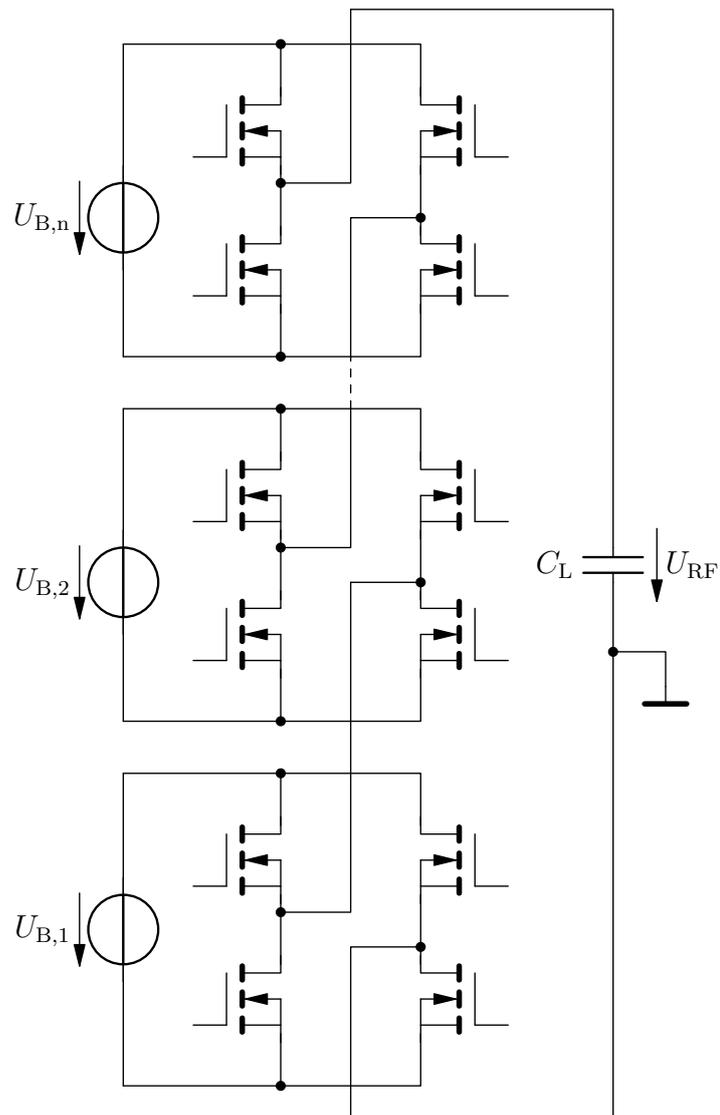


Abbildung 3.18: Kaskadierung von mehreren Vollbrücken

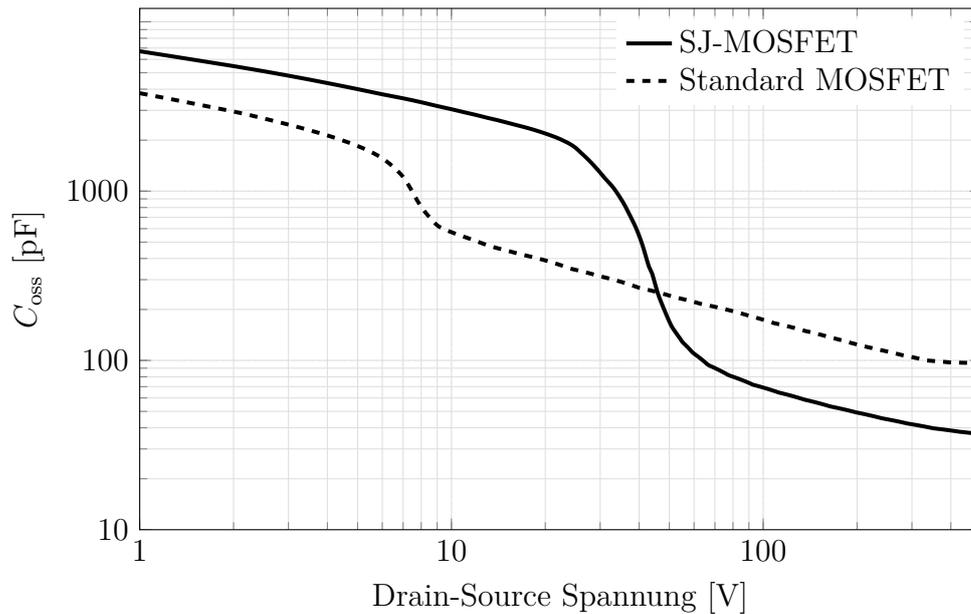


Abbildung 3.19: Ausgangskapazität von üblichen Si-Transistortechnologien bei einem Durchgangswiderstand  $R_{DS,on}$  von ca.  $0,2 \Omega$  [Choi13]

Aus diesem Grund fällt der Leistungsvorteil einer Kaskadenschaltung geringer aus als zunächst vermutet. Abbildung 3.20 zeigt die errechneten Leistungen für ein Modul sowie zehn Module bei einer Lastkapazität  $C_L$  von 100 pF und einer Schaltfrequenz der Brücke von 1 MHz im Fall; a) einer als konstante angenommenen Ausgangskapazität der Transistoren von ebenfalls 100 pF und b) der  $C_{oss}$ -Kennlinie des SJ-MOSFETs aus Abbildung 3.19. Für die angenommenen Daten nähern sich die beiden Ansätze unter realen Bedingungen recht nah an. Selbstverständlich sind im konkreten Fall Optimierungen möglich, da je nach dem für welche Sperrspannung die entsprechenden Transistoren spezifiziert sind, leichte Unterschiede in den Ausgangskapazitäten auftreten können. Hierzu folgt im Weiteren noch ein detaillierteres Beispiel.

Für die Kaskadenschaltung stellt die Anzahl der Module einen übergeordneten Designaspekt dar. Hierbei gibt es mehrere Punkte, welche Einfluss darauf nehmen können. Zunächst gilt es erneut einen Blick auf die Ausgangskapazitäten der Transistoren zu werfen. Abbildung 3.21 stellt die zu liefernde Gesamtleistung in Abhängigkeit der Anzahl an Modulen bei einer Spannungsamplitude von 500 V dar. Bei größeren Spannungen sind jeweils die größten Unterschiede zu erwarten. Es zeigt sich, dass bei mehr als zehn Modulen je nach Kapazitätsverlauf entweder kaum noch eine Steigerung in der Effizienz erreichbar ist, oder diese sich sogar für SJ-MOSFETs verschlechtert.

Bei einer großen Anzahl an Modulen steigt zudem der Aufwand für die Ansteuerung

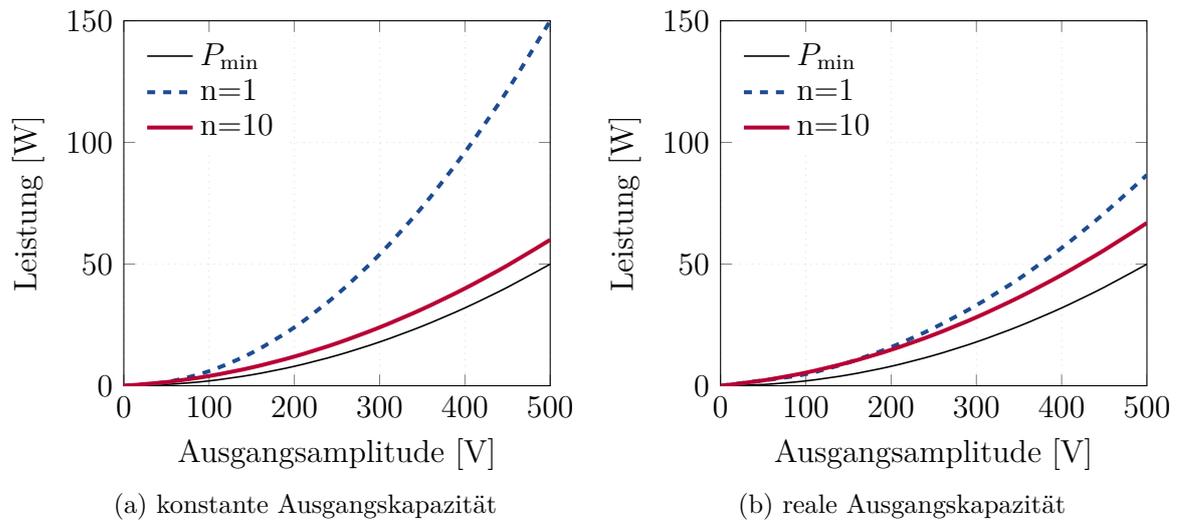


Abbildung 3.20: Berechnete Blindleistung zur Erzeugung eines Rechtecksignals,  $P_{\min}$  entspricht der minimalen Blindleistung für  $C_{\text{oss}} = 0$

und Peripherie, denn jedes Modul benötigt seine eigene potentialfreie Spannungsversorgung. Zwar können die Halbbrücken jedes Moduls zur Generation eines einfachen Rechtecks von denselben Signalen angesteuert werden, diese sollten aber separiert ausgeführt werden, damit der Vorteil einer möglichen Modulation erhalten bleibt. Darüber hinaus ist eine solche Einzelverbindung auch vor dem Hintergrund der Störuneempfindlichkeit sinnvoll, z. B. zur Vermeidung von Leitungsreflexionen.

Ausgehend von den Überlegungen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Prototyp einer entsprechenden Kaskade mit insgesamt zehn Modulen und einer Betriebsspannung von jeweils 50 V aufgebaut. Zum einen liegt das System damit innerhalb des Leistungsminimums, zum anderen hat dies den Vorteil, dass sich so jedes einzelne Modul innerhalb des Kleinschutzspannungsbereiches befindet und leichter getestet werden kann. Die Module werden in diesem Fall mit Hilfe von Lithium-Ionen-Akkumulatoren in einer 4s-Konfiguration, also einer Nennspannung von 14,4 V, versorgt. Aus der Batteriespannung wird dann über einen Hochsetzsteller die entsprechende Modulspannung erzeugt. Bei einem solch geringem Spannungsverhältnis sind mit Hochsetzstellern noch sehr gute Wirkungsgrade erreichbar. Alternativ ist eine Versorgung mit einer getakteten Spannungsversorgung denkbar, beispielsweise einem Sperrwandler (engl. *flyback converter*). Hierauf wurde zunächst verzichtet, da sich damit zusätzliche Kopplungspfade für Störsignale ergeben.

Abbildung 3.22 a) zeigt eine Übersicht des realisierten Prototypen. Die Steuersignale

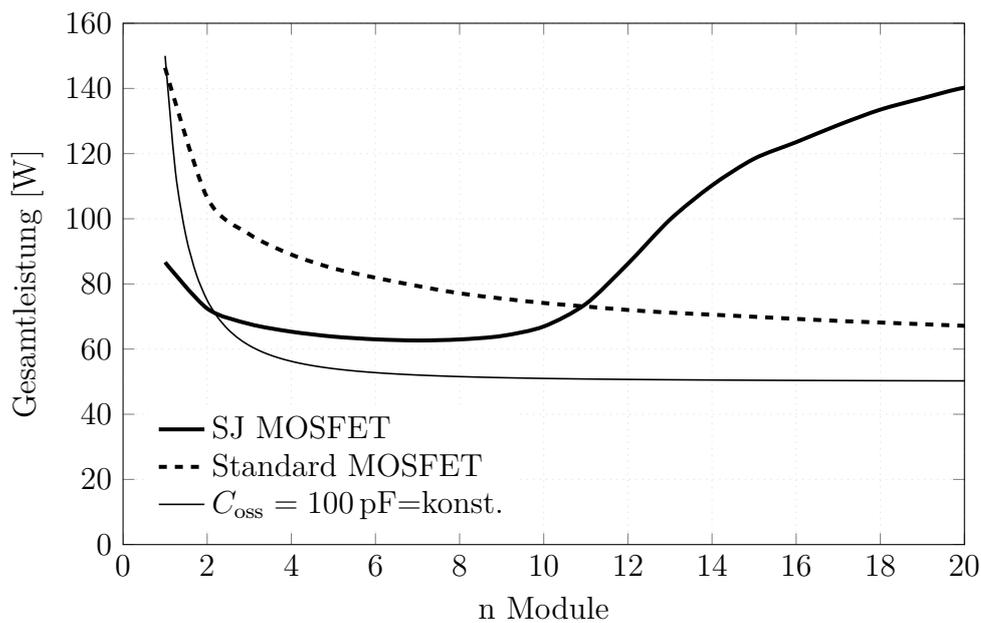
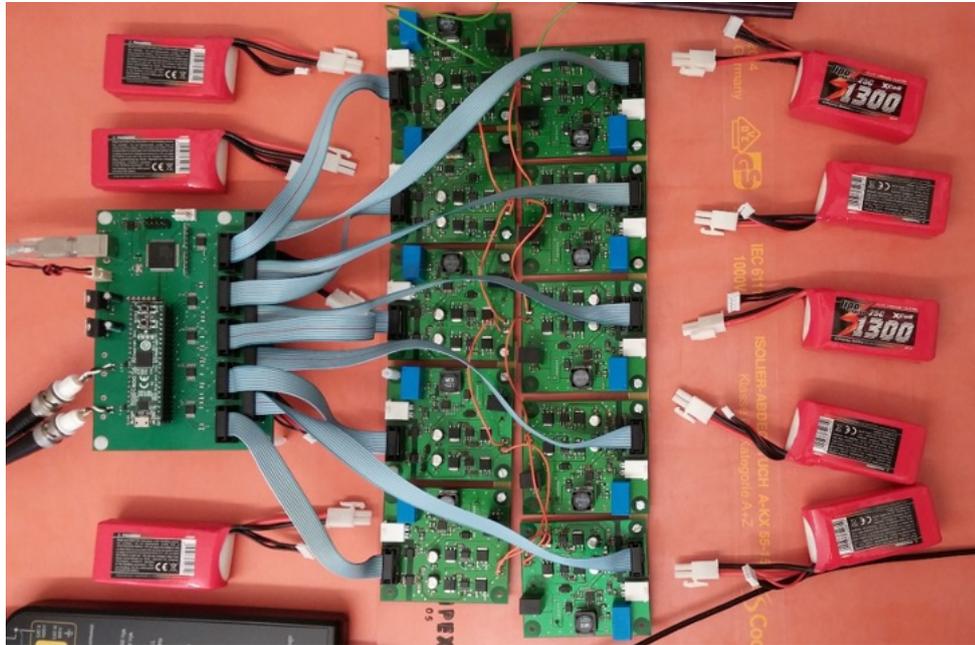


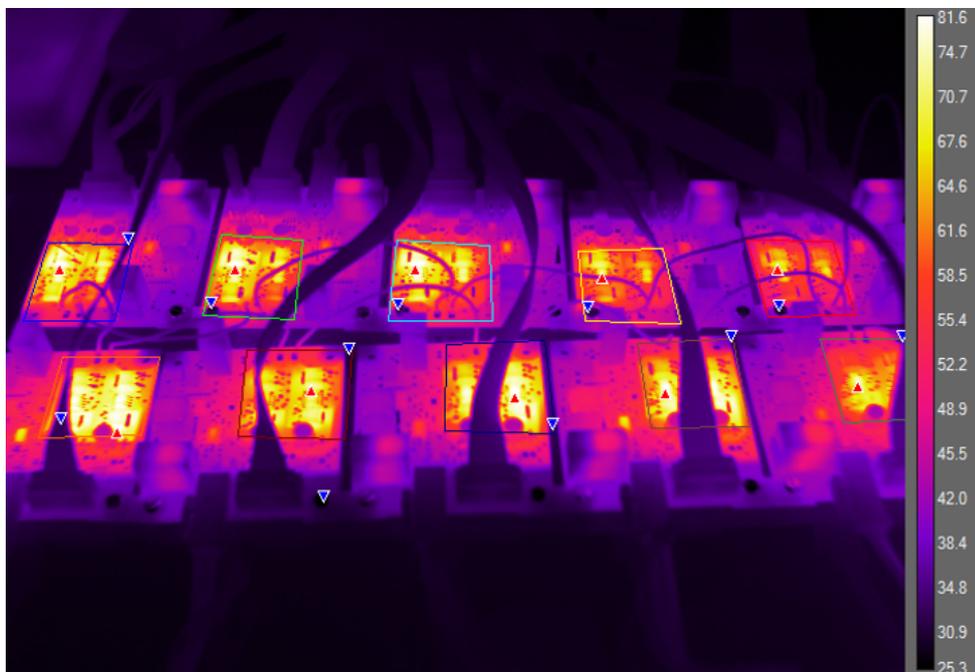
Abbildung 3.21: Verlustleistung in Abhängigkeit der Modulanzahl bei einer Ausgangsamplitude von 500 V

wurden mit Hilfe eines FPGAs erzeugt, mit Leitungstreibern verstärkt und über Flachbandkabel zu dem jeweiligen Modul übertragen. Die Kaskade wurde mit einer kapazitiven Last von 100 pF getestet. Abbildung 3.22 c) zeigt den resultierenden Signalverlauf bei einer Speicherfeldfrequenz von 1 MHz. In diesem Fall erfolgte die Ansteuerung mit einer Phasenverschiebung von 10 %. Die entsprechenden Steuersignale sind in Abbildungen 3.22 d) und e) dargestellt. Durch die damit eingeführte Nullphase konnten existierende Querströme, welche ein Erreichen größerer Ausgangsspannungen verhinderten, reduziert werden. Die entsprechende Lastverteilung ist in Abbildung 3.22 b) in Form einer thermografischen Aufnahme dargestellt.

Es ist gut zu erkennen, dass sich nur die MOSFETs der Vollbrücken erwärmen (eingezeichnete Quadrate). Somit fällt, wie zu erwarten, der Großteil der Verlustleistung an den entsprechenden Durchgangswiderständen an. Es zeigen sich leichte Unterschiede zwischen den einzelnen Modulen, welche durch Toleranzen der Transistorkennndaten zu erklären sind. Insgesamt ergibt sich eine sehr gute Lastverteilung. Die Temperaturen befinden sich alle weit unterhalb der maximal zulässigen Sperrschicht-Temperatur von 150 °C.

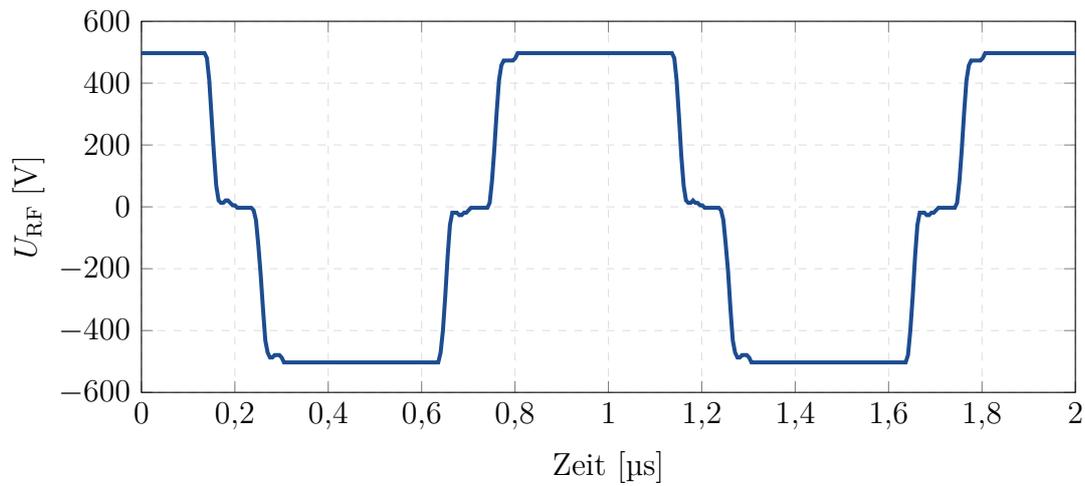


(a) Hardware Aufbau

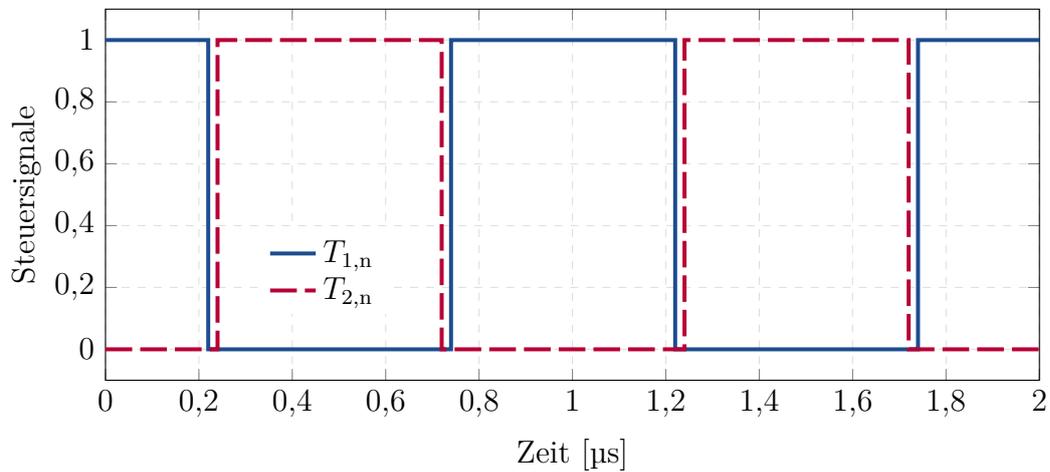


(b) thermographische Aufnahme, Angaben in °C

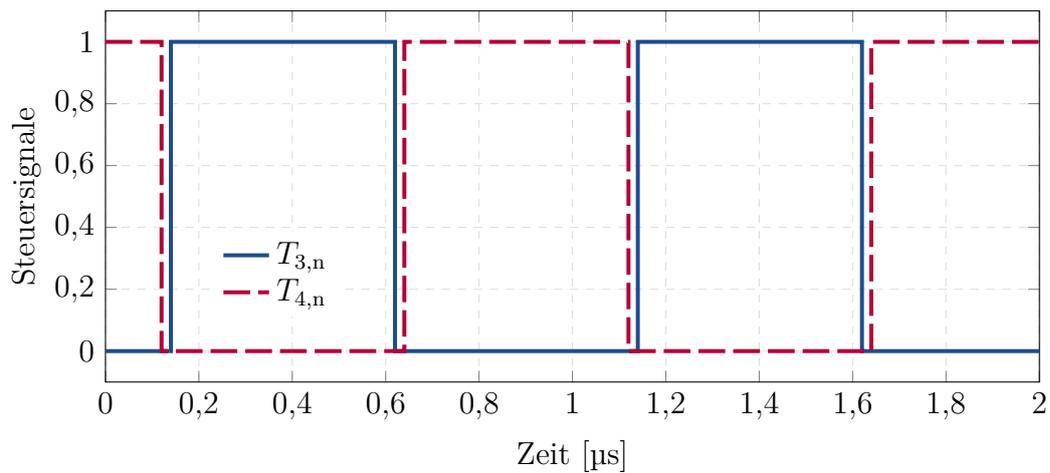
### 3.4. Kaskadenschaltung



(c) erreichtes Ausgangssignal



(d) Steuersignale der linken Halbbrücken



(e) Steuersignale der rechten Halbbrücken

Abbildung 3.22: Aufbau einer Kaskade mit zehn Modulen

### 3.5 Hochvoltmodul

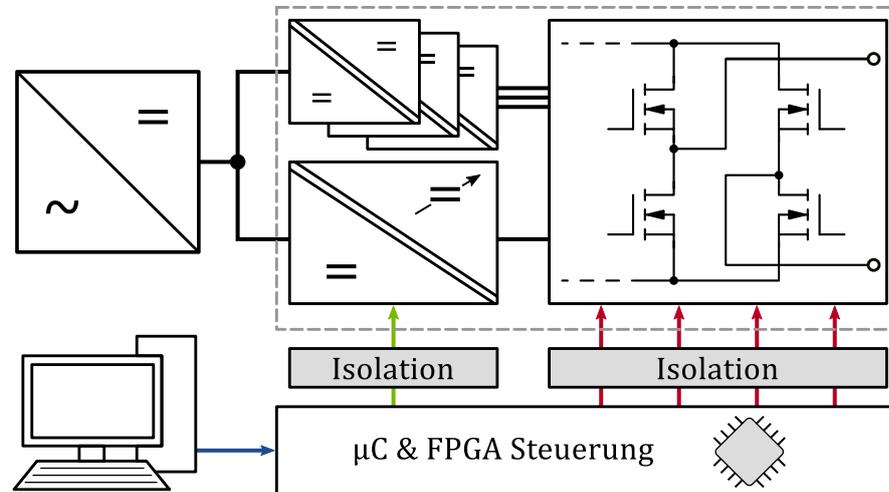


Abbildung 3.23: Aufbau eines Rechteckgenerators mit einer einzelnen Vollbrücke

Trotz der Flexibilität, die eine Kaskadierung einbringen kann, ist es hinsichtlich des Gesamtaufwandes sinnvoll, eine Optimierung auf eine einzige Einheit durchzuführen. Um einen unterbrechungsfreien Betrieb zu gewährleisten, muss die einzelne Vollbrücke dabei mit galvanisch getrennten Betriebsspannungen, z. B. über isolierte DC/DC-Wandler, versorgt werden. Neben der Modulspannung selbst betrifft dies auch die Versorgung der MOSFET Gatetreiber. Bei einer Beschränkung auf eine einzige Einheit sollte die Betriebsspannung des Moduls zudem einstellbar sein, um einen zum Sinusoszillator vergleichbaren Betriebsbereich abdecken zu können, vgl. Anforderungen Massenbereich.

Abbildung 3.23 zeigt eine Übersicht des Rechteckgenerators auf Basis einer einzelnen Vollbrücke. Die gesamte Einheit wird von einem Netzteil mit einer Ausgangsspannung von 48 V versorgt, aus welcher alle anderen benötigten Spannungen erzeugt werden. Die Steuerung des kompletten Systems erfolgt über die gleiche Kombination aus Mikrocontroller und FPGA, welche schon bei der Kaskadenschaltung Verwendung fand und die gewünschten Betriebsparameter von einem Host-PC erhält. Der FPGA dient dabei ausschließlich der Erzeugung der Schaltsignale der Vollbrücke, welche wie auch die restliche Kommunikation, aus Sicherheitsgründen sowie zur Vermeidung von Erdschleifen, digital isoliert sind.

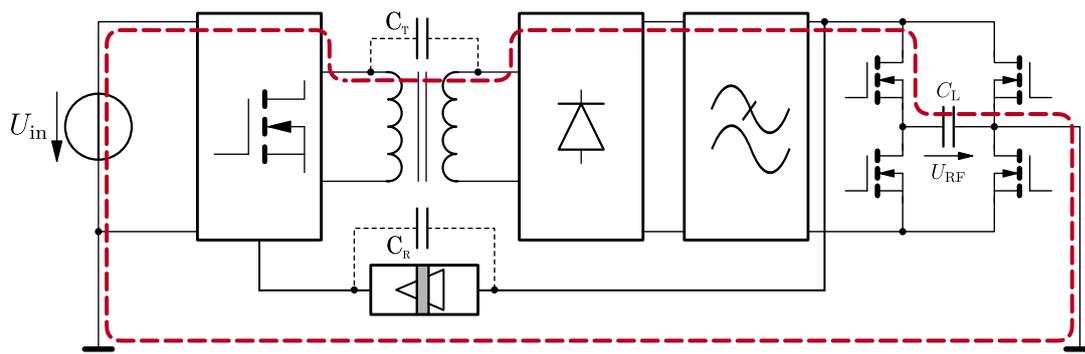


Abbildung 3.24: Kopplungspfad durch parasitäre Kapazitäten

### 3.5.1 Isolierte Haupt-Spannungsversorgung

Für die potentialfreie Spannungsversorgung des Rechteckgenerators stehen keine kommerziellen Lösungen zur Verfügung. Der Hauptgrund ist, dass diese überwiegend über einen hohen Kopplungsgrad zwischen Primär- und Sekundärseite verfügen, um unter anderem einen hohen Wirkungsgrad zu erzielen. Hierbei ist die parasitäre Kapazität zwischen Ein- und Ausgang meist sehr groß. Diese setzt sich zusammen aus der parasitären Kapazität des benötigten Transformators  $C_T$ , der Isolationskapazität  $C_R$ , des Rückkoppelglieds zur Regelung der Ausgangsspannung sowie etwaiger parasitärer Kapazitäten des Layouts. Für die vorliegende Anwendung ist eine große, parasitäre Kapazität unerwünscht.

Das Ausgangspotential des DC/DC-Wandlers wird durch die nachfolgende Vollbrücke des Rechteckgenerators mit der Speicherfeldfrequenz  $f_{RF}$  zwischen  $U_{Out}$  und Massepotential umgeschaltet. Durch das Umschalten des Ausgangspotentials muss auch die parasitäre Koppelkapazität umgeladen werden. Dies führt zu einem zusätzlichen Anstieg der Verlustleistung und kann zu starken Verzerrungen der Ausgangsspannung führen. Abbildung 3.25 zeigt hierzu den Ausgangsspannungsverlauf des Rechteckgenerators bei zwei verschiedenen großen Werten der Koppelkapazität.

Ausgehend von der obigen Betrachtung, wurde in der vorliegenden Arbeit ein DC/DC-Wandler mit einer optimierten Koppelkapazität entwickelt. Es existieren einige isolierte DC/DC-Wandler Typologien, welche grundsätzlich für die Spannungsversorgung des Rechteckgenerators in Frage kommen.

Um eine niedrige Koppelkapazität zu erreichen, sollten Primär- und Sekundärwicklung räumlich voneinander getrennt auf den Kern aufgebracht werden. Sperr- und Gegentaktflusswandler eignen sich aufgrund der damit zu erwartenden, größeren

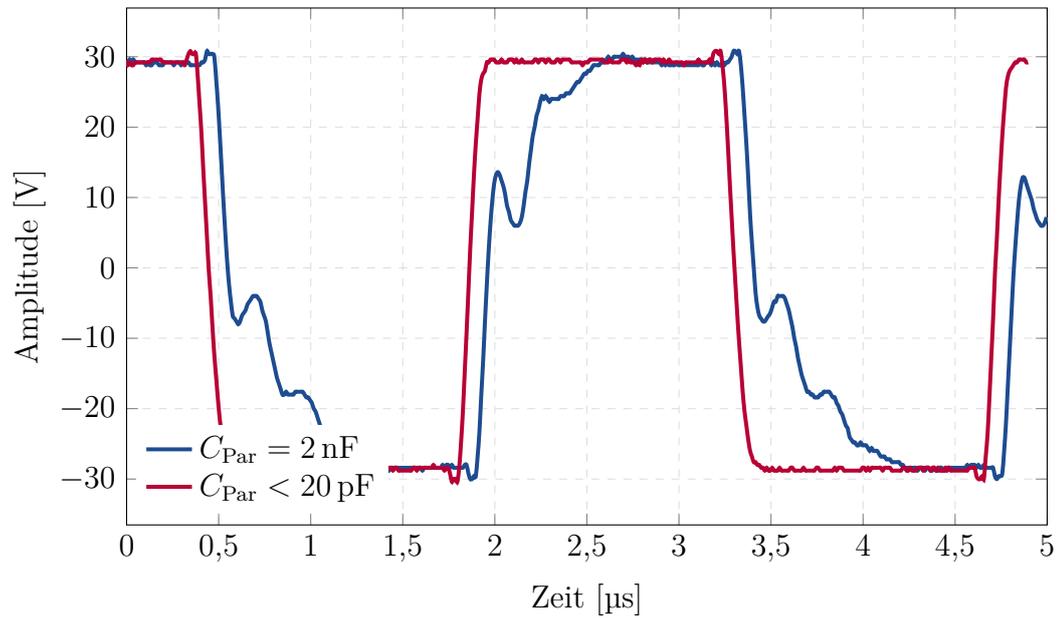


Abbildung 3.25: Gemessene Verzerrungen des erzeugten Rechtecksignals aufgrund einer zu großen Koppelkapazität (blaue Kurve)

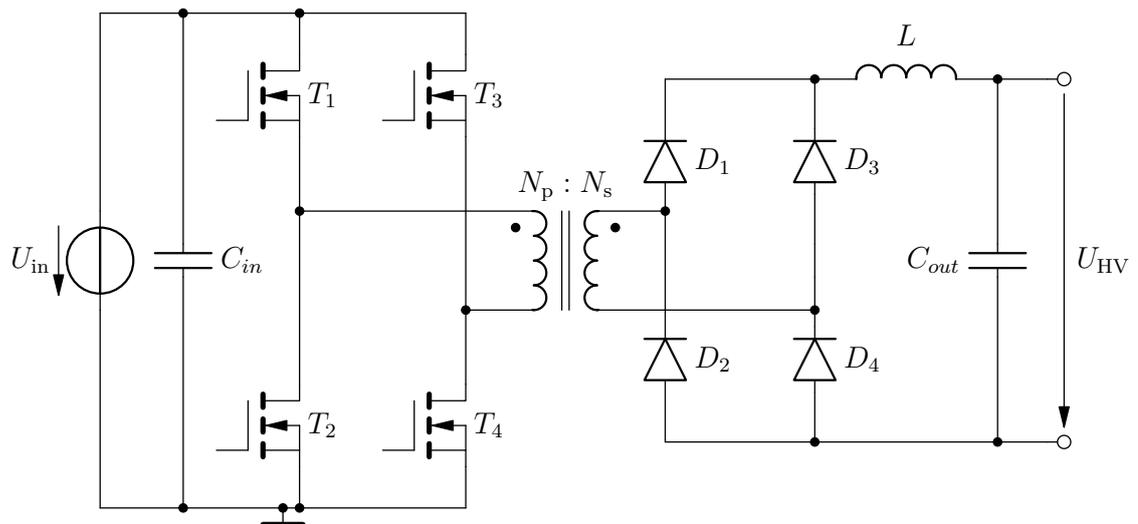


Abbildung 3.26: Gegentaktflusswandler

Streuinduktivitäten nur eingeschränkt, da es in Kombination mit den Ausgangskapazitäten der Schalter zu starken Überschwüngen kommen kann. Daher fiel die Wahl auf einen Vollbrückenwandler (siehe Abbildung 3.26). Dieser hat ebenfalls den Vorteil, dass jeweils nur eine Primär- bzw. Sekundärwicklung benötigt wird. Da der mittlere Ausgangsstrom des DC/DC-Wandlers gering ausfällt (nach Gleichung 3.24 liegt er ca. im Bereich von 50 mA bis 600 mA) kann ein passiver Brückengleichrichter auf der Sekundärseite eingesetzt werden.

Die Ausgangsspannung des Vollbrückenwandlers kann unter Vernachlässigung der Diodenflussspannungen mit

$$U_{\text{HV}} = U_{\text{In}} \frac{N_s}{N_p} D \quad (3.29)$$

bestimmt werden und entspricht jener eines einfachen Tiefsetzstellers multipliziert mit dem Übersetzungsverhältnis des Transformators. Das Tastverhältnis (Duty-Cycle),

$$D = 2 \frac{t_{\text{ein}}}{T}, \quad (3.30)$$

kann Werte zwischen null und eins annehmen. Anders als beim Tiefsetzsteller, darf hierbei allerdings jede Halbbrücke ( $T_1/T_4$  oder  $T_2/T_3$ ) maximal zur Hälfte der Periodendauer eingeschaltet werden. Um Querströme zu vermeiden, wird das Tastverhältnis pro Halbbrücke meist auf ca. 45 % beschränkt. Um eine Ausgangsspannung von 500 V zu erreichen, wird nach Gleichung 3.29 ein Übersetzungsverhältnis von mindestens 11,5 benötigt. Für eine räumlich getrennte Wicklungskonfiguration sind Toroid-Kerne

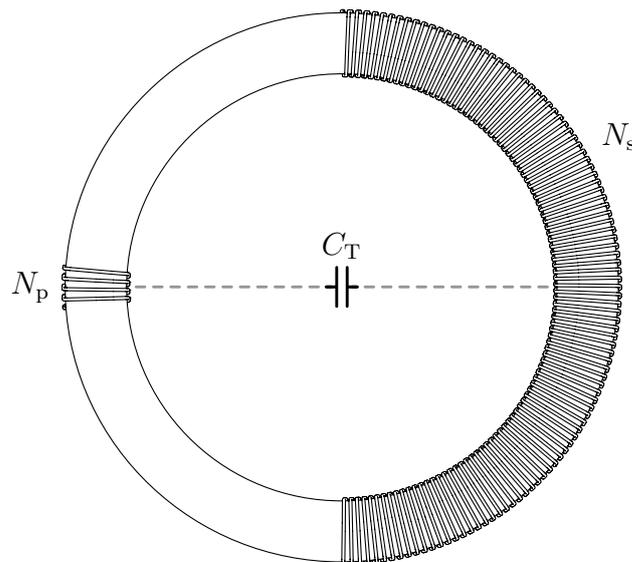


Abbildung 3.27: Trafoaufbau mit parasitären Koppelkapazitäten

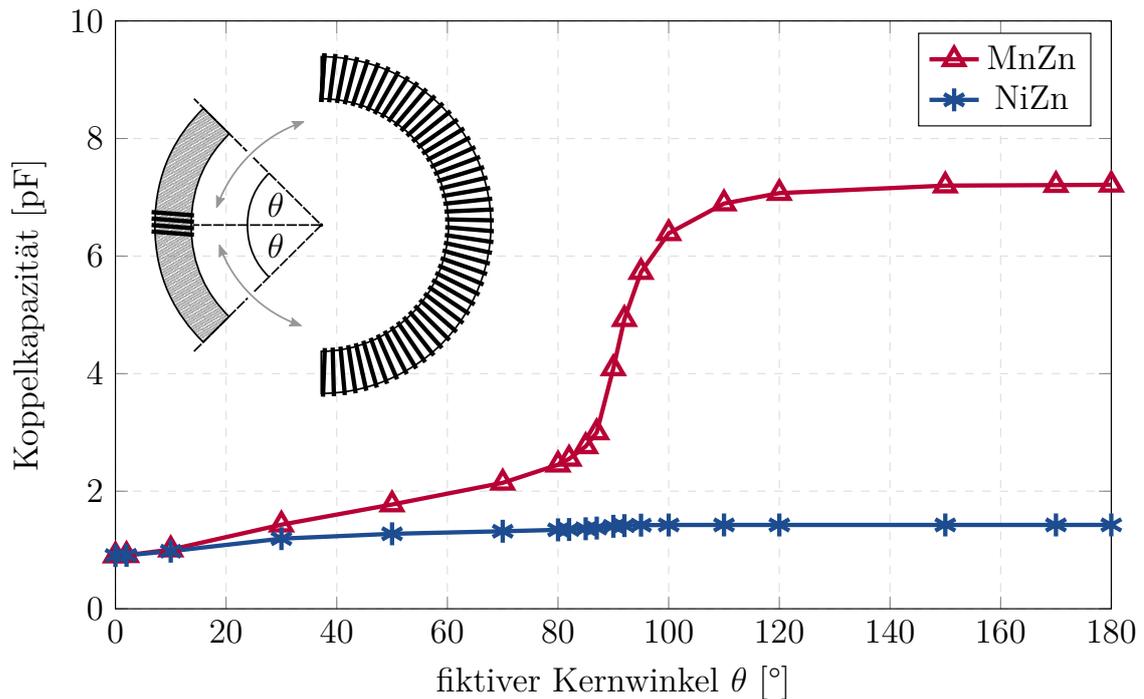


Abbildung 3.28: Aus FEM-Simulation ermittelte Koppelkapazität des Transformators für zwei Ferrit Materialien und der skizzierten Wicklungsanordnung

aufgrund ihrer Geometrie besonders geeignet. Der in diesem Fall gewählte Aufbau ist in Abbildung 3.27 dargestellt.

Zunächst können die beiden Wicklungen vereinfacht als gebogener Plattenkondensator betrachtet werden,  $C_T$ . Bei einem Innendurchmesser des Transformators von zwei cm sollte dieser bei der gegebenen Verteilung einen Wert von  $< 1$  pF aufweisen. In Realität kann hingegen eine Koppelkapazität von ca. 8,2 pF gemessen werden. Grund hierfür ist das verwendete Kernmaterial. Um trotz der verteilten Wicklungen die Streuflüsse zu minimieren, sollte das Kernmaterial eine größere Permeabilität aufweisen (vgl. Toroidkern des Sinusoszillators). Ferrite auf Basis von MnZn (Mangan-Zink) können dies gewährleisten, zudem besitzen sie geringe Kernverluste. Je nach Materialzusammensetzung verfügen sie allerdings auch über erhebliche relative Permittivitäten sowie endliche spezifische Widerstände im Bereich weniger  $\Omega$  m. Das Kernmaterial stellt damit ein zusätzlich eingebrachtes Dielektrikum dar, welches die Gesamtkapazität weiter erhöhen kann. Die Auswirkungen des Kerns auf die Koppelkapazität sind in Abbildung 3.28 dargestellt. Diese zeigt das Ergebnis einer entsprechenden FEM-Analyse für verschiedene Kernanteile. Ein Winkel von  $\theta = 0^\circ$  bedeutet hierbei, dass kein Kernmaterial vorhanden ist; ein Winkel von  $180^\circ$ , dass der komplette Toroid

gefüllt ist. Es wurden NiZn- und MnZn-Ferrite mit relativen Permittivitäten von  $\epsilon_r = 10$  respektive  $\epsilon_r = 300$  verglichen.

Es ist gut zu erkennen, dass die Koppelkapazität für den MnZn-Ferrit stark ansteigt, sobald der Kern die Sekundärwicklung erreicht  $\theta > 90^\circ$ . Insgesamt ist die resultierende Kapazität aber immer noch niedrig genug, um die Anforderungen zu erfüllen. Auf Grund der geringeren Streuflüsse wurde ein Kern auf MnZn-Basis gewählt.

### 3.5.2 Amplitudeneinstellung

Wie bereits erwähnt, sollte bei dem Hochvoltmodul die Möglichkeit zur Variation der Ausgangsamplitude bestehen. Grundsätzlich würde die Steuerung des Tastverhältnisses nach Gleichung 3.29 hierfür ausreichen. Da der reale Vollbrückenwandler aber verlustbehaftet ist, muss die Ausgangsspannung des DC/DC-Wandlers aktiv geregelt werden.

Hierzu wird ein Teil der Ausgangsspannung auf einen Fehlerverstärker rückgekoppelt und mit einer Referenzgröße z. B. einer Bandabstands-Referenz verglichen. Eine mögliche Differenz der beiden Signale wird verstärkt bzw. integriert und an das Tastgrad-Stellglied übergeben. Dies kann ein Mikrocontroller oder eine integrierte Lösung sein (siehe Abbildung 3.29).

Da sekundärseitig Hochspannungen anliegen können, muss das Rückkopplungssignal isoliert werden. Hierfür stehen Optokoppler oder Isolationsverstärker zur Verfügung.

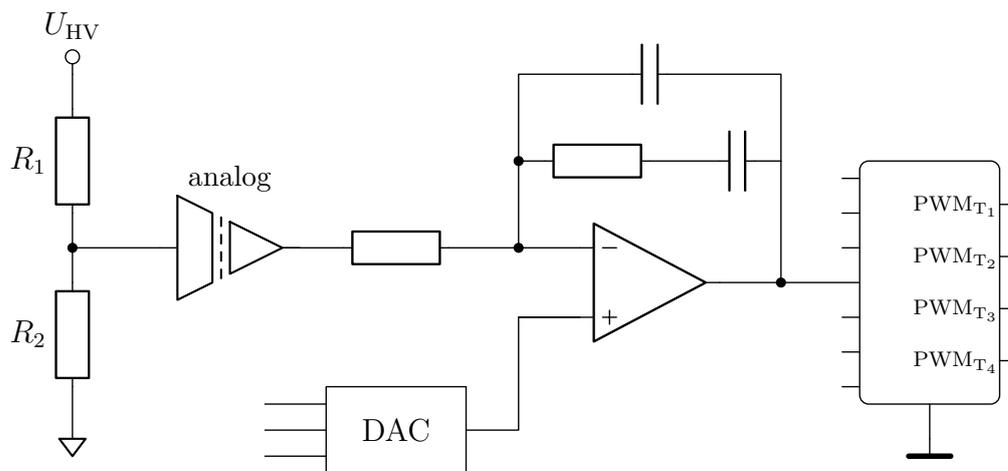


Abbildung 3.29: Regelung der Ausgangsspannung

Um die Ausgangsspannung zu verändern, bedarf es lediglich einer Anpassung des Referenzgliedes. Im vorliegenden Fall wurde ein DAC gewählt, dessen Ausgangsspannung über die Steuereinheit verstellt werden kann. Es kann prinzipiell frei gewählt werden, ob die Regelung auf der Primär- oder Sekundärseite erfolgt. Da primärseitig nur Kleinschutzspannungen anliegen, bietet sich eine primärseitige Lösung an, weil dann eine funktionale Isolation der Kommunikation ausreicht.

Ein Problem der gezeigten Lösung besteht darin, dass die Widerstände des Spannungsteilers sowie der Isolationsverstärker in Realität Toleranzen aufweisen, welche für letzteren typischerweise mindestens wenige Prozent betragen<sup>3</sup>. Da sie in der Rückführung des Regelkreises liegen, können etwaige Abweichungen nicht ausgeglichen werden. Bei Betrachtung von Gleichung 2.23 ist erkennbar, dass eine Messunsicherheit der Speicherfeldamplitude, hier also  $U_{HV}$ , 1:1 in einer Messunsicherheit der Ionenmasse resultiert:

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta U_{HV}}{U_{HV}}. \quad (3.31)$$

Da das mit dem Hochvoltmodul generierte Rechtecksignal niemals ideal sein wird, muss der Verlauf der an der Ringelektrode anliegenden Spannung, zur Bestimmung des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses, aufgezeichnet werden, siehe Matrixmethoden. Hiermit kann eine Kalibrierung der oben genannten Abweichungen erfolgen (dies betrifft auch mögliche Offsetfehler, Temperaturdrifts oder eine Alterung der Bauteile).

### 3.5.3 Flankensteuerung

Die hohe Flankensteilheit des Rechtecksignals resultiert besonders bei größeren Ausgangsspannungen und unabhängig davon, welche Ansteuerungsart der Vollbrücke zum Einsatz kommt, in großen Stromspitzen durch die Ringelektrodenkapazität. Ein Teil davon fließt auch über eine Koppelkapazität zwischen Ring- und Deckelektroden und kann trotz einer vorhandenen Kompensationsschaltung zu einer Übersteuerung der Messelektronik führen. Ebenfalls besteht die Möglichkeit, dass die Stromspitzen in den Umschaltmomenten aufgrund der parasitären Induktivitäten des Layouts und des Kabels Spannungsüberschwinger erzeugen. Diese können die Messelektronik zusätzlich stören. Die Schaltflanken müssen also reduziert werden. Im einfachsten Fall ist dies über einen zusätzlichen, zur Ringelektrodenkapazität in Serie geschalteten Widerstand möglich. Hierdurch wird dann ein Tiefpassfilter erster Ordnung realisiert.

<sup>3</sup>Widerstände sind mit Toleranzen von unter 0,1 % erhältlich.

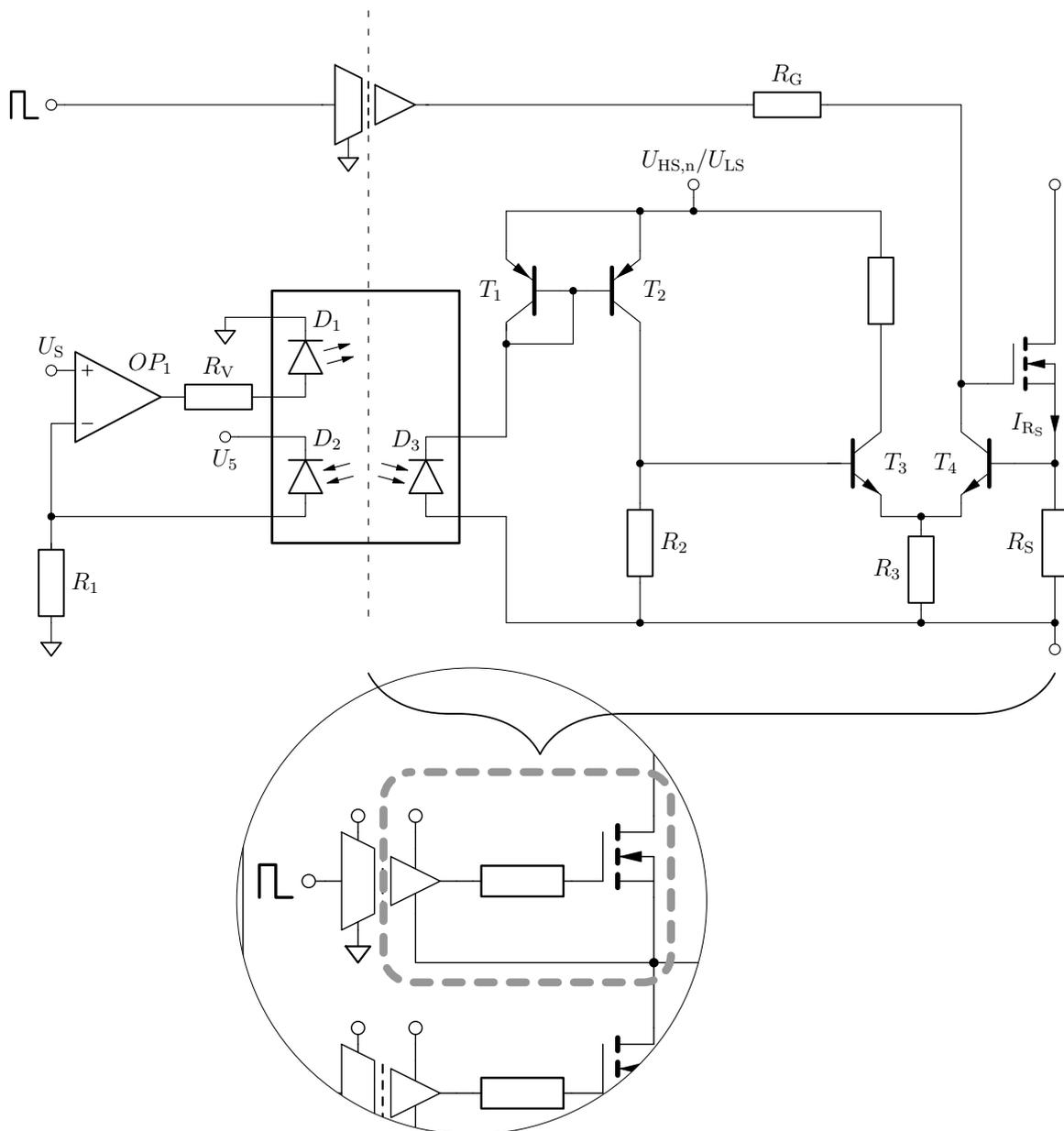


Abbildung 3.30: Schaltung zur Begrenzung der Flankensteilheit

Abhilfe kann ebenso eine aktive Strombegrenzung der Vollbrückenschaltung schaffen. Die Grundidee besteht darin, die Gate-Source-Spannung jedes Leistungstransistors der Vollbrücke in dem Maße zu begrenzen, sodass diese als geschaltete Stromquellen arbeiten. Erreicht werden kann dies beispielsweise durch einen Hilfswiderstand, welcher parallel zur Basis-Emitter-Strecke eines Bipolartransistors platziert wird. Der Bipolartransistor ist wiederum mit seiner Kollektor-Emitter-Strecke am Gate des entsprechenden Leistungstransistors anschlossen. Steigt der Strom  $I_{R_S}$  durch den Hilfswiderstand  $R_S$  soweit an, dass der entsprechende Spannungsabfall die Flussspannung der Basis-Emitter-Strecke erreicht, wird die Gate-Source-Kapazität des Leistungstransistors entladen, und zwar so lange, bis sich ein Strom von

$$I_{R_S} = \frac{U_{BE}}{R_S} \quad (3.32)$$

einstellt.

Soll der Strom nun einstellbar sein, stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Entweder muss der Widerstandswert selbst oder die Schaltschwelle des Bipolartransistors angepasst werden. Ein galvanisch getrennter, verstimmbarer Widerstand ist zum Beispiel über einen als Widerstand beschalteten MOSFET realisierbar, dessen Gate-Source-Spannung isoliert übertragen wird. Allerdings unterliegen die Transistoreigenschaften starken Fertigungstoleranzen und Temperaturabhängigkeiten. Das Ändern der Schaltschwelle hingegen ist mit verhältnismäßig geringem Aufwand und guter Genauigkeit erreichbar. Eine entsprechende Schaltung ist in Abbildung 3.30 skizziert.

Indem der zuvor genannte Transistor, hier  $T_4$ , um einen weiteren Bipolartransistor  $T_5$  erweitert wird, kann ein einfacher Differenzverstärker gebildet werden. Dessen Basispotential kann wiederum über eine isolierte Stromquelle und den Widerstand  $R_2$  gesteuert werden. Beim Einsatz von gleichen, eng benachbarten Transistoren (oder besser Zwillingstransistoren) können in dieser Konfiguration ebenfalls Temperatureinflüsse der Basis-Emitter-Strecken reduziert werden, da sich die beiden Basis-Emitter-Spannungen von  $T_3$  und  $T_4$  aufheben.

Die galvanische Trennung der Stromquelle erfolgt über einen analogen Optokoppler mit zwei eng gekoppelten Photodioden  $D_2$  und  $D_3$ , welche von derselben LED  $D_1$  im gemeinsamen Gehäuse gespeist werden. Über den Operationsverstärker  $OP_1$  wird der Strom über die LED so angesteuert, dass sich ein Photostrom durch die primärseitige

Photodiode  $D_2$  von

$$I_{D_2} = \frac{U_S}{R_1} \quad (3.33)$$

ergibt. Der gleiche Photostrom fließt aufgrund der engen Kopplung auch durch die sekundärseitige Photodiode  $D_3$  und dient als Referenzstrom für den Stromspiegel bestehend aus  $T_1$  und  $T_2$ , dessen Ausgangsstrom das Basispotential von  $T_3$  bzw. des Differenzverstärkers bestimmt und ein Übersetzungsverhältnis mit dem Faktor  $k$  aufweist. Der Strom durch den Leistungstransistor beläuft sich damit insgesamt auf

$$I_{R_S} = \begin{cases} \frac{k \cdot I_{D_2} \cdot R_2}{R_S} & \text{für } U_{R_S} > U_{\text{Offset}} \\ \frac{U_{\text{Offset}}}{R_S} & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.34)$$

Hierbei entspricht  $U_{\text{Offset}}$  der Summe der Basis-Emitter-Spannung von  $T_4$  sowie einem residualen Spannungsabfall über  $R_3$  und führt dazu, dass die geringstmögliche Stromgrenze größer Null ist. Dieser minimale Strom könnte dadurch vermieden werden, dass der Widerstand  $R_3$  durch eine weitere Stromquelle ersetzt wird. Hierfür wäre aber wiederum eine zusätzliche negative Spannungsversorgung je Vollbrücken-MOSFET nötig<sup>4</sup>.

Mit den so geschalteten Strömen können, neben rechteck- auch trapez- oder dreiecksförmige Signale erzeugt bzw. angenähert werden. Die resultierende Signalform ist dabei neben der Ansteuerungsart von der Ausgangsspannung des DC/DC-Wandlers, dem begrenzenden Stromwert  $I_{R_S}$  und auch der Ringelektrodenkapazität abhängig. Die Spannung, welche sich am Ende eines Schaltintervalls  $t_n$  einstellt, kann über

$$U_{\text{RF}}(t_n) = \frac{I_{R_S}}{C_{\text{Ring}}} \cdot t + U_{\text{RF}}(t_{n-1}) \quad (3.35)$$

berechnet werden und betragsmäßig maximal die Ausgangsspannung des DC/DC-Wandlers erreichen. Selbstverständlich lassen sich für einen gegebenen Widerstandswert  $R_S$  keine beliebig hohen Flankensteilheiten einstellen, da die Versorgungsspannung und damit das Basispotential des Differenzverstärkers begrenzt ist.

---

<sup>4</sup>Bzw. eine gemeinsame negative Spannungsversorgung für die beiden Low-side MOSFETs.

### 3.5.4 Effizienz des Hochvoltmoduls

Um pro Modul möglichst große Ausgangsspannungen erreichen zu können, wurde die Vollbrücke zunächst mit Siliciumcarbid-Transistoren aufgebaut, da diese Sperrspannungen von 1,2 kV und gleichzeitig sehr geringe Ausgangskapazitäten im Bereich von 50 pF bei  $U_{DSS}$  aufweisen. Bei einer ersten Inbetriebnahme konnten damit aber nur Wirkungsgrade von deutlich unter 30 % erreicht werden. Hier zeigten sich die zuvor angesprochenen Abweichungen der Kleinsignal-Ausgangskapazitäten.

Da der Durchlasswiderstand des MOSFETs in der vorliegenden Anwendung eine untergeordnete Rolle spielt, können aber auch Transistoren, welche für kleinere Leistungen ausgelegt sind, verwendet werden. Diese besitzen durch die kleinere Fläche tendenziell ebenfalls geringere Ausgangskapazitäten. Es wurden Si-MOSFETs mit einer maximalen Sperrspannung von 600 V verschiedener Hersteller miteinander verglichen. Eine Auswahl dazu ist in Abbildung 3.31 zu sehen<sup>5</sup>. Teil a) zeigt hierbei die Ausgangskapazität in Abhängigkeit der Drain-Source-Spannung. Obwohl es sich um vergleichbare MOSFETs handelt, sind hier starke Unterschiede erkennbar, wobei sich die Werte für große Spannungen annähern. Betrachtet man die entsprechend benötigte Eingangsleistung, bei einer Schaltfrequenz von 1 MHz und verschiedenen Ausgangsspannungen (Abbildung 3.31 b), ergeben sich teils erhebliche Unterschiede. Zum Vergleich: die reine Blindleistung, welche durch die kapazitive Last anfällt,

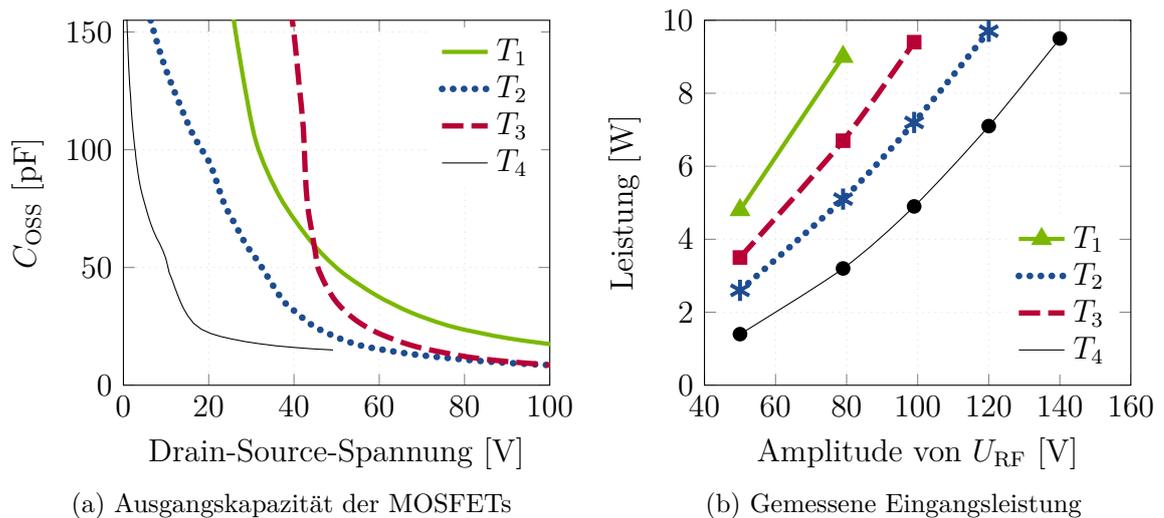


Abbildung 3.31: Vergleich der Vollbrücke bestückt mit verschiedenen MOSFETs

<sup>5</sup>Bei dem entsprechenden Testaufbau waren die Transistoren nicht auf einem Kühlkörper montiert und die erreichbaren Ausgangsamplituden daher thermisch begrenzt.

beträgt bei einer Ausgangsspannung von 50 V ca. 0,9 W. Ein Teil der Abweichung lässt sich mit den zusätzlichen parasitären Kapazitäten des Layouts und der Zuleitungen erklären. Insgesamt lassen die in den Datenblättern gegebenen Ausgangskapazitäten keine genauen Vorhersagen bezüglich der zu erwartenden Verlustleistungen zu. Sie eignen sich aber zu Vergleichszwecken. So konnte der größte Wirkungsgrad von ca. 40 % mit Transistor  $T_4$  erreicht werden, welcher auch laut Hersteller die geringste Ausgangskapazität aufweist.

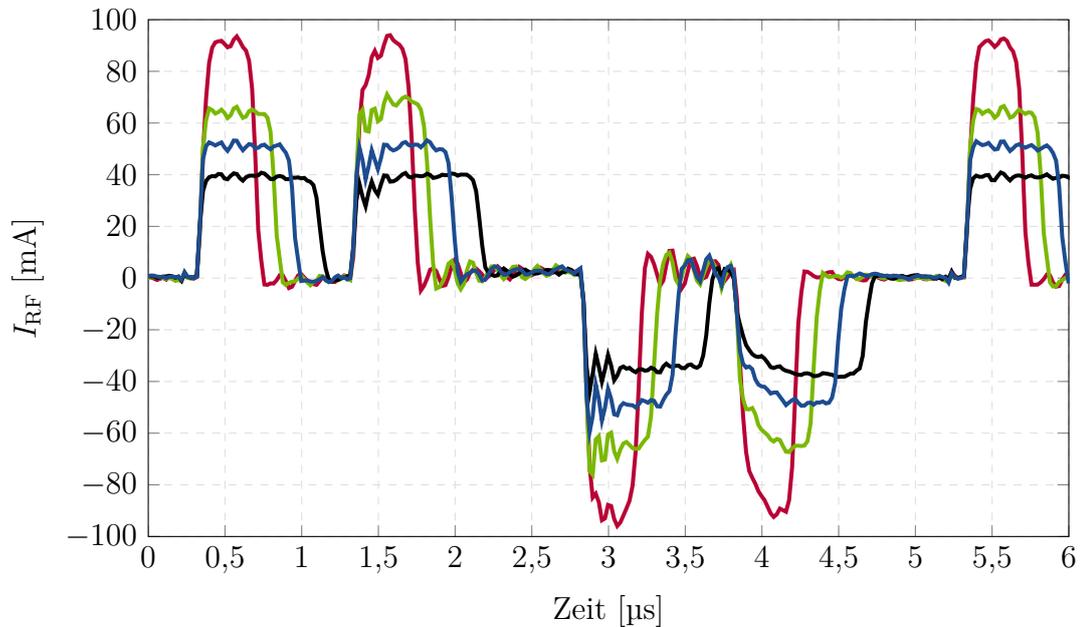
#### 3.5.5 Fazit

Im Vergleich zum Sinusoszillator ist der Aufbau des Hochvolt-Rechteckgenerators wesentlich aufwendiger. Dies betrifft die vorgestellte Kaskadenschaltung als auch das Hochvoltmodul. Da in beiden Fällen mindestens die Hälfte der benötigten Blindleistung innerhalb der Vollbrücken als Verlustleistung anfällt, wird eine entsprechend größere Fläche zur Entwärmung benötigt. Insgesamt bietet es sich trotz der Vorteile des Kaskadenschaltung an, ein einzelnes Hochvoltmodul zu verwenden. Hierbei können die kapazitiven Koppelpfade besser kontrolliert werden. Ebenfalls ist der Ansteueraufwand geringer. Abbildung 3.32 zeigt den Prototypen des DC/DC-Wandlers (links) sowie des Signalgenerators (rechts). Hinzu kommen die Steuereinheit mit  $\mu\text{C}$  und FPGA sowie die Spannungsversorgungen der Gatetreiber und das 48 V-Netzteil, sodass insgesamt ein Platzbedarf von ca. 40 cm x 30 cm x 10 cm nötig ist. Abbildung 3.33 zeigt exem-

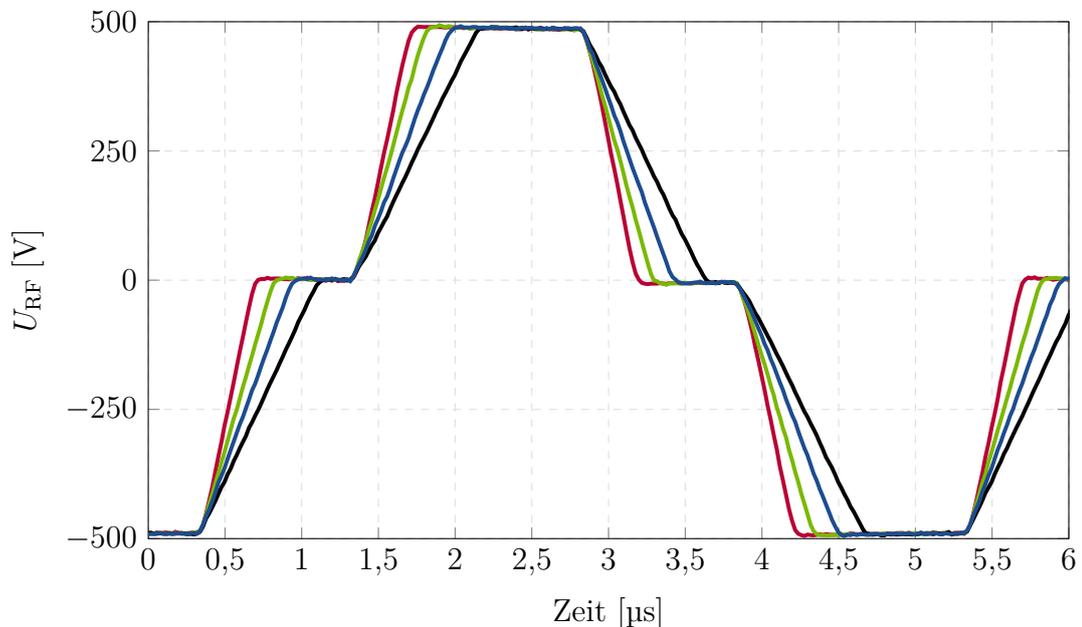


Abbildung 3.32: realisierter Rechteckgenerator

plarisch ein trapezförmiges Ausgangssignal des Hochvolt-Rechteckgenerators bei einer Frequenz von 200 kHz und der maximalen Ausgangsspannung. Bei der maximalen Schaltfrequenz von 1 MHz ist die Ausgangsamplitude thermisch auf 200 V begrenzt, sofern die kapazitive Last innerhalb der bereits genannten Größenordnungen liegt.



(a) Ausgangsstrom der Vollbrücke



(b) Spannungsverlauf an der Ringelektrode

Abbildung 3.33: Trapezförmiges Spannungssignal mit verschiedenen Flankensteilheiten erzeugt mit dem Hochvoltmodul,  $C_L$  ca. 60 pF



## 4 Ionenanregung

Bevor mit dem vorgestellten Analysator eine Messung des Influenzladungsstroms erfolgen kann, müssen die Ionen angeregt werden, denn es kann davon ausgegangen werden, dass sich die erzeugten Ionen nach der Ionisierung zunächst im Zentrum der Ionenfalle befinden. Ihre Bewegungen sind dabei minimal und chaotisch und daher auf den Mess- bzw. Deckelelektroden nur als Rauschen wahrnehmbar. Zu Beginn einer jeden Messung müssen sie folglich in z-Richtung angeregt werden, sodass sich für gleiche Massen eine harmonisch in Phase schwingende Ionenwolke bildet. Die Ionenschwingung sollte für ein ausreichend starkes Ausgangssignal möglichst nahe an die Elektroden heranreichen, aber derart beschränkt sein, dass keine Ionen verloren gehen. Die Anregung ist dabei ebenfalls vom Masse-Ladungs-Verhältnis der Ionen und den Betriebsparametern der Ionenfalle abhängig, womit sie für verschiedene Massenbereiche angepasst werden muss.

Zur Anregung der Ionen stehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Für eine breitbandige Anregung, d.h. alle Ionenspezies sollen möglichst gleich gut angeregt werden, bieten sich kurze Anregungspulse an, wie sie auch in den vorherigen Arbeiten verwendet wurden. Ebenso ist eine resonante Anregung denkbar. Hierbei werden einzelne Ionen oder Ionengruppen mit ihren charakteristischen Resonanzfrequenzen angeregt. Wird die resonante Anregung über einen ausreichend langen Zeitraum angelegt oder besitzt selbige eine ausreichend große Amplitude, können einzelne Ionen gezielt aus der Ionenfalle entfernt werden. Dies kann z. B. nötig sein, wenn die zu vermessende Probensubstanz in geringer Konzentration in einem Trägergas vorhanden ist. In diesem Fall kann der Trägergasanteil entfernt und somit der dynamische Bereich für den Analyten von Interesse gesteigert werden.

## 4.1 Grenzamplitude

Um die maximal zulässige Amplitude des Anregungssignals zu bestimmen, muss die Ionenbewegung in Kombination mit der Anregung selbst betrachtet werden. Hierzu existieren viele Veröffentlichungen im Bereich der ICR-Massenspektrometrie. Für die dreidimensionale Ionenfalle liefern Guan und Marshall [Gu93] eine analytische Betrachtung des Problems. Hierzu sind zwei Vereinfachungen notwendig. Zunächst lässt sich die Ionenbewegung nur über die Anwendung der Dehmelt-Näherung analytisch lösen. Wird zudem nur die Bewegung in z-Richtung betrachtet, kann die Ionenbewegung mit

$$\ddot{z} + 2\gamma\dot{z} + \omega_z^2 z = \frac{e}{m} E_z(t), \quad (4.1)$$

wie ein eindimensionaler harmonischer Oszillator beschrieben werden, wobei  $\gamma$  ein Dämpfungsparameter ist, welcher eventuelle Stöße mit dem Hintergrundgas berücksichtigt.

Das elektrische Anregungsfeld wird über eine an den beiden Deckelektroden anliegende symmetrische Spannung  $\pm U_0(t)/2$  erzeugt. Da die Elektroden hyperbolisch sind und nur ein Teil zur Anregung genutzt wird, ist der Feldverlauf räumlich inhomogen (siehe Abbildung 4.1). Im Zentrum, also bei  $r = 0$ , kann jedoch von einem linearen Potentialverlauf ausgegangen werden. Allerdings fällt die Feldstärke im Vergleich zum idealen Plattenkondensator etwas geringer aus. Dies kann mittels eines Proportio-

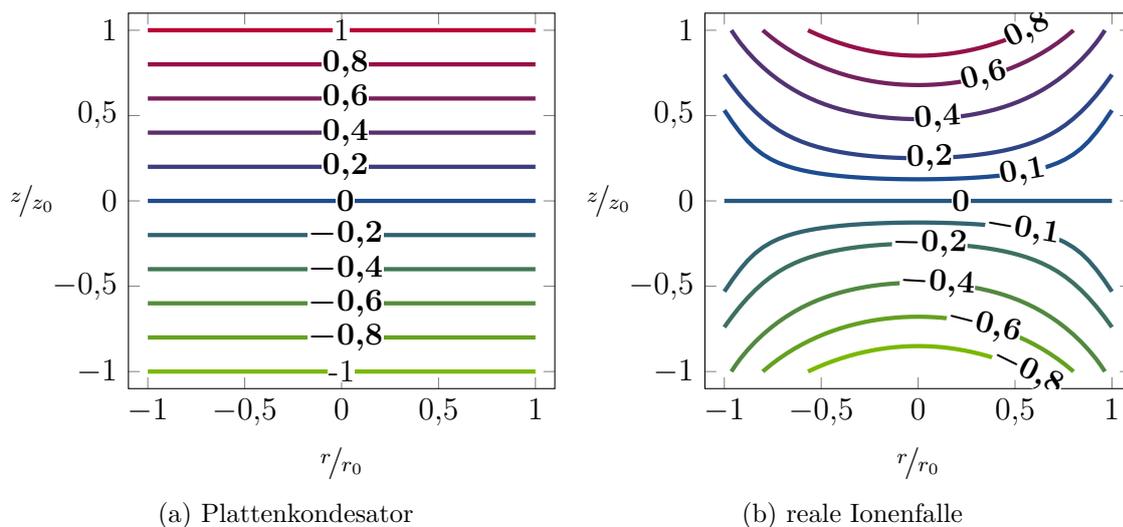


Abbildung 4.1: Normierter Potentialverlauf in [V] der differentiellen Anregung im Falle eines Plattenkondensators a) und der realen Ionenfalle b)

nalitätsfaktors berücksichtigt werden. Eine numerische Feldsimulation liefert hierzu einen Wert von  $c_B \approx 0,78$ . Somit ergibt sich für das Anregungsfeld:

$$E_z(t) = c_B \frac{U_0(t)}{2z_0} \quad (4.2)$$

Mit der Voraussetzung, dass das Ion im Zentrum der Ionenfalle ohne kinetische Energie startet, also  $z = 0$  sowie  $\dot{z} = 0$  gilt, kann die erreichte Schwingungsamplitude mittels Laplace-Transformation (siehe [Gu93]) für  $t \geq 0$  über

$$z(f_z, t) = \frac{c_B e}{4 \pi m z_0 f_z} M(f_z) e^{-\gamma t} \sin[\Phi(f_z) + 2\pi f_z t] \quad (4.3)$$

errechnet werden. Hierbei gibt  $M(f_z)$  das Amplitudenspektrum und  $\Phi(f_z)$  das Phasenspektrum des Anregungssignals an, wobei das Phasenspektrum keinerlei Auswirkung auf die Amplitude der Ionenschwingung hat. Für kurze Anregungszeiten können zudem Stöße vernachlässigt werden. Somit ergibt sich eine spektrale Grenzamplitude von

$$M_{\text{Lim}}(f_z) = \frac{4 \pi m z_0^2 f_z}{c_B e}. \quad (4.4)$$

Der Wert gibt an, welche spektrale Amplitude angelegt werden muss, damit das Ion bis  $z = z_0$  aufschwingt. Ist die Amplitude größer, kollidiert das Ion mit einer der Deckelektroden. Setzt man für die Resonanzfrequenz  $f_z$  die Gleichungen 2.10 sowie 2.21 ein, ergibt sich:

$$M_{\text{Lim}}(f_z) = \frac{\sqrt{2} U_{\text{RF}}}{c_B 2 \pi f_{\text{RF}}}. \quad (4.5)$$

Hiermit lässt sich nun, für jede Kombination aus Speicherfeldamplitude und -frequenz, die maximal erlaubte Anregungsamplitude bestimmen. Dies ist wichtig, da das vorgestellte Massenspektrometer innerhalb eines großen Betriebsparameter-Bereichs betrieben werden kann. Es ist zu erkennen, dass die spektrale Grenzamplitude unabhängig von der Masse des Ions und dem Radius der Ionenfalle ist. Dies liegt daran, dass die Energie, welche die Ionen durch die Anregung erhalten, maßgeblich durch die Ladung und die an den Elektroden anliegende Potentialdifferenz bestimmt wird:

$$W_{\text{Ion}} = q \cdot U_0. \quad (4.6)$$

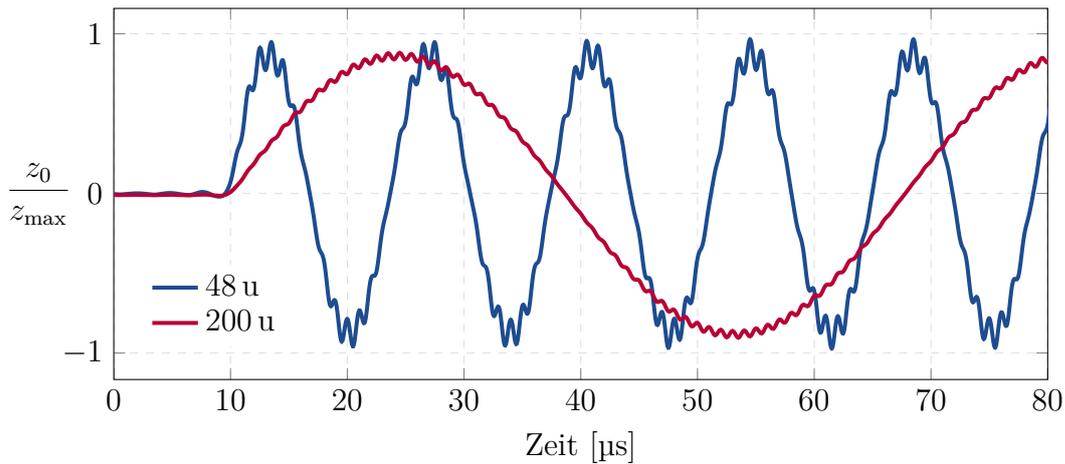


Abbildung 4.2: Simulierte Ionenbewegung bei einer Anregung mit einer spektralen Amplitude von  $25 \mu\text{V Hz}^{-1}$

Die Masse des Ions beeinflusst hingegen die Geschwindigkeit der Ionenbewegung und damit die Zeit, welche das Ion benötigt, um bis auf  $z = z_0$  aufzuschwingen. Dies kann anhand einer simulierten Ionenanregung verdeutlicht werden (siehe Abbildung 4.2). Hierbei wurden zwei Ionen mit unterschiedlichen Masse-zu-Ladung-Verhältnissen zum Zeitpunkt  $t = 20 \mu\text{s}$  in gleichem Maße angeregt. Die Amplituden der beiden Ionen sind nicht exakt gleich. Dies ist ein Resultat der verwendeten Vereinfachungen. In der Praxis sollte die spektrale Grenzamplitude deshalb immer unterhalb von  $M_{\text{Lim}}$  liegen.

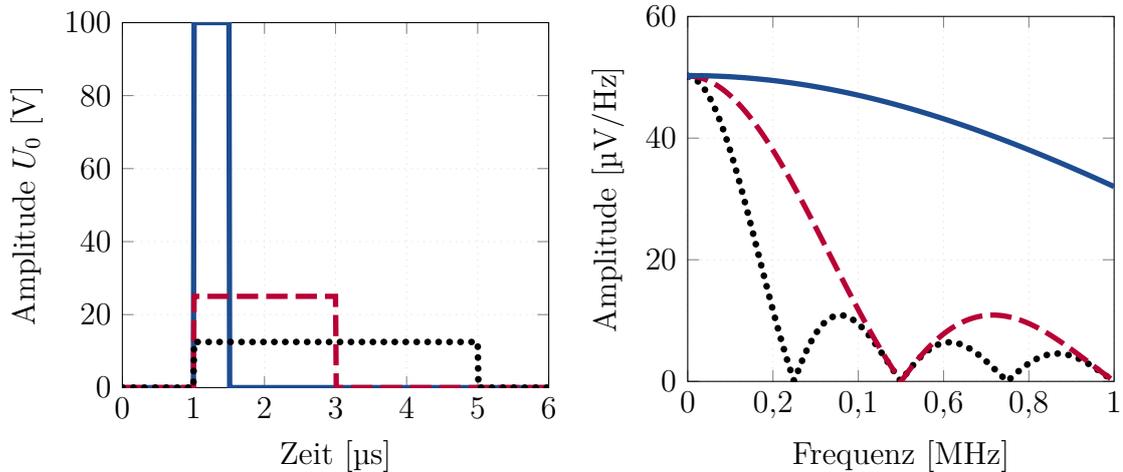
## 4.2 Pulsanregung

Für eine universelle, breitbandige Anregung wird häufig ein kurzer Spannungspuls, der Dauer  $T$ , mit

$$U(t) = U_0 \cdot \text{rect}\left(\frac{t}{T}\right), \quad (4.7)$$

verwendet. Der Vorteil besteht darin, dass die Anregungsphase hierbei sehr kurz ist und so keine oder wenige Stöße mit Neutralteilchen zu erwarten sind. Zudem ist ein solcher Puls einfach zu generieren. Das Amplitudenspektrum kann in diesem Fall mittels Fouriertransformation analytisch angegeben werden:

$$M(f) = |Y(f)| = |U_0 T \text{sinc}(fT)|. \quad (4.8)$$

(a) verschiedene Pulslängen: 500 ns, 2  $\mu\text{s}$  und 4  $\mu\text{s}$ 

(b) resultierende Amplitudenspektren

Abbildung 4.3: Anregungspulse mit dazugehörigen Amplitudenspektren

In Abbildung 4.3 sind beispielhaft verschiedene Anregungspulse und deren Frequenzspektren dargestellt. Es ist ersichtlich, dass eine breitbandige Ionenanregung nur mit einem äußerst kurzem Puls zu erreichen ist, aber zugleich große Amplituden benötigt werden.

Da die Anregungssignale über den Messverstärker auf die Deckelektroden übertragen werden, sind die Amplituden allerdings auf Werte im Bereich einiger Volt begrenzt. Betrachtet man beispielsweise ein Ion mit der Masse 100 u bei einem sinusförmigen Speicherfeld mit einer Amplitude von 200 V und einer Frequenz von einem MHz, ergibt sich eine spektrale Grenzamplitude von  $57,6 \mu\text{V Hz}^{-1}$ . Bei einer Pulslänge von 500 ns müssten an die Deckelektroden kurzzeitig Spannungen von ca.  $\pm 50$  V angelegt werden, um die Ionen in ausreichende Nähe zu den Deckelektroden zu beschleunigen. Da derart hohe Spannungen nicht praktikabel sind, ist es nötig die Pulslänge zu erhöhen. Hierbei gilt es einen Kompromiss zu finden, denn bei längeren Pulsen existieren im Frequenzbereich Regionen, in welchen einige Ionen überhaupt nicht angeregt werden (siehe gepunktete Kurve in Abbildung 4.3 b)).

Hinsichtlich dieser Anregungsform ist eine reduzierte Speicherfeldfrequenz in mehrfacher Weise vorteilhaft. Soll die zuvor betrachtete Masse bei gleichem q-Parameter aber einer Speicherfeldfrequenz von 200 kHz untersucht werden, reduziert sich zunächst die spektrale Grenzamplitude um einen Faktor von fünf. Da die maximal erreichbare Ionenresonanzfrequenz immer der Hälfte der Speicherfeldfrequenz entspricht, tritt das Problem einer fallenden Amplitude im Spektralbereich bei niedrigeren Speicher-

feldfrequenzen weniger stark hervor.

## 4.3 Resonanzanregung

Neben der universellen Pulsanregung besteht die Möglichkeit, einzelne Ionen oder Ionengruppen mit ihrer Resonanzfrequenz anzuregen. Wie zuvor erwähnt, ist dies dann sinnvoll, wenn Störsubstanzen gezielt aus der Ionenfalle entfernt werden sollen. Für ein einzelnes Ion ergibt sich bei einer Anregung mit

$$U(t) = U_0 \cos(2\pi f_z t), \quad (4.9)$$

unter den zuvor verwendeten Startbedingungen und erneuter Vernachlässigung von Stößen für die Schwingungsamplitude

$$z(t) = \frac{c_B e U_0}{8 \pi z_0 m f_z} t \sin(2\pi f_z t). \quad (4.10)$$

Die Ionen führen also eine erzwungene Bewegung mit einer Amplitude aus, die linear mit der Zeit ansteigt. Es können folglich geringere Amplituden  $U_0$  über dann längere Zeiträume verwendet werden, um Ionen anzuregen. Bei einer Dauer von ca. 100  $\mu\text{s}$  ist bei dem obigen Beispiel nur noch eine Spannung von 1 V nötig.

## 4.4 SWIFT-Anregung

Neben den beiden zuvor genannten Anregungsarten existiert die Möglichkeit, die jeweiligen Vorteile miteinander zu verknüpfen; also eine breitbandige oder falls gewünscht selektive Anregung mit begrenzter Signalamplitude. Hierbei wird der Sachverhalt ausgenutzt, dass die Phase des Anregungssignals keinen Einfluss auf die finale Amplitude der Ionenschwingung hat. Die Phase ist nach

$$\tau_g(f) = -\frac{1}{2\pi} \frac{d\Phi}{df} \quad (4.11)$$

mit der Gruppenlaufzeit des Signals verknüpft und bestimmt, wann welche Frequenzkomponente im Zeitbereich anliegt. Ist die Phase konstant, ergibt sich eine Gruppenlaufzeit von Null. Das bedeutet, dass es zwischen den Frequenzkomponenten

keine Verzögerung gibt. Wird eine inverse Fourier-Transformation auf ein entsprechendes Frequenzspektrum angewendet, ergibt sich zunächst ein Zeitsignal mit sehr hohem Spannungsspeak (siehe z. B. [Gen05]).

Es ist allerdings möglich, die noch frei wählbare Phase zu verwenden, um die einzelnen Frequenzanteile auf ein längeres Zeitsignal zu verteilen und damit die benötigten Amplituden zu reduzieren. Die einfachste Variante stellt hierbei ein lineares Chirp-Signal dar, bei welchem die Phase quadratisch von der Frequenz abhängt.

Goodman [Good89] hat für Ionenfallen-Massenspektrometer einen komplexen Algorithmus entworfen, mit dessen Hilfe sich aus einem vorgegebenen Magnitudenspektrum, der maximal erwünschten Signalamplitude und der benötigten Frequenzauflösung ein optimales Zeitsignal berechnen lässt. Die genaue Vorgehensweise ist in der dazugehörigen Patentschrift ausführlich dargestellt [Good89].

Zunächst wird über die gewünschte Frequenzauflösung die minimale, zeitliche Länge

$$T_{\min} = \frac{K}{\Delta f}, \quad (4.12)$$

für das Anregungssignal bestimmt, wobei der Faktor  $K$  von der gewählten Fensterfunktion abhängig ist. Ausgehend von  $T_{\min}$  wird nun im Anschluss eine neue Signallänge berechnet, mit welcher die maximale Spannungsamplitude auf das zuvor festgelegte Maß reduziert werden kann, der Effektivwert der Spannung aber unverändert bleibt. Als nächster Schritt muss die Leistungsdichte des Amplitudenspektrums bestimmt werden. Sie gibt an, wie groß die Leistung der einzelnen Frequenzkomponenten ist. Die entsprechende Leistungsdichte muss im Anschluss auf das neue Zeitsignal verteilt werden, wobei jenen Frequenzen mit größeren Amplituden ein höherer Prozentsatz am Zeitsignal zugeteilt wird. Aus der entsprechenden Funktion, welche der Gruppenlaufzeit entspricht, lässt sich schließlich die optimale Phasenfunktion berechnen, da die beiden Größen miteinander gekoppelt sind.

In Abbildung 4.4 ist exemplarisch ein mit dem Algorithmus erzeugtes Anregungssignal mit dazugehöriger Phase und Frequenzspektrum dargestellt. Es wurde hierbei absichtlich eine extreme, aus zwei Fenstern bestehende Aufteilung im Frequenzbereich gewählt (siehe a)), da so die jeweiligen Frequenzkomponenten auch im Zeitverlauf sehr gut zu erkennen sind. So kann direkt beobachtet werden, dass für das Frequenzfenster mit der kleineren Amplitude der Anteil am zeitlichen Verlauf um den gleichen Faktor geringer ist. Zum Vergleich zeigt Abbildung 4.4 b) das entsprechende Zeitsignal,

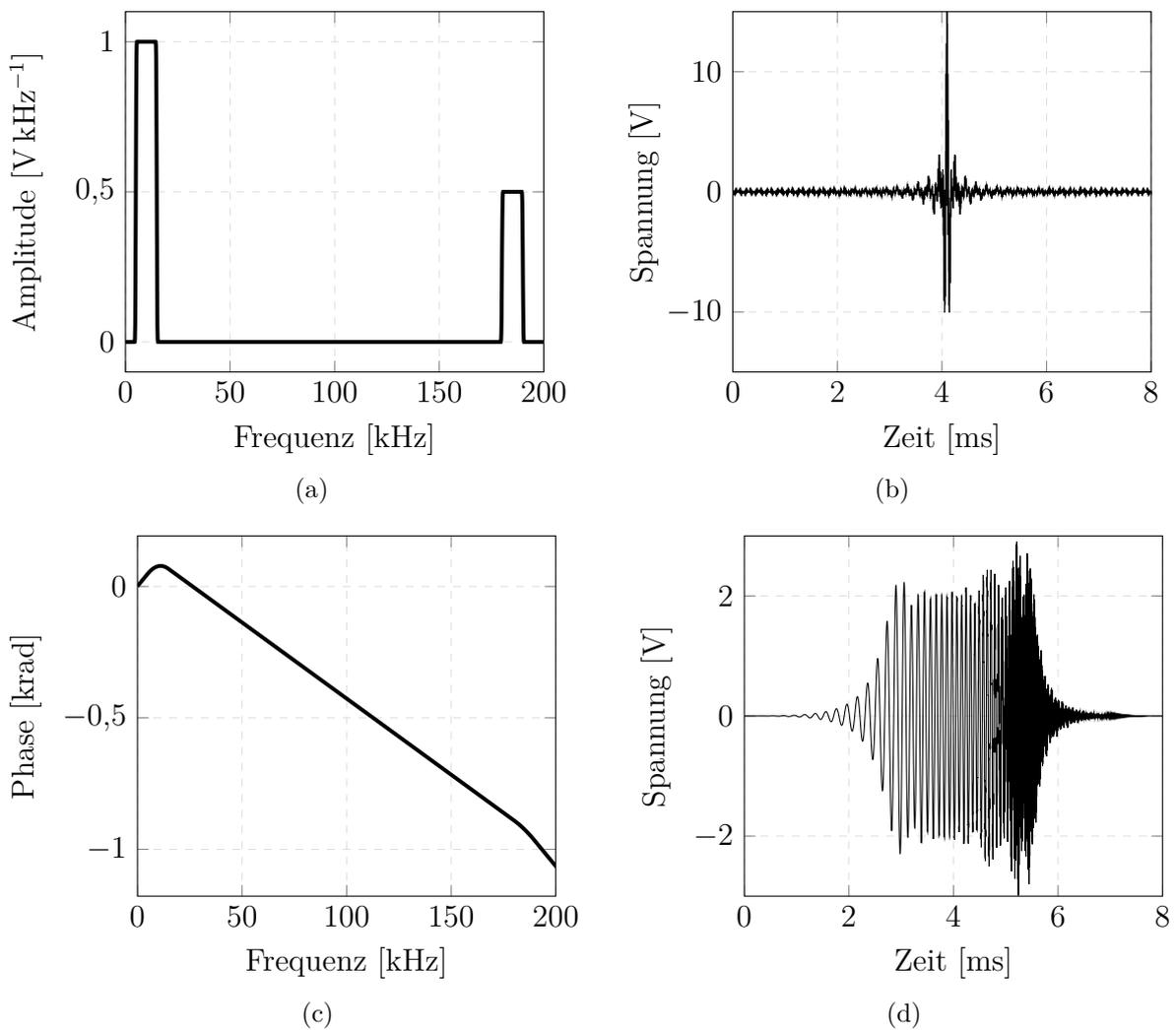


Abbildung 4.4: Beispiel eines mit SWIFT erzeugten Anregungssignals

welches sich ergibt, wenn die Phase konstant gehalten wird. Es zeigt sich die dabei wesentlich größere Peakamplitude.

## 5 Ionennachweis

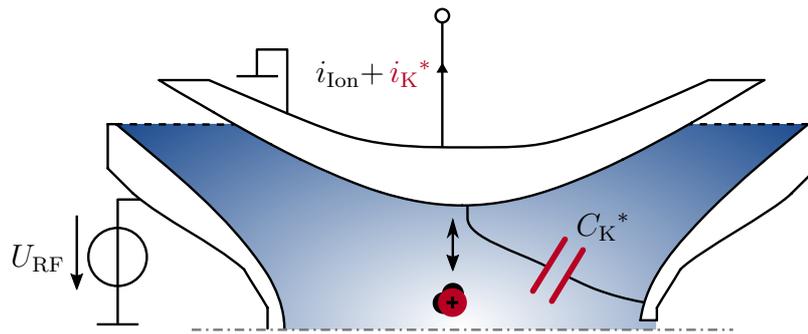
Die Bestimmung des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses der gespeicherten Ionen soll bei dem vorgestellten Massenspektrometer zerstörungsfrei erfolgen. Hierzu wird der Influenzladungsstrom, welchen die Ionen bei ihrer Bewegung im Inneren der Ionenfalle auf den Elektroden erzeugen, gemessen. Von besonderem Interesse sind dabei die auf den Deckelektroden induzierten Ströme.

Im Vergleich zu ICR- oder Orbitrap-Massenspektrometern besitzen Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometer bei diesem Messprinzip zunächst einen deutlichen Nachteil. Das benötigte elektrische Speicherfeld wird üblicherweise dadurch erzeugt, dass an der Ringlektrode eine Wechselspannung angelegt wird, während die Deckelektroden auf Massepotential liegen. Über die parasitäre Kapazität  $C_K^*$  zwischen der Ring- und den Deckelektroden wird neben dem Influenzladungsstrom, ein erheblicher Störstrom durch die Wechselspannung auf den Deckelektroden eingepreßt (siehe Abbildung 5.1a).

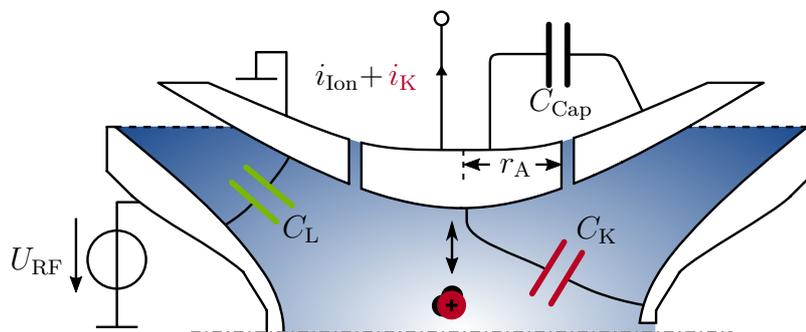
Die Größe dieser Koppelkapazität zwischen der Ringlektrode zu einer der Deckelektroden beträgt je nach Aufbau der Ionenfalle bis zu ca. 25 pF, womit sich beispielsweise bei einer Speicherspannungsamplitude  $\hat{U}_{\text{RF}}$  von 150 V sowie einer Speicherfeldfrequenz von 1 MHz ein Übersprechstrom von  $\hat{i}_K^* \approx 24 \text{ mA}$  ergibt.

$$\begin{aligned}\hat{i}_K^* &= C_K^* \cdot \hat{U}_{\text{RF}} \cdot \left. \frac{d}{dt} \sin(2\pi f_{\text{RF}} \cdot t) \right|_{\text{max}} \\ &= C_K^* \cdot \hat{U}_{\text{RF}} \cdot 2\pi f_{\text{RF}}\end{aligned}\tag{5.1}$$

Zum Vergleich wird nun exemplarisch der Influenzladungsstrom auf einer Deckelektrode von 100 Argon-Ionen mit einer Masse von jeweils 40 u, welche mit einer Amplitude von  $z_0$  harmonisch oszillieren, betrachtet. Bei einer Speicherfeldfrequenz von 1 MHz und einem  $\hat{U}_{\text{RF}}$  von 150 V beträgt die Schwingungsfrequenz der Ionen ca. 133 kHz. Mit Hilfe des in Kapitel 2 vorgestellten Simulationsmodells ergibt sich ein Wert für den Influenzladungsstrom von  $\hat{i}_{\text{Ion}} \approx 8 \text{ pA}$ . In Realität kann dieser



(a) Ionenfalle mit großer Koppelkapazität



(b) Ionenfalle mit reduzierter Koppelkapazität

Abbildung 5.1: Parasitäre Kapazitäten einer Hälfte der Ionenfalle

nochmal kleiner ausfallen, da die Ionenschwingungen meistens nicht komplett bis an die Deckelektroden heranreichen. Für einen Vergleich der beiden Ströme genügt das Ergebnis allerdings. Insgesamt übersteigt der Störstrom über die Koppelkapazität damit den Influenzladungsstrom um viele Größenordnungen:

$$\frac{\hat{i}_{K^*}}{\hat{i}_{\text{Ion}}} = 3,2 \cdot 10^9 \approx 190 \text{ dB}. \quad (5.2)$$

Eine solche Dynamik lässt sich ohne Weiteres mit keiner Elektronik abbilden. In den vergangenen Jahrzehnten gab es daher unterschiedliche Lösungsansätze zur Reduktion der Übersprechproblematik. Für alle Verfahren von Vorteil ist, dass die Frequenz des Störstroms mindestens dem doppelten Wert der maximalen Ionenresonanzfrequenz entspricht (siehe Gleichung 2.15).

Ausgehend von den Arbeiten von Fischer [Fi59] verwendete Syka [Sy88] einen LC-Resonanzkreis und somit ein extrem schmalbandiges Filter, um die Influenzladungs-

---

ströme bei einer fest abgestimmten Frequenz zu detektieren. Nachteil dieser Methode ist, dass pro Messzyklus nur eine Ionensorte detektiert werden kann. Im Vergleich zu herkömmlichen, destruktiven Ionenfallen-Massenspektrometern, welche mit Partikel-detektoren arbeiten, erhält man also keinerlei Geschwindigkeitsvorteil.

Die Gruppe um Cooks [Co86] stellte erstmals eine breitbandige Influenzladungs-Messmethode vor, bei welcher die induzierten Ströme direkt mit Hilfe eines hochempfindlichen Verstärkers detektiert werden. Um eine Übersteuerung des Verstärkers aufgrund des massiven Störstroms der Speicherspannung zu verhindern, wurde ein Teil der Deckelektroden im Zentrum entfernt und durch eine feine, vom Rest galvanisch isolierte, nadelähnliche Elektrode ersetzt. Die Koppelkapazität dieser zusätzlichen Messelektrode fiel erheblich kleiner aus, womit sich auch der Störanteil reduzierte (vgl. Gleichung 5.1). Damit gelang es, ein Massenspektrum pro Messzyklus zu erzeugen, also die Frequenzanteile mehrere Ionensorten gleichzeitig zu detektieren. Aliman [Al98] hebt in seiner Arbeit hervor, dass dieser Ansatz mit einigen Einschränkungen verbunden ist. So sinkt die Sensitivität der Influenzladungsmessung mit der reduzierten Detektionsfläche deutlich. Ebenfalls erhöht sich die Anzahl der Harmonischen im Influenzladungssignal. Die ideale Übertragung der Ionenladung zur Influenzladung wäre beim unendlich ausgedehnten Plattenkondensator gegeben.

Rozic [Roz06] hat einen Großteil seiner Untersuchungen der Optimierung der Deckelektroden gewidmet. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass eine Unterteilung der Deckelektroden bei  $r_A = r_0$  einen guten Kompromiss zwischen Sensitivität und Klirrfaktor des Influenzladungstroms darstellt, angedeutet in Abbildung 5.1b. Allgemein kann die Größe der Koppelkapazität nach [Roz06] mit

$$C_K = \sqrt{2}\pi\epsilon_0 r_0 \left(\frac{r_A}{r_0}\right)^3 \quad (5.3)$$

bestimmt werden. Mit der zuvor genannten Abbruchbedingung ergibt sich eine neue Koppelkapazität von  $C_K \approx 390$  fF. Hierdurch reduziert sich der Störstrom auf  $\approx 370$   $\mu$ A. Das allein ist allerdings noch nicht ausreichend, um eine aktive Influenzladungsmessung zu ermöglichen. Dies geschieht üblicherweise über einen Ladungs-Spannungs-Wandler, bei welchem die Ladung mit Hilfe einer Kapazität integriert wird. Die Verstärkung sollte dabei so gewählt werden, dass die Ionensignale von einem nachgeschalteten Transientenrekorder mit voller Auflösung erfasst werden können. Der reduzierte Störstrom würde unter dieser Voraussetzung immer noch eine Übersteuerung hervorrufen.

---

Bereits vor den Arbeiten von Rozic führte Aliman [A198] den Ansatz der Signalkompensation ein. Hierbei wird ein zum Störstrom betragsgleicher, aber gegenphasiger Kompensationsstrom am Eingang des Messverstärkers eingeprägt. Im Idealfall heben sich diese beiden Ströme gegenseitig auf und es verbleibt nur der reine Influenzladungsstrom. In Realität kann ein verbleibendes Übersprechen damit erfolgreich gedämpft werden.

Laue [Lau15] hat zur Generierung der Kompensationsströme Bausteine auf DDS-Basis (Direkte-Digitale-Synthese) verwendet. Die erzeugten Kompensationssignale wurden über einen als Parallelschwingkreis beschalteten Transformator und eine nachfolgende Konversionskapazität schmalbandig auf den Messverstärker eingekoppelt.

Da in der vorliegenden Arbeit nicht mehr ausschließlich monofrequente, sondern auch beliebige Wellenformen mit variabler Frequenz zur Ionenspeicherung eingesetzt werden, ist ein solches Konzept hier nicht anwendbar. Im Laufe dieses Kapitels werden daher neue Kompensationsmöglichkeiten vorgestellt und untersucht.

Generell ist es sinnvoll den Influenzladungsstrom nicht nur auf einer, sondern auf beiden Deckelektroden zu messen. Die Influenzsignale besitzen dabei die gleiche Amplitude, sind aber um  $180^\circ$  zueinander phasenverschoben. Dadurch ist es möglich, eine Differenzbildung durchzuführen, welche

- eine Steigerung der Empfindlichkeit um den Faktor zwei,
- eine vollständige Reduktion der 2. Oberwelle der Influenzsignale<sup>1</sup>,
- sowie eine Gleichtaktunterdrückung des Störstroms

zur Folge hat. Abbildung 5.2 zeigt eine Übersicht über die komplette Verstärker-Messkette. An jeder Deckelektrode wird je ein Messkanal mit dazugehöriger Kompensationsschaltung angeschlossen. Eine Differenzbildung erfolgt direkt am Ausgang der beiden Kanäle mittels Instrumentenverstärker, welcher mit einer Vorverstärkung beaufschlagt werden kann. Der Vorteil einer relativ frühen Differenzbildung ist es, dass ein nachgeschalteter Filterverstärker nur einphasig aufgebaut werden muss, sowie Unterschiede in den Gruppenlaufzeiten der beiden Kanäle vermieden werden können.

---

<sup>1</sup>Die Oberwellen sind ein Resultat der abgebrochenen, sowie hyperbolisch geformten Deckelektroden. Die 3. Oberwelle besitzt nur noch 1% des Signalpegels und kann, mit allen weiteren Komponenten, vernachlässigt werden, siehe [A198].

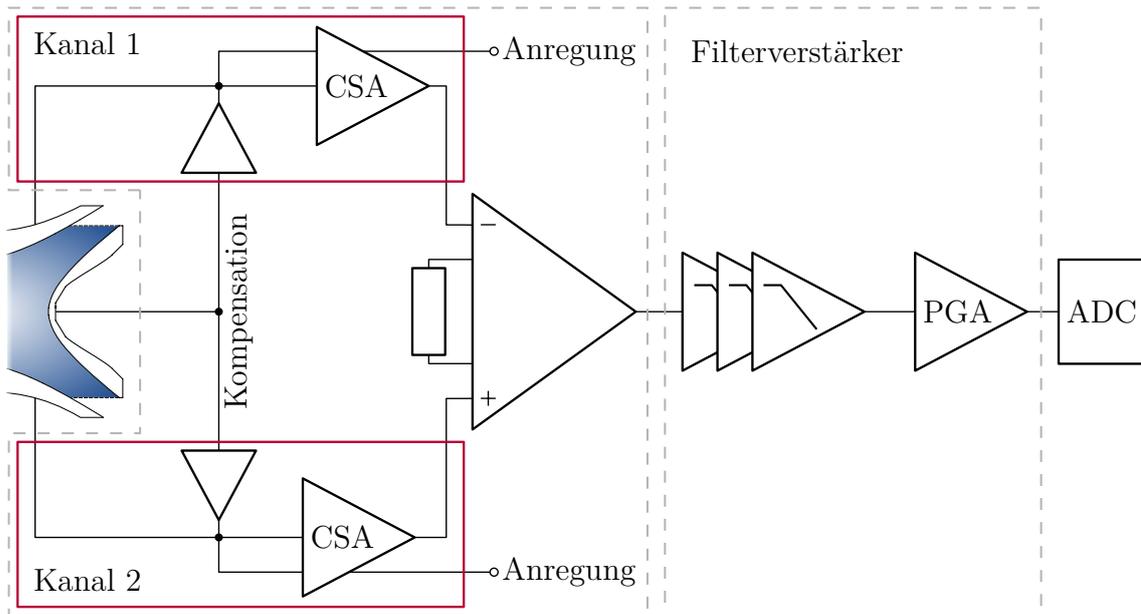


Abbildung 5.2: Messelektronik zur Ionendetektion

Der Filterverstärker selbst sorgt für eine Signalaufbereitung, bevor die Messtransienten mit einem Transientenrekorder, z. B. einem Oszilloskop oder ADC, aufgenommen werden können.

## 5.1 Ladungssensitiver Verstärker

Der ladungssensitive Verstärker (engl. CSA - *charge sensitive amplifier*), von welchem im Folgenden nur ein Kanal betrachtet wird, stellt das Herzstück der zerstörungsfreien Ionendetektion dar. Zum Einsatz kommt ein herkömmlicher Ladungs-Spannungswandler, welcher auf den Arbeiten von Rozic [Roz06] und Laue [Lau15] aufbaut (siehe Abbildung 5.3). Die Verstärkung wird im genutzten Frequenzbereich maßgeblich durch die Rückkoppelkapazität bestimmt:

$$U_a(t) = -\frac{q_{\text{Ion}}(t)}{C_f} = -\frac{1}{C_f} \int i_{\text{Ion}}(t) dt. \quad (5.4)$$

Ausgehend von der Friis-Formel [Fr44] zur Bestimmung der Rauschzahl einer Verstärkerkette, welche gegeben ist durch

$$F_{\text{Gesamt}} = 1 + (F_1 - 1) + \frac{F_2 - 1}{G_1} + \frac{F_3 - 1}{G_1 G_2} + \dots + \frac{F_n - 1}{G_1 \dots G_{n-1}}, \quad (5.5)$$

mit:

$F_n$  = Rauschzahl der n-ten Stufe<sup>2</sup>

$G_n$  = Verstärkung der n-ten Stufe

sollte der CSA eine möglichst große Verstärkung, also eine kleine Rückkoppelkapazität aufweisen. So können die Rauscheinwirkungen von nachfolgenden Filter-/Verstärkerstufen minimiert werden. Da aber das Übersprechen trotz der Zuhilfenahme einer Kompensation niemals vollständig eliminiert werden kann, ist dieser Verstärkung eine obere Grenze gesetzt. Ansonsten kann es zu einer Übersteuerung des CSAs kommen. Neben der Signalwandlung und Vorverstärkung übernimmt der CSA zusätzlich die Aufgabe die entsprechende Deckelektrode dynamisch auf Massepotential zu halten, sowie die Anregungssignale zu übertragen. Zwar wäre letzteres auch über einen Schalter am Eingangsknoten des Verstärkers realisierbar, allerdings würde dies die Rauscheigenschaften verschlechtern (siehe hierzu Kapitel 5.1.1).

Anregungssignale werden am positiven Eingang des Operationsverstärkers eingekoppelt. In der Anregungsphase muss dieser dann als Spannungsfolger arbeiten, wofür der Rückkoppelzweig kurzgeschlossen werden muss. Dies kann aktiv mittels Analogschalter, oder passiv mittels anti-paralleler Dioden erfolgen. Analogschalter besitzen parasitäre Kapazitäten im pF-Bereich, welche die Verstärkung stark beeinflussen können, daher ist es ratsam kapazitätsarme Dioden einzusetzen. Hierdurch wird allerdings die maximale Ausgangsspannung des CSAs im Messbetrieb auf die Flussspannung der Dioden begrenzt.

Am Eingang des CSAs befindet sich ein n-Kanal Sperrschicht-FET, welcher als Sourcefolger beschaltet ist. Hiermit wird eine äußerst rauscharme Eingangsstufe mit großer Eingangsimpedanz realisiert. Darüber hinaus werden Einflüsse der Biasströme des nachfolgenden Operationsverstärkers vermieden. Der Biasstrom des Sperrschicht-FETs selbst, welcher im nA-Bereich liegt, wird über den Rückkoppelwiderstand  $R_f$  geliefert. Betrieben wird der Sperrschicht-FET bei seinem Sättigungsstrom  $I_{DSS}$ , womit sich eine Gate-Source-Spannung von 0 V einstellt. Dies ist wichtig, da wie zuvor erwähnt ein zu großer Offset an den Deckelektroden einen Verlust der Ionenstabilität zur Folge haben kann. Der entsprechende Arbeitspunkt bzw. Sättigungsstrom wird mit Hilfe des Widerstand  $R_S$  eingestellt.

---

<sup>2</sup>Die Rauschzahl bestimmt sich aus dem Quotienten des Signal-Rausch-Verhältnisses am Ein- und Ausgang eines Verstärkers

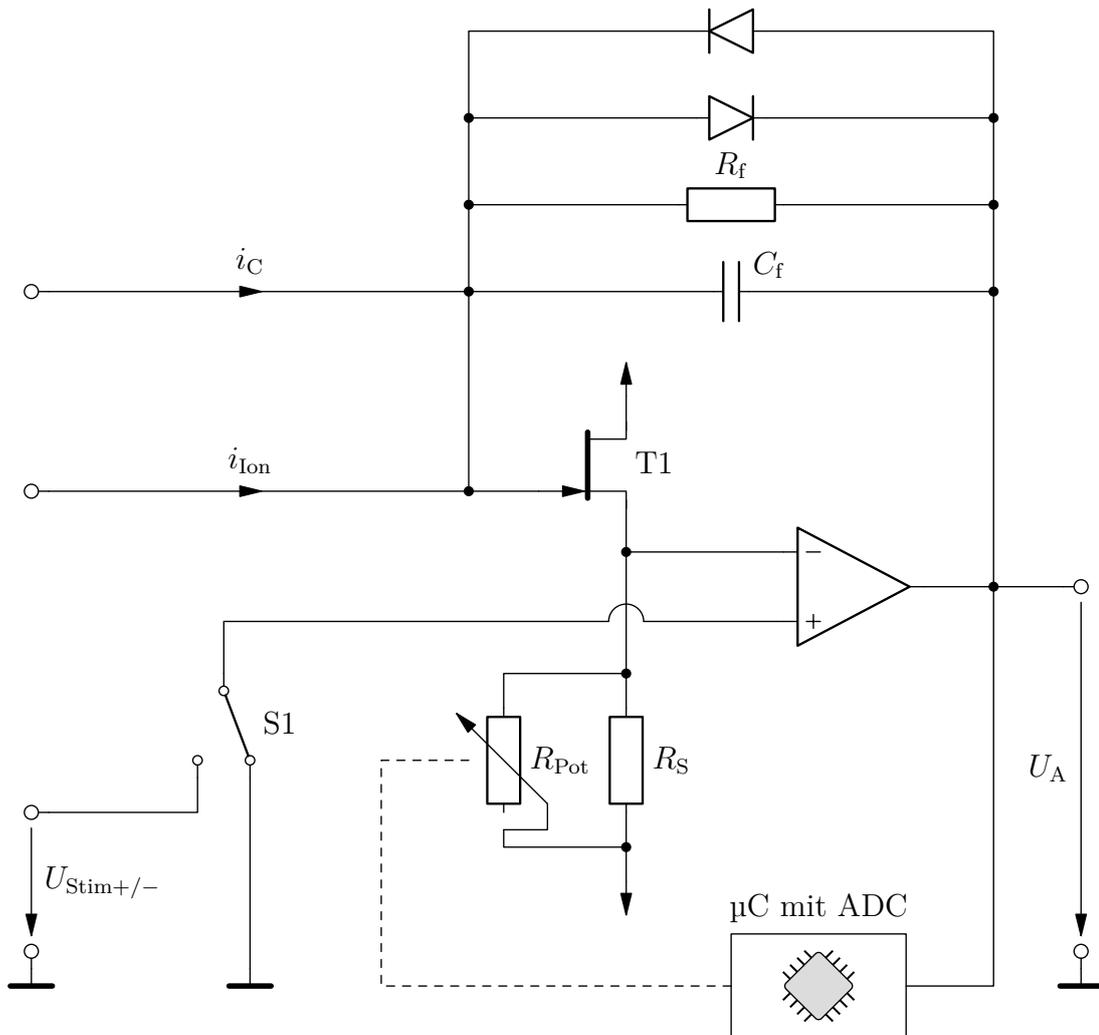


Abbildung 5.3: Ein Kanal des ladungssensitiven Verstärkers

Wie alle Halbleiter zeigen auch Sperrschicht-FETs eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Steuerkennlinie. Als gemessener Wert ergibt sich ein Drift der Gate-Source-Spannung von ca.  $0,3 \text{ mV } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Zusätzlich weisen die verwendeten Sperrschicht-FETs große Produktionsstreuungen auf. So variiert der Sättigungsstrom um bis zu 50 %, was in Gate-Source-Spannungen von einigen hundert mV resultieren kann. Es ist daher notwendig, den Arbeitspunkt aktiv zu regeln.

Die Regelung erfolgt digital mit Hilfe eines kleinen Mikrocontrollers. Der mögliche Offset wird am Ausgang des CSAs gemessen und mit dem Analog-Digital-Wandler des Mikrocontrollers digitalisiert. Zuvor wird auf das Offsetsignal noch die Hälfte der Referenzspannung des ADCs addiert, um eine bidirektionale Offsetmessung zu ermöglichen. Als Stellglied wird ein Digitalpotentiometer verwendet. Um den empfindlichen CSA durch die Offsetregelung nicht zu stören, wird diese nur in den Messpausen ausgeführt. Ansonsten befindet sich der Mikrocontroller im Power-down-Modus. Bei diesem sind alle Taktquellen deaktiviert und der Mikrocontroller kann so im Normalbetrieb als rauschfrei angenommen werden.

### 5.1.1 Rauschbetrachtung

Der CSA stellt die hochempfindliche Eingangsstufe des Systems dar. Bei der Konzeption dazugehöriger Kompensationslösungen muss darauf geachtet werden, dass das Rauschverhalten des Verstärkers selbst nicht negativ beeinflusst wird.

Die gängige Methodik zur Rauschanalyse elektronischer Schaltungen ist es, die realen Bauelemente durch deren ideale Äquivalente mit dazugehörigen Ersatzrauschspannungs- bzw. Stromquellen zu ersetzen. Zur Modellierung von realen Operationsverstärkern wird z. B. ein idealer Operationsverstärker mit einer Ersatzrauschspannungsquelle  $u_{N,OP}$  am positiven Eingang und einer Ersatzrauschstromquelle  $i_{N,OP}$  zwischen den beiden Eingängen verknüpft. Widerstände erhalten eine in Serie geschaltete Ersatzrauschspannungsquelle zur Darstellung des thermischen Rauschens von

$$u_{N,R} = \sqrt{4k_B T R \Delta f}.$$

Abbildung 5.4 zeigt das Rauschersatzschaltbild des CSAs. Die Dioden im Rückkoppelzweig (siehe Abbildung 5.3) sind in diesem Betriebsfall nicht leitend. Somit darf hier einzig das thermische Rauschen des Rückkoppelwiderstands  $R_f$  betrachtet werden. Zunächst sei die mögliche Kompensationsschaltung als rauschfrei angenommen und

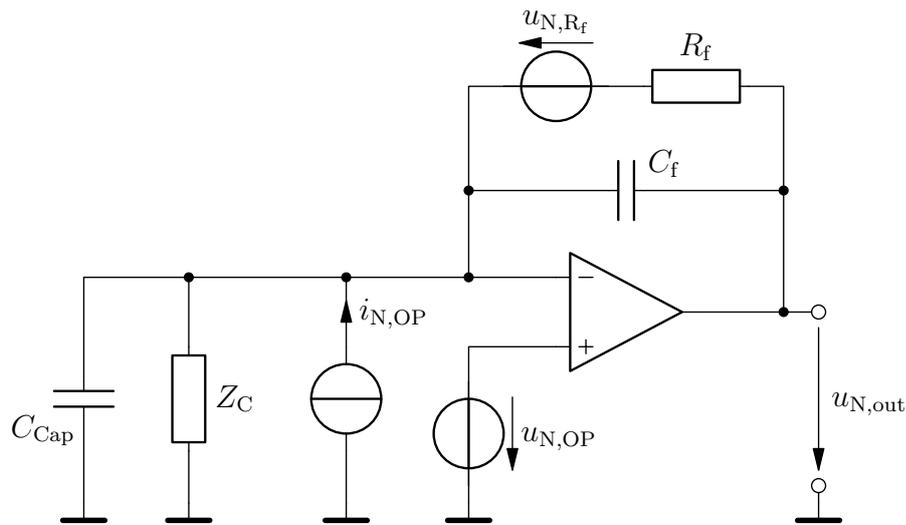


Abbildung 5.4: Ersatzschaltbild des CSAs mit Rauschquellen

nur anhand ihrer Quellimpedanz  $Z_C$  berücksichtigt. Insgesamt resultiert aus den in Abbildung 5.4 gezeigten Rauschquellen eine Rauschspannungsdichte am Ausgang des CSAs von

$$u_{N,out}(s) = \sqrt{i_{N,OP}^2 \left| \frac{R_f}{R_f C_f s + 1} \right|^2 + u_{N,OP}^2 \left| \frac{R_f(1 + Z_C C_{Cap} s)}{(R_f C_f s + 1) Z_C} \right|^2 \dots} \quad (5.6)$$

$$\dots + u_{N,R_f}^2 \left| \frac{1}{R_f C_f s + 1} \right|^2,$$

mit  $s = j2\pi f$ .

Der Einfluss der Rauschstromquelle kann durch den Einsatz des Sperrschicht-FETs drastisch reduziert werden. Dessen Eingangsrauschstromdichte ist abhängig vom Sperrstrom des Gate-Kanals

$$i_{N,G} = \sqrt{2e I_{GSS} \Delta f}. \quad (5.7)$$

Für die eingesetzten Sperrschicht-FETs liegt dieser typischerweise in einem Bereich von 1 nA [NXP1]. Damit ergibt sich eine Rauschstromdichte von wenigen fA/ $\sqrt{\text{Hz}}$ , welche um Größenordnungen unterhalb der Rauschstromdichte des gewählten Operationsverstärkers liegt.

Der hochohmige Widerstand  $R_f$  und die Integrationskapazität  $C_f$  im Rückkopplungspfad bilden zusammen einen Hochpass, welcher dafür sorgt, dass die Einflüsse des thermischen Rauschens  $u_{N,R_f}$  sowie des Stromrauschens  $i_{N,OP}$  im Messfrequenzbe-

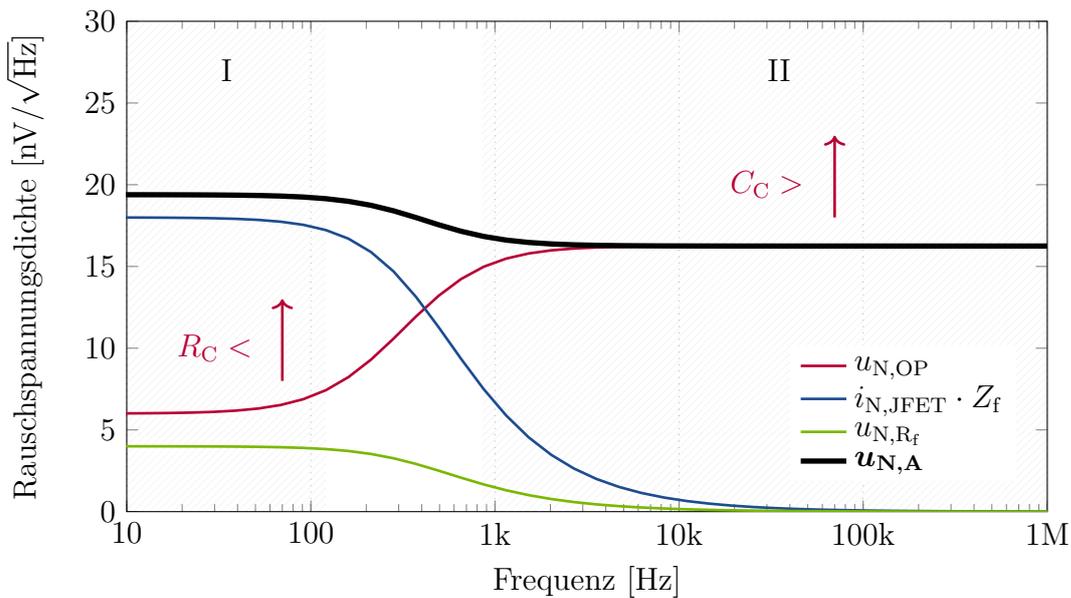


Abbildung 5.5: Rauschspannungsdichte

reich oberhalb von 10 kHz kaum eine Rolle spielen (vorausgesetzt die entsprechenden Rauschspannungs- und Stromdichten sind im Verhältnis klein, z. B. durch Einsatz des Sperrschicht-FET).

Der Frequenzgang der Rauschspannungsdichten aus Gleichung 5.6 ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Unter der Annahme, dass die Quellimpedanz  $Z_C$  der Kompensation einen ohmschen  $R_C$  sowie einen kapazitiven  $C_C$  Anteil aufweist, zeigt sich, dass im unteren Frequenzbereich I die Verstärkung der Eingangsrauschspannung des Operationsverstärkers  $u_{N,OP}$  maßgeblich durch das Verhältnis von  $R_f$  zu  $R_C$  bestimmt wird. Im oberen Frequenzbereich II ist der Faktor

$$1 + \frac{C_C + C_{Cap}}{C_f}$$

maßgeblich. Im Sinne eines niedrigen Rauschpegels am Ausgang des CSAs, ergeben sich für die Rauschbetrachtung folgende Schlussfolgerungen:

- Die Quellimpedanz der Kompensation sollte sehr hochohmig oder kapazitätsarm sein.
- Die Kapazität der Ionenfalle sowie der Verkabelung und des PCB-Layouts sollte möglichst gering gehalten werden.

## 5.2 Intrinsische Kompensation

Bei Betrachtung der Störsignalamplituden, welche durch das Speicherfeld hervorgerufen werden, wird klar, dass die Kompensation ein Kernelement zur zerstörungsfreien Ionendetektion mit der verwendeten Ionen-Falle darstellt. Durch die große Diskrepanz zwischen dem eigentlichen Influenzladungsstrom und dem Störstrom durch die Speicherfeldspannung, muss am Eingang des CSAs ein Kompensationsstrom eingepreßt werden, damit die Empfindlichkeit des Systems erhalten bleibt. Bisherige Ansätze (siehe z. B. Gençol [Gen05]) basieren ausschließlich auf schmalbandigen Lösungen.

Allgemein ist die bisher verwendete Methodik aber auch auf breitbandige Kompensationslösungen übertragbar. Diese besteht darin, ein zur Speicherfeldspannung invertiertes und in seiner Amplitude skaliertes Signal mit gleicher Taktbasis zu erzeugen und kapazitiv auf den Eingang des CSAs einzukoppeln. Ein gesteuerter Betrieb ist hierbei nicht ausreichend, da beide Quellen sehr unterschiedlich stark belastet werden und auch in ihrer Phase zueinander driften können. Infolgedessen muss das verbleibende Übersprechsignal am Ausgang des CSAs ständig überwacht und das entsprechende Kompensationssignal nachgeführt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine breitbandige, intrinsische Kompensationslösung entwickelt, d. h. das Kompensationssignal wird direkt aus der an der Ringelektrode anliegenden Spannung generiert. Somit entfällt der Bedarf einer regelmäßigen Nachführung, wie sie bei bisherigen Arbeiten notwendig war. Zwei geeignete Ansätze sollen hierzu im Folgenden betrachtet und verglichen werden.

### 5.2.1 Transkonduktanzverstärker

Da es sich bei dem Störsignal am Eingang des CSAs um einen Störstrom handelt, liegt es zunächst nahe, diesen mit einer Stromquelle zu kompensieren. Dazu muss der Störstrom gemessen und invertiert werden. Da es sich bei der Koppelkapazität um eine parasitäre Kapazität handelt, ist eine direkte Strommessung nicht möglich. Als Ansatzpunkt kann aber der Strom durch die Ringelektrodenkapazität dienen, welcher z. B. in der Zuleitung zur Ionenfalle gemessen werden kann. Problematisch ist, dass dieser in seiner Amplitude um Faktoren zu groß ist und entsprechend heruntergeteilt werden müsste.

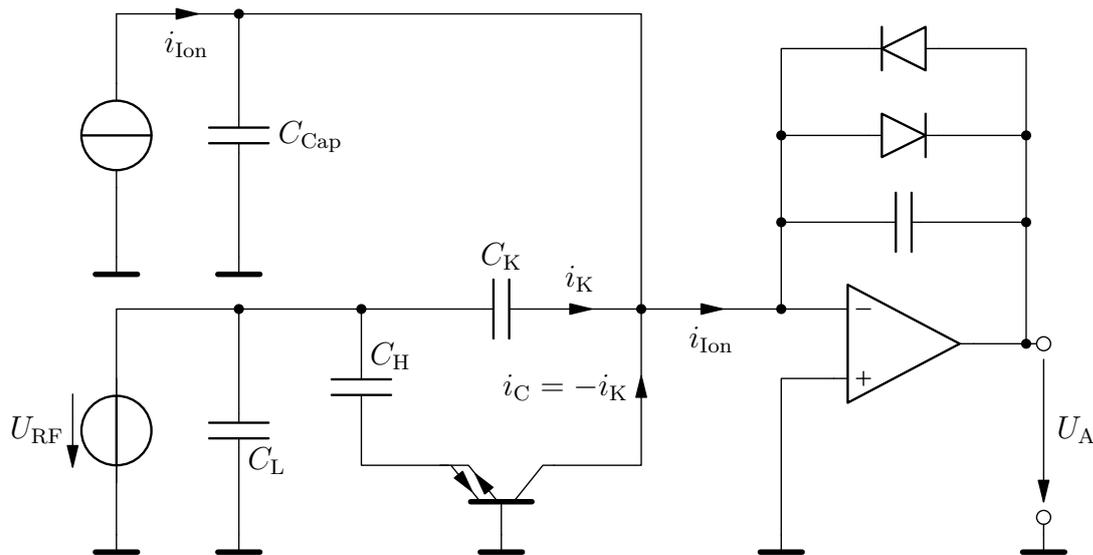


Abbildung 5.6: Kompensationsschaltung unter Verwendung eines Transkonduktanzverstärkers,  $C_{Cap}$ ,  $C_L$  und  $C_K$  sind parasitäre Kapazitäten der Ionenfalle

Es ist daher sinnvoll, einen Hilfskondensator  $C_H$  einzuführen, welcher über eine zur Koppelkapazität vergleichbare Kapazität verfügt. Als Folge dessen muss der durch ihn fließende Strom nur noch invertiert werden, um das gewünschte Kompensationssignal zu generieren. Erreicht werden kann dies z. B. mit einem Transkonduktanzverstärker. Im Gegensatz zu normalen Operationsverstärkern übersetzen diese eine differenzielle Eingangsspannung in einen proportionalen Ausgangsstrom.

Transkonduktanzverstärker teilen einige ihrer Eigenschaften mit denen herkömmlicher Bipolartransistoren, wie z. B. den großen Ausgangswiderstand. Anders als Bipolartransistoren besitzt der Ausgangsstrom (Kollektorstrom) ein zum Eingangsstrom (Emitterstrom) invertiertes Vorzeichen. Beide Ströme sind zudem in gleichem Maße bidirektional und die Basis-Emitterspannung des Verstärkers ist gleich Null. Aus diesem Grund sind Transkonduktanzverstärker auch als „ideale Transistoren“ bekannt [TiSh08].

Abbildung 5.6 zeigt die entsprechende Beschaltung der Kompensationslösung mit den Zellkapazitäten und dem vereinfachten Ladungsverstärker. Der Transkonduktanzverstärker befindet sich in Basisschaltung, ist also mit seinem äquivalentem Emitteranschluss mit der Hilfskapazität verbunden. Die Basis liegt auf Massepotential. Die Stromverstärkung beträgt, auch aus den zuvor genannten Gründen, -1. Somit ist das gewünschte Ziel eines phasengedrehten Stroms erreicht.

Für einen genauen Abgleich der beiden Ströme kann der Hilfskondensator variabel ausgeführt werden. Als Alternative kann absichtlich ein zur Koppelkapazität größerer Wert verwendet werden. Über einen Stromteiler am Eingang des Transkonduktanzverstärkers kann die Amplitude des Kompensationsstromes angepasst werden, z. B. mit einem Digitalpotentiometer.

### 5.2.2 Kapazitive Einkopplung

Wie bereits erwähnt, besteht eine weitere Kompensationslösung in einer kapazitiv gekoppelten Stromeinprägung, wie sie bei bestehenden Systemen eingesetzt wird, z. B. [Lau15]. Hierbei wird eine zum Speicherfeldsignal invertierte Spannung  $U_C$  an einem Kompensationskondensator  $C_{\text{Comp}}$  angelegt, welcher mit dem Eingangsknoten des CSAs verbunden ist. Der resultierende Strom kann allgemein mit

$$I_C(t) = C_C \cdot \frac{dU_C(t)}{dt} \quad (5.8)$$

bestimmt werden. Der Störstrom selbst ist durch

$$I_K(t) = C_K \cdot \frac{dU_{\text{RF}}(t)}{dt} \quad (5.9)$$

gegeben. Damit sich die beiden Ströme gegenseitig aufheben, muss für den Fall gleich großer Kapazitäten zunächst

$$U_C(t) = -U_{\text{RF}}(t) \quad (5.10)$$

gelten. Eine zum Speicherfeldsignal invertierte Spannung gleicher Amplitude zu erzeugen ist dabei aus zuvor genannten Gründen nicht zweckdienlich. Besser ist es, einen Kompensationskondensator zu wählen, welcher einem Vielfachen der Koppelkapazität entspricht. Damit sinkt nach Gleichungen 5.8 und 5.9 die benötigte Amplitude im gleichem Maße<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup>Da die Kompensationskapazität direkten Einfluss auf das Rauschen des CSAs hat, muss hier ein Kompromiss zwischen der technisch realisierbaren Amplitude und dem Kapazitätswert gefunden werden.

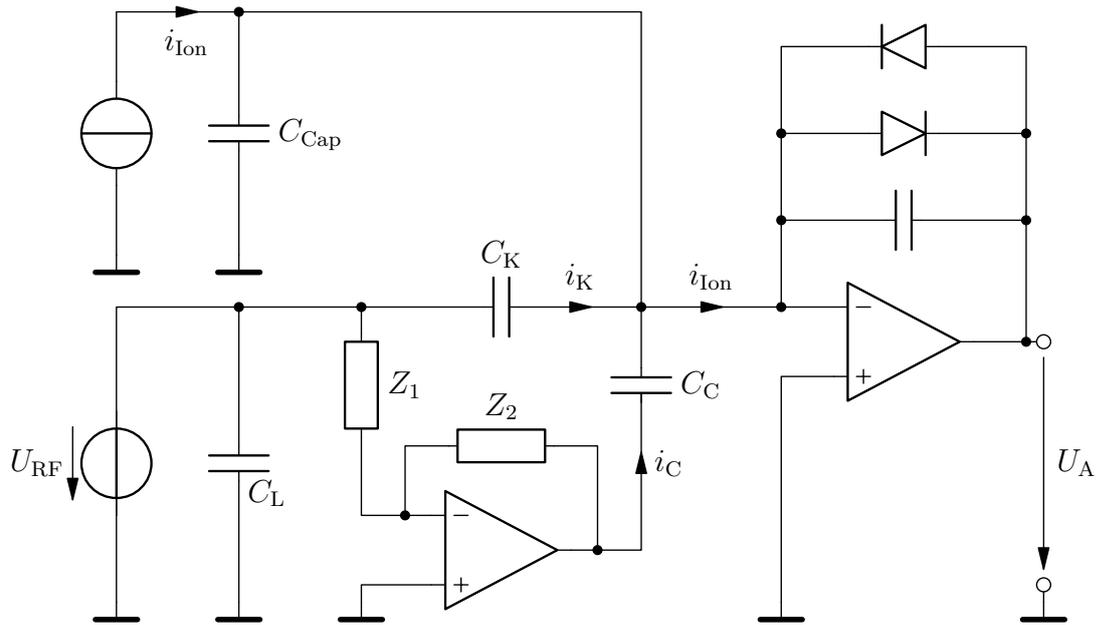


Abbildung 5.7: Kompensationsschaltung mit invertierendem Verstärker,  $C_{Cap}$ ,  $C_L$  und  $C_K$  sind parasitäre Kapazitäten der Ionenfalle

Eine derartige Spannung kann aktiv aus dem Speicherfeldsignal selbst erzeugt werden, z. B. mit einem invertierenden Verstärker (siehe Abbildung 5.7). Die Ausgangsspannung des entsprechenden Verstärkers lässt sich dabei allgemein mit

$$U_C(t) = -U_{RF}(t) \cdot \frac{Z_2}{Z_1} \quad (5.11)$$

bestimmen. Die beiden Impedanzen  $Z_1$  und  $Z_2$  können rein ohmsch oder kapazitiv ausgeführt werden, wobei die Speicherfeldspannung auf die Größenordnung der Operationsverstärker-Betriebsspannung heruntergeteilt werden muss ( $Z_1 \gg Z_2$ ). Für den ohmschen Fall müssen für  $R_1$  Werte im  $M\Omega$ -Bereich gewählt werden, da sonst bei größeren Speicherfeldamplituden erhebliche Verlustleistungen anfallen können.

Der Einsatz von hochohmigen Widerständen kann wiederum zu Problemen bei der Stabilität des Verstärkers führen, insbesondere bei kapazitiven Lasten. Der Rückkoppelwiderstand und etwaige Streukapazitäten (u.a. die Eingangskapazität des verwendeten OPs) am invertierenden Eingang des Verstärkers, bilden einen Tiefpass, welcher im Übertragungsverhalten einen zusätzlichen Phasenversatz von  $-90^\circ$  einbringt und damit die Phasenreserve auf ein kritisches Maß reduzieren kann. Mögliche Stabilitätsprobleme können allerdings mit Hilfe eines zum Rückkoppelwiderstand parallel geschalteten Kondensator  $C_{Stab}$  (engl. *lead compensation*) behoben werden.

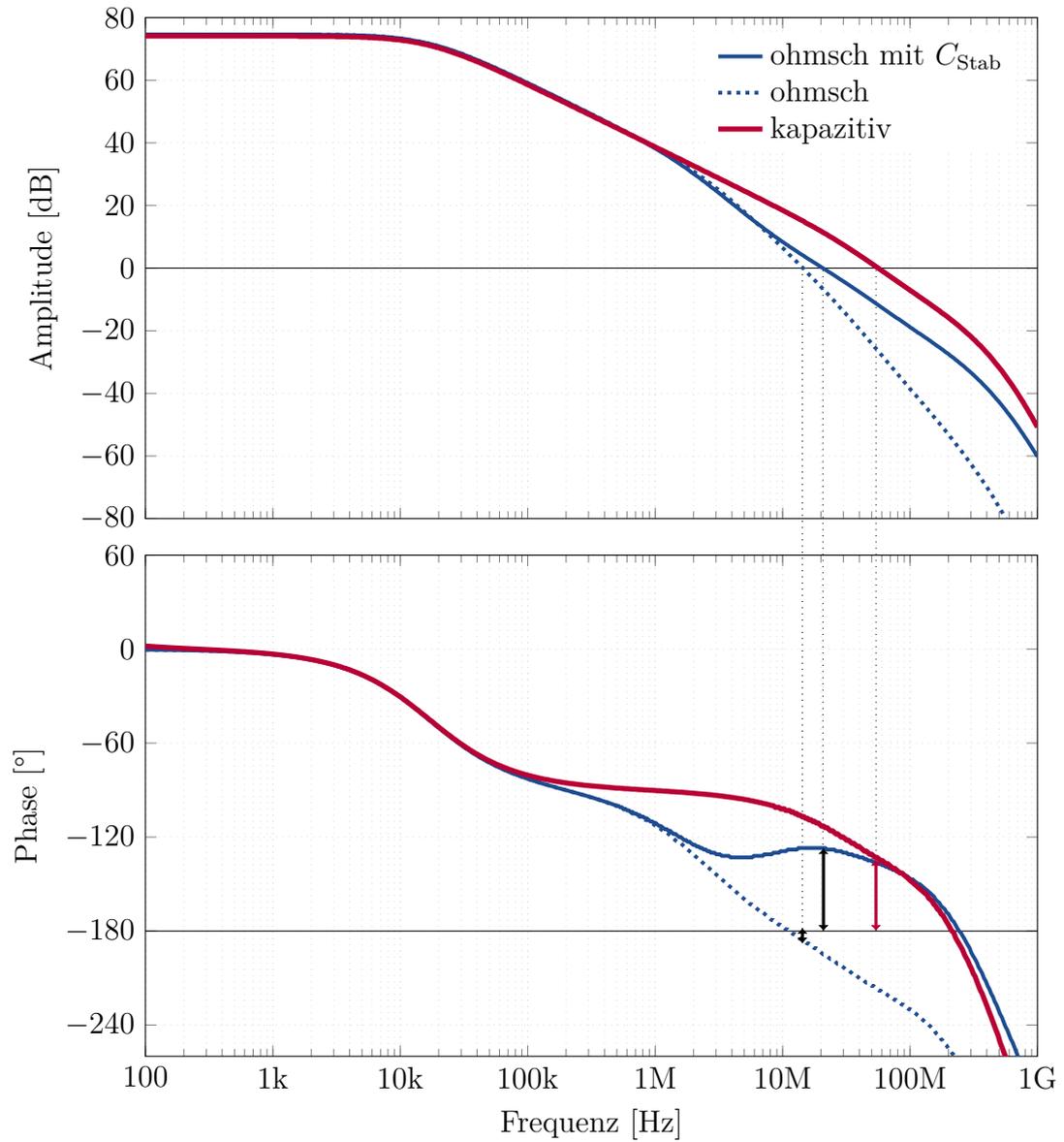


Abbildung 5.8: Bode-Diagramm

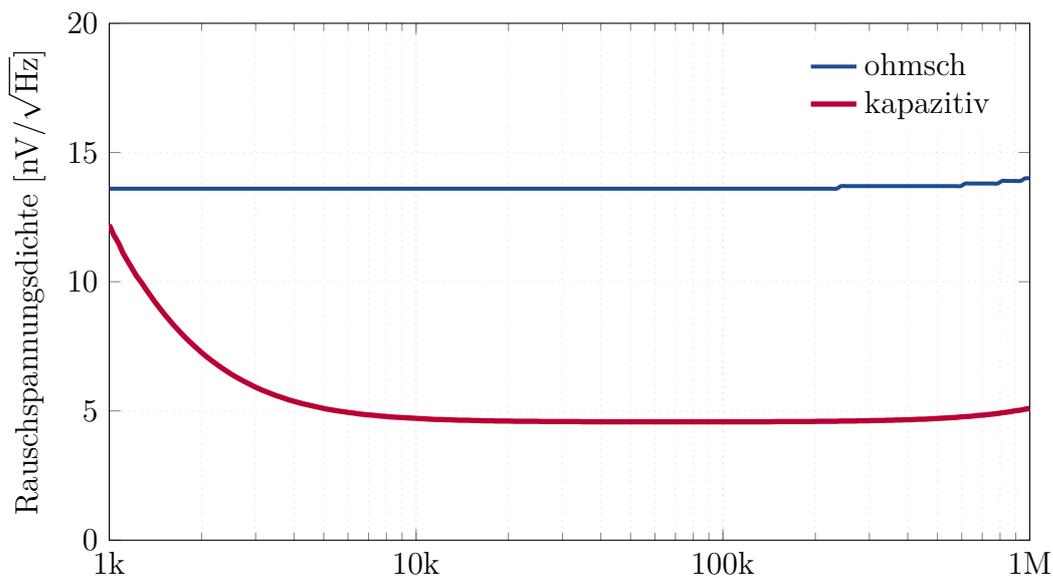


Abbildung 5.9: Simulierte Rauschspannungsdichte

Bei einer rein kapazitiven Lösung bestehen derartige Probleme im weitesten Sinne nicht. Da der Störstrom keinen Gleichanteil aufweisen kann, spielt es zudem keine Rolle, dass eine kapazitive Lösung im DC-Bereich eine Verstärkung von Null besitzt. Abbildung 5.8 zeigt das entsprechende Bode-Diagramm der verschiedenen Konfigurationen. Hierbei ist zu beachten, dass das Bode-Diagramm keine Aussage zur Anstiegszeit (engl. *slew rate*) des Verstärkers liefert. Diese ist bei der ohmschen Lösung mit Rückkoppelkondensator deutlich geringer als im kapazitiven Fall. Ebenso ist das erreichbare Rauschverhalten deutlich besser (siehe Abbildung 5.9). Hierbei ist es hilfreich, dass die Eingangskapazität  $C_1$  klein sein sollte (vgl.  $Z_1 \gg Z_2$ ) und somit das verstärkereigene Spannungsrauschen gedämpft wird (siehe Abschnitt 5.1.1). Im kapazitiven Fall wird im Rückkoppelzweig ein parallel geschalteter, hochohmiger Widerstand benötigt, welcher den Biasstrom des Operationsverstärkers liefert. Analog zu den Betrachtungen des Rauschverhaltens des CSAs liefert dessen thermisches Rauschen im verwendeten Frequenzbereich keinen Beitrag zum Gesamtrauschen.

### 5.2.3 Abgleich der Kompensation

Aufgrund von Bauteiltoleranzen und je nach Aufbau der Ionenresonanzfalle unterschiedlicher Koppelkapazitäten, muss die Dämpfung der Kompensationsschaltung einstellbar sein. Da am Eingang der Kompensationsschaltungen Spannungen oberhalb

der Berührspannung anliegen können, muss das entsprechende Gehäuse im Betrieb geschlossen sein<sup>4</sup>. Daher muss ein Abgleich des Kompensationsstromes automatisiert erfolgen. Weil beide Kompensationslösungen über eine Eingangskapazität verfügen bzw. verfügen sollten, bietet es sich an diese einstellbar zu realisieren. Hierzu existieren im Vergleich zur variablen Kapazität des Sinusoszillators vergleichbare Ansätze. Da die Kompensation möglichst rauscharm sein sollte, ist in diesem Fall allerdings eine mechanische Lösung am geeignetsten, weil diese praktisch rauschfrei ist. Die Kapazität ist dabei allgemein gegeben durch

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}. \quad (5.12)$$

Um eine linear veränderliche Kapazität zu erhalten, sollte entweder das Dielektrikum  $\epsilon_r$  oder die Fläche des Kondensators  $A$  veränderlich sein. Beide Lösungen sind denkbar. Da beide vorgestellten Kompensationslösungen mit einer Verstärkung von kleiner bzw. gleich eins arbeiten, sollte der Kondensator eine größere Kapazität aufweisen als die Koppelkapazität selbst, also wenige pF betragen.

Abbildung 5.10 zeigt eine Möglichkeit zur Realisierung eines entsprechenden mechanisch einstellbaren Kondensators. Dieser besteht aus zwei durch einlagig verkupferte Platinen realisierten Kondensatorplatten. Die obere Kondensatorplatte ist in einer Führungsschiene eingebaut und mit einem Schrittmotor verbunden. Damit kann sie über die zweite Kondensatorplatte geschoben werden. Der Motor wird von einem Treiber angesteuert, welcher über eine minimale Schrittweite (Microstepping) von 1/32-Vollschritt verfügt. Somit ist eine nahezu stufenlose Verstellung möglich. Das Platinenmaterial, typischerweise FR4, besitzt ein  $\epsilon_r$  von 3 bis 4,5, womit sich die benötigte Fläche zum Erreichen der gewünschten maximalen Kapazität im gleichen Maße verringert.

Wie auch die Offsetkalibrierung des CSAs ist auch der Abgleich der Kompensation samt Treiber nicht während der Messung aktiv. Dadurch können Störeinkopplungen ausgeschlossen werden. Im Normalfall sollte der Abgleich darüber hinaus nur einmalig notwendig sein.

---

<sup>4</sup>Die Kompensationsschaltung ist Teil des ladungsempfindlichen Verstärkers.

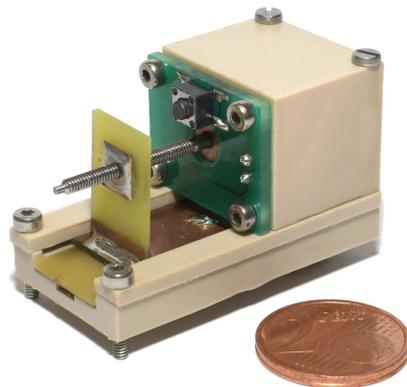


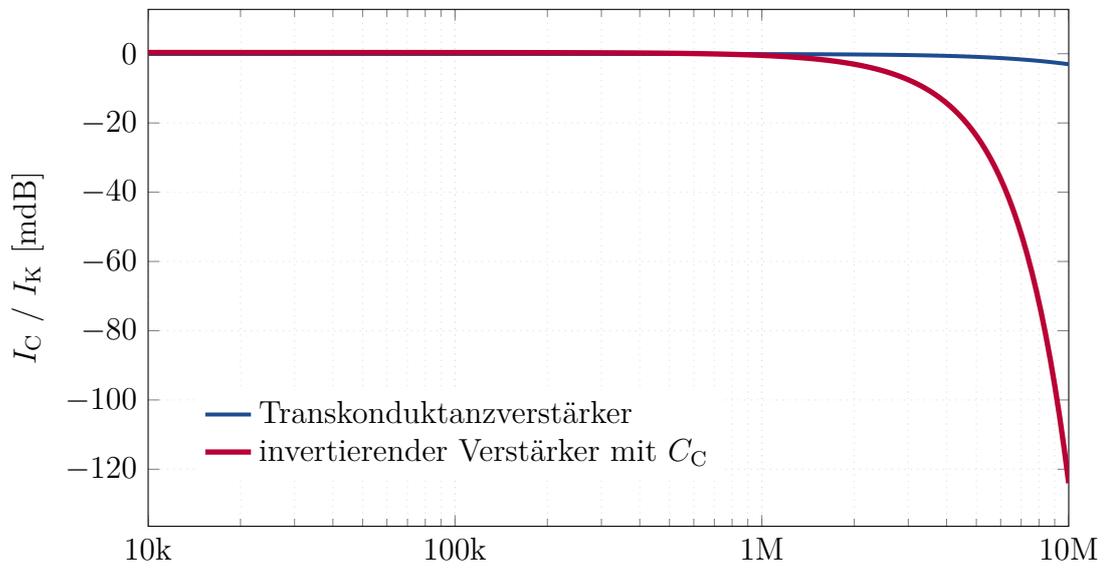
Abbildung 5.10: Abgleichkondensator

### 5.2.4 Vergleich der Kompensationskonzepte

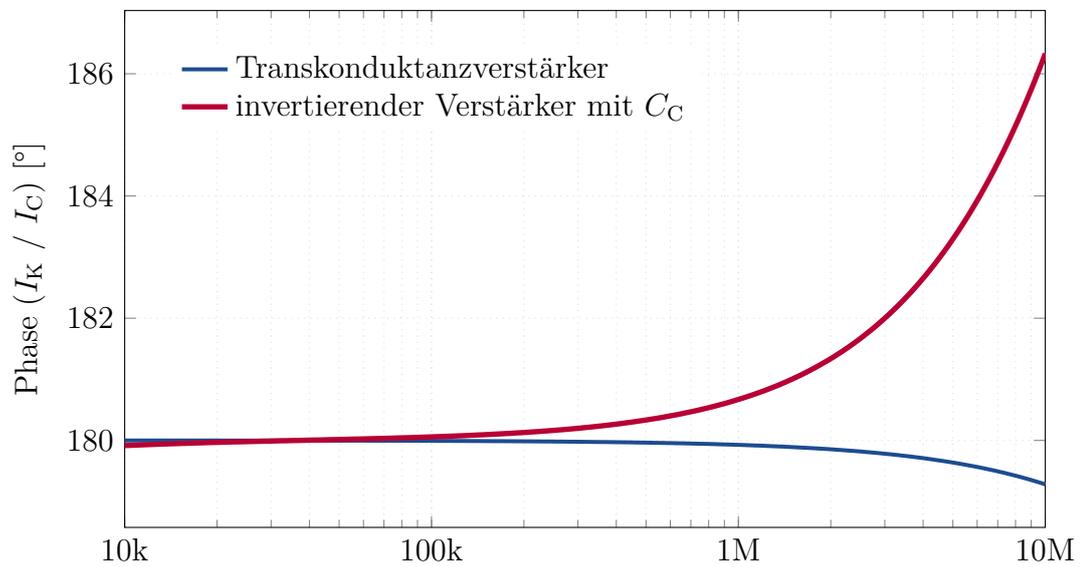
Zum Vergleich der beiden Kompensationskonzepte wurde eine Simulation der Übertragungsfunktion des Quotienten aus Kompensations- und Störstrom, sowie eine Rauschanalyse am Ausgang des CSAs mit angekoppelter Kompensationsschaltung durchgeführt.

Hinsichtlich der Bandbreite und Phasenlage zeigen sich bei der Lösung unter Verwendung des Transkonduktanzverstärkers deutliche Vorteile (siehe Abbildung 5.10 a) und b)). Idealerweise sollte das Verhältnis von  $I_C$  zu  $I_K$  1 bzw. 0 dB betragen. Die Phasenlage der zweiten Kompensationslösung weicht wesentlich früher vom Idealfall von  $180^\circ$  ab, wodurch höhere Frequenzkomponenten des Störsignals unter Umständen nicht mehr ausreichend gedämpft werden. Betrachtet man allerdings die Rauschspannungsdichte am Ausgang des ladungssensitiven Verstärkers, Abbildung 5.11, fällt auf, dass diese für die erste Kompensationslösung um Größenordnungen über der des zweiten Konzeptes liegt. Dies ist darin begründet, dass der Ausgangswiderstand des Transkonduktanzverstärkers lediglich ca.  $50\text{ k}\Omega$  beträgt und damit die Anforderung aus Abschnitt 5.1.1 nicht erfüllt. Der Rückkoppelwiderstand  $R_f$  ist im Vergleich typischerweise einige  $\text{M}\Omega$  groß. Damit würde das Spannungsrauschen des CSAs um den Faktor  $1 + R_f/R_C \gg 1000$  verstärkt.

Für die vorliegende Anwendung verbleibt damit nur die zweite Kompensationslösung. Da hier die Bandbreite auf wenige MHz begrenzt ist, muss für rechteckförmige Speicherfeldsignale auf die vorgestellte Begrenzung der Flankensteilheit zurückgegriffen werden.



(a)



(b)

Abbildung 5.10: Frequenz- a) und Phasengang b) der beiden Kompensationslösungen, simuliert

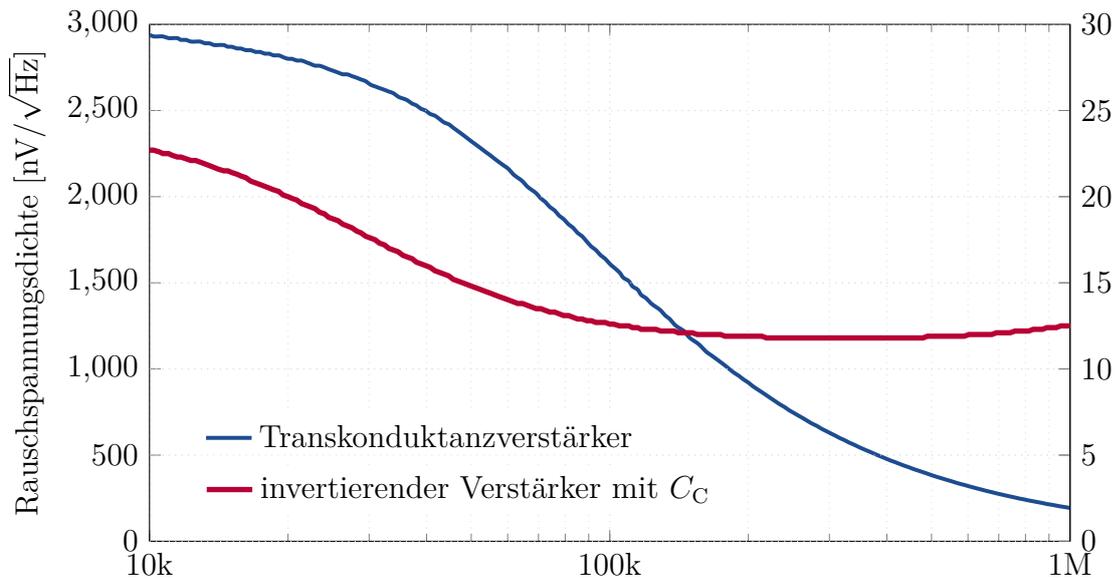


Abbildung 5.11: Rauschen am Ausgang des CSAs im Betrieb mit den beiden Kompensationslösungen. Für die rote Kurve gilt die rechte y-Achsenkalierung, simuliert

### 5.3 Filterverstärker

Der CSA reicht alleine nicht aus, um die Ionensignale hinreichend zu verstärken. Bei einer Ionenwolke von beispielsweise 200.000 Ionen und einer Rückkoppelkapazität von 20 pF ergibt sich nach Gleichung 5.4 eine Ausgangsamplitude von 1,6 mV. Trotz der Gleichtaktunterdrückung durch die Differenzbildung der Signale auf beiden Deckelektroden und einer vorhandener Kompensationsschaltung kann das verbleibende Übersprechen durch die Speicherfeldspannung im ungünstigsten Fall bis zu 500 mV betragen. Bei einem angenommenen Eingangsspannungsbereich eines nachgeschalteten Transientenrekorders von 3,5 V darf das Ausgangssignal des CSA also maximal mit  $G = 17$  dB verstärkt werden, was mit

$$\text{RES}_{\text{eff}} = \frac{G \cdot \hat{U}_a \cdot 2^N}{U_{\text{ADC,max}}}, \quad (5.13)$$

bei einem 16-Bit ADC z. B. eine effektive Auflösung von 8-Bit ergibt. Diese kann sich bei kleineren Ionenkonzentrationen noch weiter reduzieren. Es ist also ersichtlich, dass eine rein digitale Filterung/Signalaufbereitung durch den großen Pegelunterschied zwischen Messgröße und Störsignal nicht anwendbar ist.

Es bedarf deswegen einer zusätzlichen, analogen Filter-/Verstärkereinheit. Die maximal zu erwartende Ionenresonanzfrequenz ist physikalisch auf die Hälfte der Speicherfeldfrequenz begrenzt, womit die Anforderungen an die Schärfe des Filters moderat ausfallen. Da in dieser Arbeit variable Speicherfeldfrequenzen eingesetzt werden, muss die Grenzfrequenz des Filters durchstimmbar sein.

Es existieren verschiedene Ansätze zur Realisierung eines solchen Filterverstärkers. Da diskrete Grenzfrequenzen genügen würden, wäre eine Kombination aus passiven Filtern und Verstärkern denkbar, wobei die Variabilität über eine Vielzahl von über Multiplexer selektierbare, passive Filterstufen erreicht werden könnte. Dies wäre allerdings mit großem Aufwand verbunden.

Eine einfache und effektive Lösung kann in der Verwendung eines aktiven Filters gefunden werden, zum Beispiel einer Sallen-Key-Struktur [Ser15] (siehe Abbildung 5.12). Ein solches Filter erreicht in nur einer Stufe die 2. Ordnung, ohne dass Induktivitäten benötigt werden. Zudem besteht simultan die Möglichkeit Eingangssignale neben der Filterung zu verstärken. Im vorliegenden Fall wird die Verstärkung, genau wie bei einem nicht-invertierenden Verstärker mit den Widerständen  $R_3$  und  $R_4$  eingestellt. Die Übertragungsfunktion ist nach [Ser15] allgemein gegeben mit

$$H(f) = \frac{1 + \frac{R_4}{R_3}}{(j2\pi f)^2 (R_1 R_2 C_1 C_2) + j2\pi f (R_1 C_1 + R_2 C_1 + R_1 C_2 \left(-\frac{R_4}{R_3}\right)) + 1}. \quad (5.14)$$

Für den Fall, dass  $R_1 = R_2 = R$  gilt, lassen sich die Grenzfrequenz sowie Güte des Filters wie folgt definieren:

$$f_c = \frac{1}{2\pi\sqrt{R^2 C_1 C_2}} \quad (5.15)$$

$$Q = \frac{\sqrt{C_1 C_2}}{2C_1 + C_2(1 - K)} \quad (5.16)$$

$$\text{mit } K = 1 + \frac{R_4}{R_3}$$

Es ist ersichtlich, dass sich so mit dem gewählten Widerstand  $R$  die Grenzfrequenz unabhängig von der Güte einstellen lässt. Der Widerstand selbst lässt sich mit Hilfe von digitalen Potentiometern realisieren (siehe Abbildung 5.12). Digitale Potentiometer

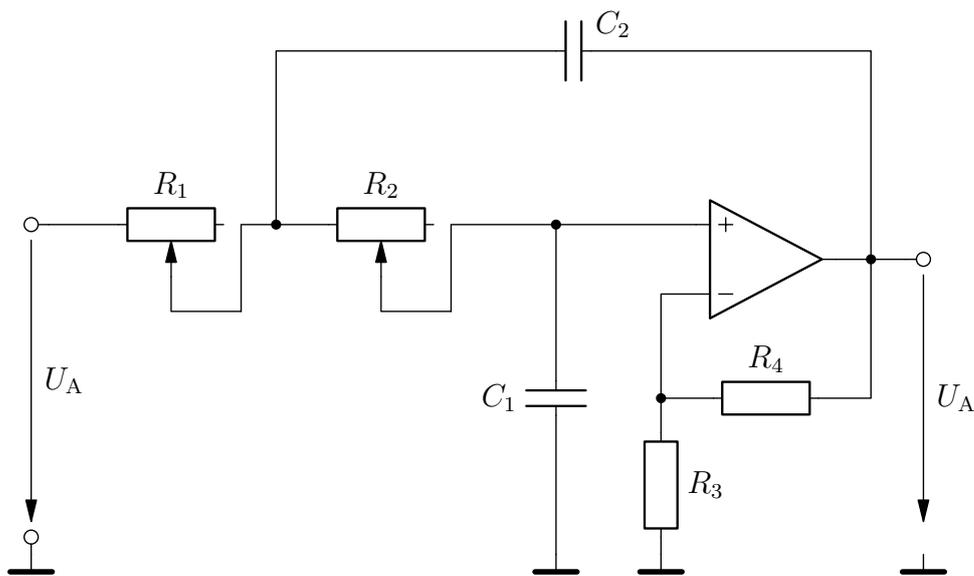


Abbildung 5.12: Sallen-Key Filter mit Potentiometern

weisen baubedingt parasitäre Kapazitäten  $C^*$  an den Anschlüssen auf. Diese liegen meistens im niedrigen, zweistelligen Picofaradbereich. Um deren Auswirkungen auf das Filter zu minimieren, sollten für  $C_1$  und  $C_2$  große und für die Potentiometer kleine Werte gewählt werden. Typische, am Markt erhältliche, minimale Potentiometerwerte liegen bei  $10\text{ k}\Omega$ , sodass die Potentiometer nur zu einem kleinen Teil ausgenutzt werden können. Daher ist die Anzahl an für die Anwendung sinnvoll einstellbaren Grenzfrequenzen limitiert. Ein Großteil liegt unterhalb von  $100\text{ kHz}$ , da aber keine feinen Abstufungen nötig sind, stellt dies kein Problem dar.

Um insgesamt eine Steilheit von  $60\text{ dB/Oktave}$  zu erreichen, können fünf Sallen-Key Stufen hintereinander geschaltet werden. Damit wird das maximal zu erwartendes Übersprechen von  $500\text{ mV}$  auf  $0,5\text{ mV}$  reduziert. Für die Verstärkung wurde ein Wert von  $40\text{ dB}$  gewählt. Ausgehend von der Friis-Formel sollte ein Großteil der Verstärkung auf die ersten bzw. die höchste Güte auf die letzten Stufen verteilt werden. Generell ist die Verstärkung pro Stufe aber begrenzt. Für den Fall, dass die beiden Filterkondensatoren  $C_1$  und  $C_2$  gleich groß sind, sollte sie einen Wert von

$$K = 3 - \frac{1}{Q} \quad (5.17)$$

aus Stabilitätsgründen nicht überschreiten.

Da die Verstärkung der jeweiligen Filterstufen die Güte beeinflussen kann (siehe Gleichung 5.16), sollte diese einen festen Wert besitzen. Damit die Auflösung des

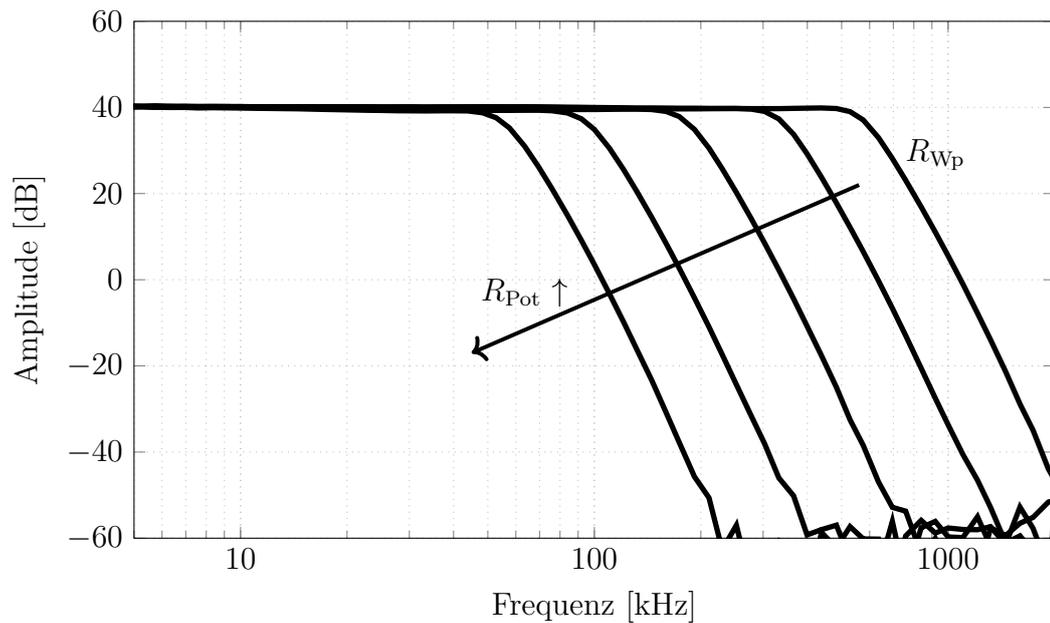


Abbildung 5.13: Gemessener Frequenzgang des Filterverstärkers

nachgeschalteten Transientenrekorders trotzdem bestmöglich ausgenutzt wird, wurde der Filterverstärker am Ausgang um einen einstellbaren Operationsverstärker (engl. VGA - *variable gain amplifier*) erweitert. Solche Operationsverstärker besitzen interne, lasergetrimmte Widerstandskombinationen, welche über Halbleiterschalter miteinander verschaltet werden und damit verschiedene Verstärkungswerte erreichen. Insgesamt kann die Gesamtverstärkung so auf bis zu 60 dB erhöht werden, womit auch die Nachweisgrenze für kleinere Ionenmengen erreicht wird.

### Frequenzgang

Abbildung 5.13 zeigt den Frequenzgang des realisierten variablen Filterverstärkers. Der konfigurierbare Operationsverstärker wurde hierbei auf eine Verstärkung von eins eingestellt. Mit einem digitalen 10 k $\Omega$ -Potentiometer sind untere Grenzfrequenzen von wenigen zweistelligen kHz möglich. Der kleinste einstellbare Widerstand  $R_{Pot}$  ist durch den Kontaktwiderstand des Potentiometers  $R_{WP}$  begrenzt. Im vorliegenden Fall können aber noch obere Grenzfrequenzen von knapp unter einem MHz realisiert werden. Eine Problem bei der Verwendung von digitalen Potentiometern besteht in großen Fertigungstoleranzen des Längswiderstandes von typischerweise 15 % bis 30 %. Im Falle der Arbeitspunkteinstellung des Sperrschicht-FETs im CSA Eingang spielt dies keine Rolle, da das Potentiometer hier innerhalb einer Regelstrecke sitzt.

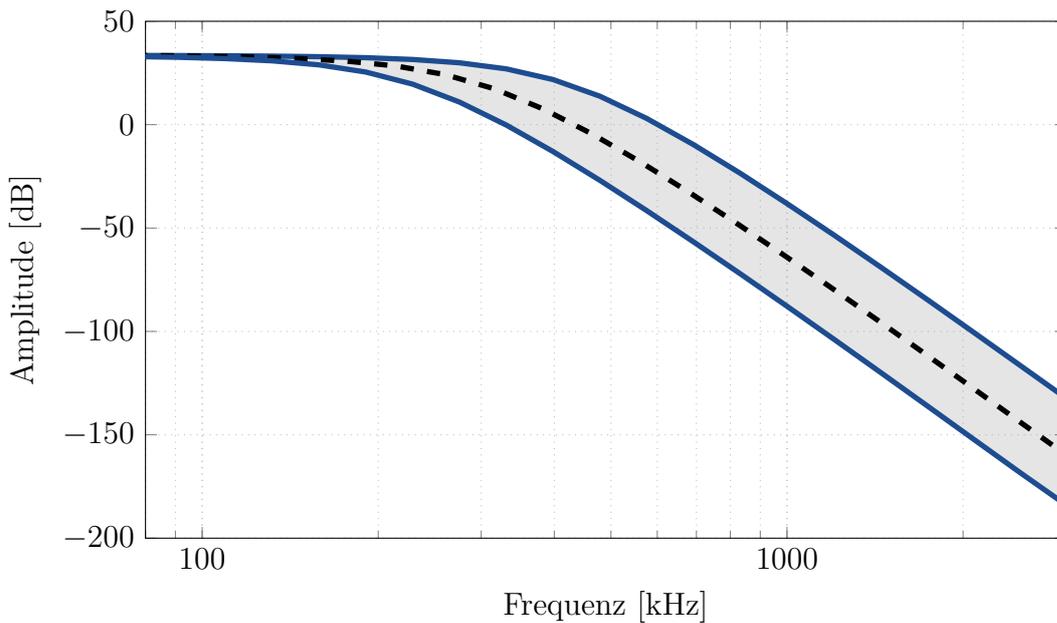


Abbildung 5.14: Monte-Carlo-Simulation der Potentiometertoleranz. Alle anderen Bauteile wurden als ideal angenommen

Im Frequenzgang des Filterverstärkers können die Toleranzen zu einer starken Verschiebung der gewünschten Grenzfrequenz führen. Abbildung 5.14 zeigt hierzu eine entsprechende Monte-Carlo-Simulation bei einer Potentiometertoleranz von 30%. Alle weiteren Bauteile wurden als ideal angenommen, da sie in Realität mit deutlich niedrigeren Toleranzen erhältlich sind. Aus der Simulation ergibt sich eine Abweichung der Grenzfrequenz von  $\pm 100$  kHz.

Im Gesamtsystem existieren aber zwei Aspekte welche helfen, derartige Ungenauigkeiten zu korrigieren. Sollte ein nachgeschalteter Transientenrekorder übersteuert werden, kann die Grenzfrequenz des Filters soweit reduziert werden, bis die Signale wieder innerhalb des zulässigen Spannungsbereichs liegen. Des Weiteren wird zur Bestimmung des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses ohnedies ein Frequenzspektrum ermittelt, aus welchem die Grenzfrequenz der Verstärkerkette bestimmt werden kann. Dies setzt allerdings eine ausreichend große Abtastrate voraus. Typischerweise sollte dies ebenfalls gegeben sein, denn die Abtastrate muss nach Nyquist mindesten 1 MHz betragen, damit auch die größten Ionenresonanzfrequenzen detektiert werden können.

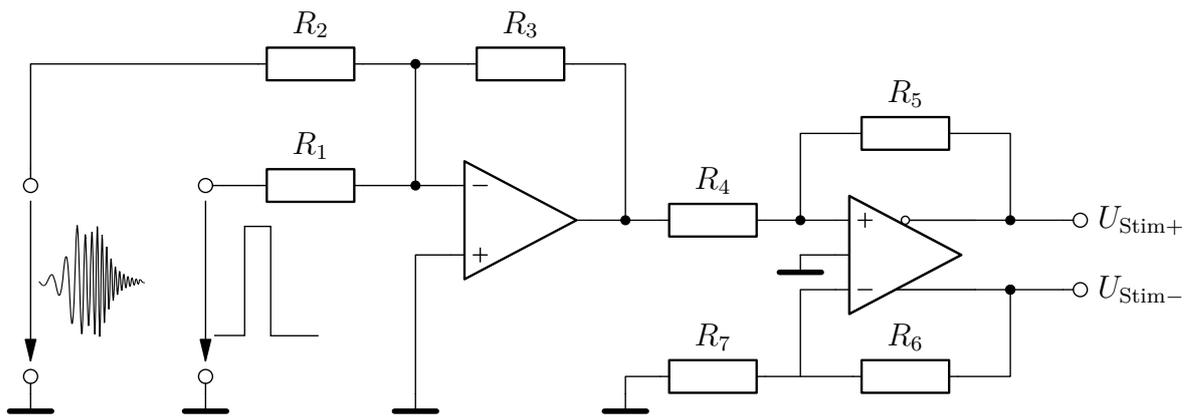


Abbildung 5.15: Signalaufbereitung der Anregungssignale

## 5.4 Einkopplung der Anregungssignale

Die Messelektronik hat ebenfalls zur Aufgabe die Anregungssignale, welche in Kapitel 4 vorgestellt wurden, an die Deckelektrode zu übertragen. Da der Anregungspfad eine additive Rauschquelle darstellt, wird dieser über Analogschalter während der Messphase vom CSA abgekoppelt (siehe Abbildung 5.3).

Die entsprechenden Anregungspulse werden von der Steuerungselektronik über einen PWM-Ausgang des verwendeten Mikrocontrollers erzeugt. Zur Erzeugung der SWIFT-Signale kommt im vorliegenden Fall ein Funktionsgenerator zum Einsatz.

Für eine optimale Anregung muss das Stimulussignal differentiell an den Deckelektroden anliegen. Eine entsprechende Wandlung von den unsymmetrischen Signalen der Signalgeneratoren erfolgt innerhalb der Messelektronik. Hierzu werden die Signale von beiden Quellen zunächst addiert. Dadurch können die verschiedenen Anregungsformen miteinander kombiniert werden. Das ist z. B. dann sinnvoll, wenn während der Ionisation einzelne Ionengruppen entfernt werden sollen, im Anschluss aber trotzdem eine breitbandige kurze Anregung erfolgen soll.

Um zwei zueinander invertierte Anregungssignale zu generieren, welche einen Gleichanteil von 0 aufweisen, wird ein Verstärker mit voll-differentiellen Ausgängen (engl. FDA - *fully differential amplifier*) verwendet (siehe Abbildung 5.15). Diese verfügen über einen zusätzlichen Eingang, mit welchem das Gleichaktpotential der Ausgangssignale festgelegt werden kann. Im vorliegenden Fall ist der entsprechende Anschluss mit Massepotential verbunden.

## 5.5 Fazit

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Messelektronik entwickelt, welche in der Lage ist, breitbandige Speicherfeldsignale zu kompensieren und gleichzeitig auf ein minimales Gesamttrauschen hin optimiert wurde. Abbildung 5.16 zeigt den ersten Teil der Verstärkerkette, bestehend aus den beiden Kanälen und der entsprechenden Differenzbildung, der Kompensationsschaltung, sowie der differentiellen Vorverstärkung der Anregungssignale.



Abbildung 5.16: Realisierter, zweikanaliger ladungssensitive Verstärker

# 6 Analyse des Gesamtsystems

Nachdem die einzelnen Bestandteile des Ionenfallen-Massenspektrometers im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt wurden, sollen im folgenden Kapitel die Charakteristika des Systems anhand exemplarischer Messergebnisse dargestellt werden. Der Fokus der Untersuchungen liegt dabei auf der technischen Realisierbarkeit einer breitbandigen Ionendetektion in Kombination mit einer breitbandigen Speicherfelderzeugung.

Der erweiterte Massenbereich kann nur simulativ nachgewiesen werden, da hierfür weitreichende Änderungen der Ionisation und des Ionentransports in die Ionenfalle hinein nötig sind, welche nicht Gegenstand dieser Arbeit waren. Zur Simulation der Ionenbewegung wurde das in Kapitel 2 vorgestellte Matlab-Simulink Modell verwendet.

## 6.1 Rauschanalyse

Das Grundrauschen der Auswertelektronik sollte möglichst gering sein, um eine niedrige Ionen-Nachweisgrenze zu erreichen. Es gibt mehrere Komponenten die selbiges beeinflussen. Vordergründig ist dies der CSA mit der integrierten Kompensationsschaltung. Abbildung 6.1 zeigt das vor der Differenzbildung gemessene Rauschlevel am Ausgang eines Kanals des ladungssensitiven Verstärkers. Um den Einfluss der Kompensationsschaltung bewerten zu können, wurde die Kompensationskapazität  $C_C$  für den Messvorgang temporär ausgebaut. Mit der zugeschalteten Kompensationslösung steigt die Rauschspannungsdichte um 15 bis 20 % an. Dies ist ausreichend, um theoretisch noch einstellige Ionenmengen nachweisen zu können.

Bei den bisherigen Rauschbetrachtungen wurde die Speicherfeldsignalerzeugung zunächst als ideal angenommen. Selbstverständlich liefert sie auch einen Beitrag zum Gesamtrauschen. Über den Kompensationspfad wird dadurch, dass das Speicherfeldsignal heruntergeteilt wird, nur ein kleiner Teil eingekoppelt. Unter Verwendung

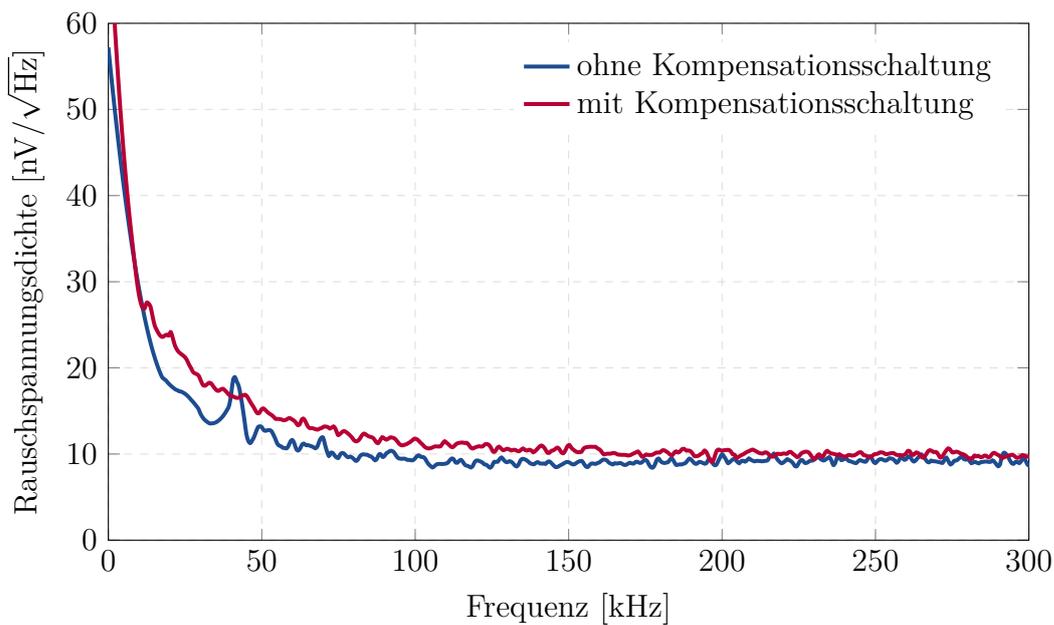


Abbildung 6.1: Gemessene Rauschspannungsdichte am Ausgang eines Kanals des ladungssensitiven Verstärkers mit und ohne verbundener Kompensationsschaltung, ohne angelegtes Speicherfeld

des Sinusoszillators konnte selbst bei größeren Ausgangsamplituden kein Anstieg des Grundrauschens nachgewiesen werden.

Die vorgestellte Kaskadenschaltung zur Rechteckerzeugung besitzt generell eine zu große Flankensteilheit und ruft damit eine Übersteuerung des CSA hervor. Das Problem kann in Grenzen umgangen werden, indem die Anstiegsraten über einen zur Lastkapazität in Serie geschalteten Vorwiderstand reduziert werden. Abbildung 6.2 zeigt einen Vergleich des Ausgangsrauschens des CSA von einem der Kaskadenmodule mit dem Hochvoltmodul bei gleicher Betriebsspannung. Die Messung erfolgte in diesem Fall hinter der Differenzbildung durch den Instrumentenverstärker. Im Vergleich zum Kaskadenmodul konnte durch das Hochvoltmodul eine Verbesserung um 20 dB erreicht werden. Dies dürfte hauptsächlich durch die verbesserte Filterung des entsprechenden DC/DC-Wandlers begründet sein<sup>1</sup>. Generell steigt die Rauschspannungsdichte bei dem realisierten Hochvoltmodul linear mit der Amplitude der Ausgangsspannung an (siehe Abbildung 6.3 a)).

Die Schaltung zur Begrenzung der Flankensteilheit sorgt zunächst erfolgreich dafür, dass der CSA nicht übersteuert wird. Folglich sinkt mit der Flankensteilheit auch

<sup>1</sup>Entsprechende Maßnahmen beinhalten zusätzliche PI-Filter, größere Pufferkondensatoren sowie stromkompensierte Drosseln zur Gleichtaktunterdrückung.

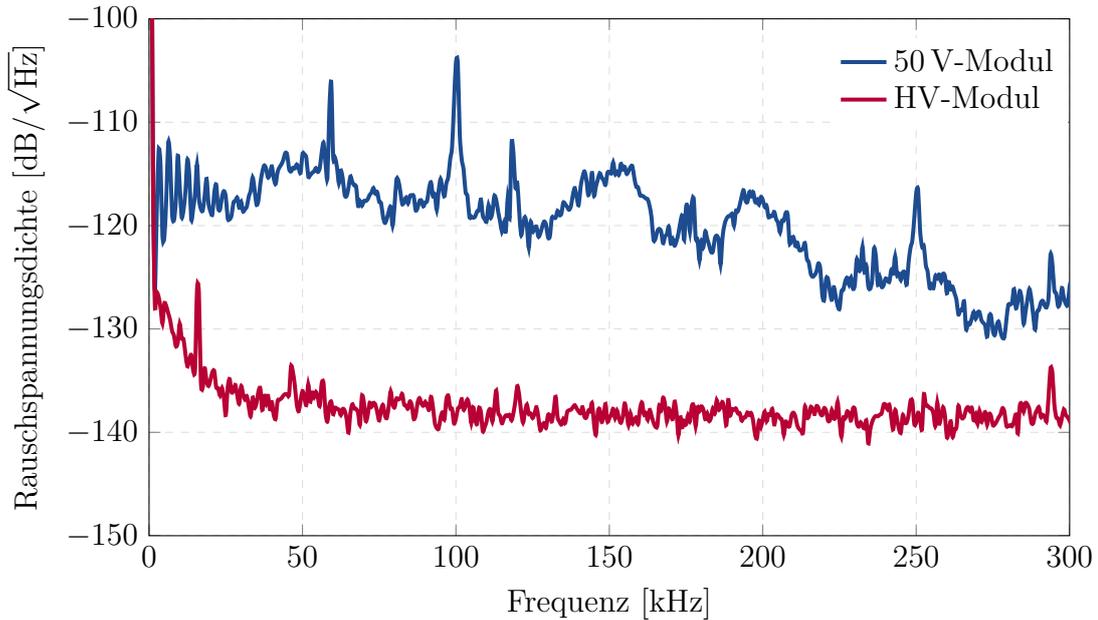


Abbildung 6.2: Rauschspannungsdichte gemessen vor dem Eingang des Filterverstärkers, mit rechteckförmigen Speicherfeldsignal bei einer Amplitude von 50 V und einer Frequenz von 350 kHz

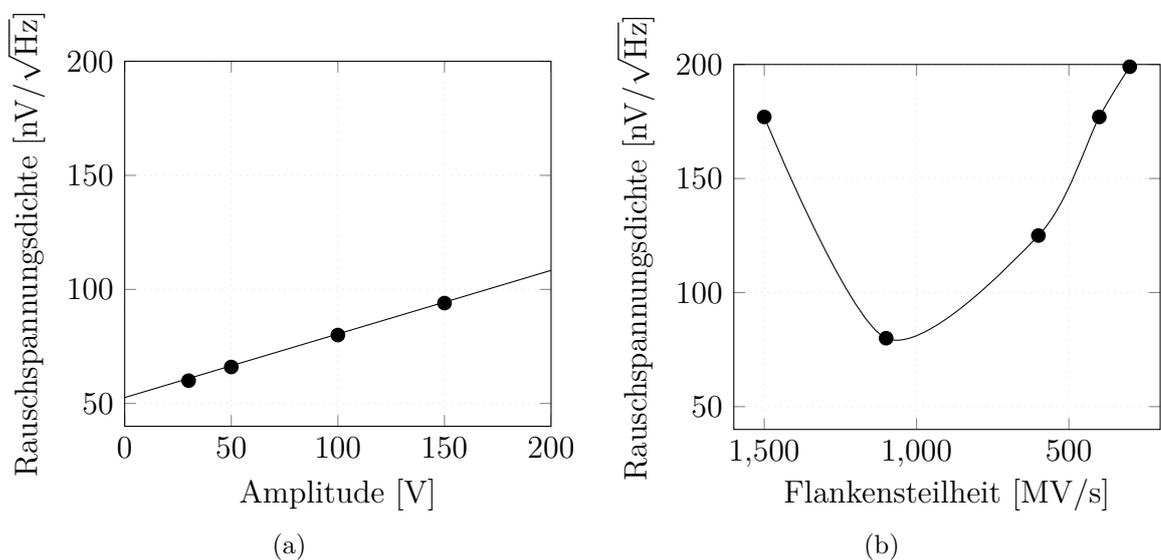


Abbildung 6.3: a) Rauschen eines Rechtecksignals mit einer Phase von  $70^\circ$  zwischen den beiden Halbbrücken und einer Schaltfrequenz 350 kHz, b) Rauschen in Abhängigkeit der Flankensteilheit, gemessen bei einer Amplitude von 80 V und ansonsten gleichen Betriebsparametern wie a)

die Rauschspannungsdichte (siehe Abbildung 6.3 b)). Für zunehmend geringere Anstiegsraten nimmt die Rauschspannungsdichte erneut zu. Generell ist dies ein zu erwartender Effekt, denn durch die Schaltung zur Begrenzung der Flankensteilheit werden zusätzliche Rauschquellen eingeführt. Unter anderem in Form des Schrot- und  $1/f$ -Rauschens der eingesetzten Bipolartransistoren. Sofern es das Übersprechen ermöglicht, sollte daher mit dem realisierten Hochvoltmodul die Flankensteilheit nur in minimalem Maße reduziert werden. Einen positiven Effekt hat ebenfalls die phasenverschobene Ansteuerung der Halbbrücken des Hochvoltmoduls, da dadurch die Amplitude des Störstroms reduziert werden kann; Dabei ist bereits ein Phasenversatz von 10% ausreichend.

## 6.2 Massenspektren mit rechteck- und sinusförmigen Speicherfeldspannungen

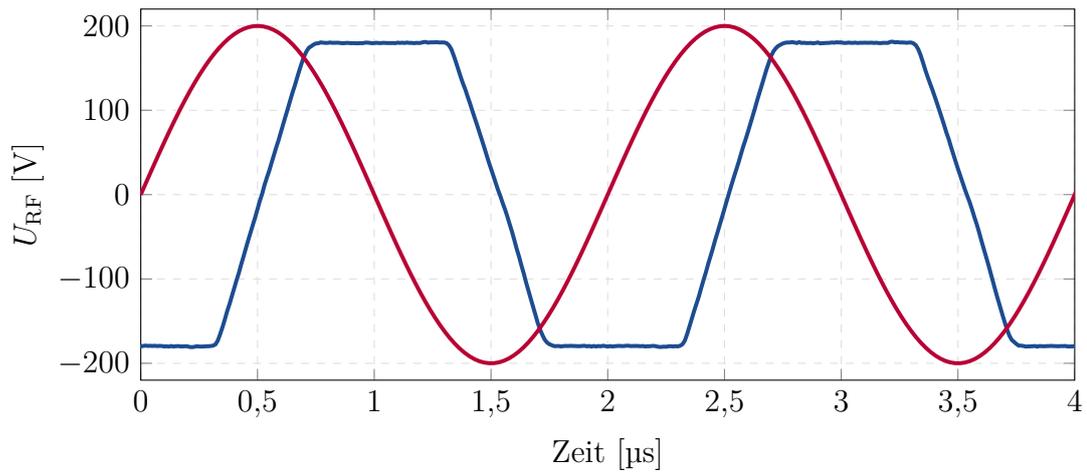
Um die beiden Signalgeneratoren miteinander vergleichen zu können, wurde jeweils das Massenspektrum von Xenon bei einer Speicherfeldfrequenz von 500 kHz und vergleichbaren effektiven Amplituden untersucht. Die entsprechenden Signalverläufe sind in Abbildung 6.4 a) dargestellt. Für die Ionenanregung wurde ein kurzer Stimuluspuls gewählt. Ein Teil des Signals ist in Abbildung 6.4 b) zum Zeitpunkt von ca. 3 ms sichtbar. In der Messtransiente ist bereits ein deutlich größeres Grundrauschen im Fall des Rechteck- bzw. Trapezsignals zu erkennen. Darüber hinaus weist das entsprechende Ionensignal eine größere Signalamplitude auf, da hier mehr Ionen erzeugt wurden, um den Effekt des verstärkten Grundrauschens auszugleichen. Als Resultat der hohen Ionendichte ist im Frequenzbereich nur noch ein Signalpeak sichtbar<sup>2</sup>.

Im Sinusfall können deutlich geringere Ionenkonzentrationen nachgewiesen werden. In der Messtransiente ist die Ionenschwingung ohne weiteres nicht mehr erkennbar. Im Frequenzbereich heben sich die einzelnen Isotope von Xenon aber deutlich hervor. Zum Vergleich ist in Abbildung 6.4 c) die Isotopenverteilung von Xenon im entsprechenden Massenbereich dargestellt.

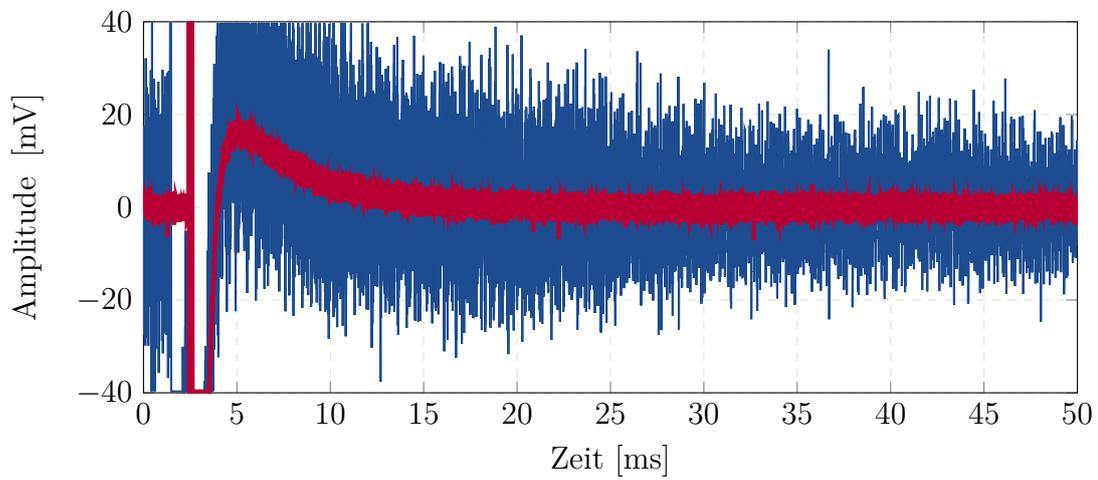
Neben dem vorgestellten Rechteckgenerator wurden testweise ebenfalls Messungen mit einem Leistungsanalogverstärker vom Typ 4005 der Firma NF Electronic Instruments durchgeführt. Der Verstärker wurde von einem Funktionsgenerator mit

---

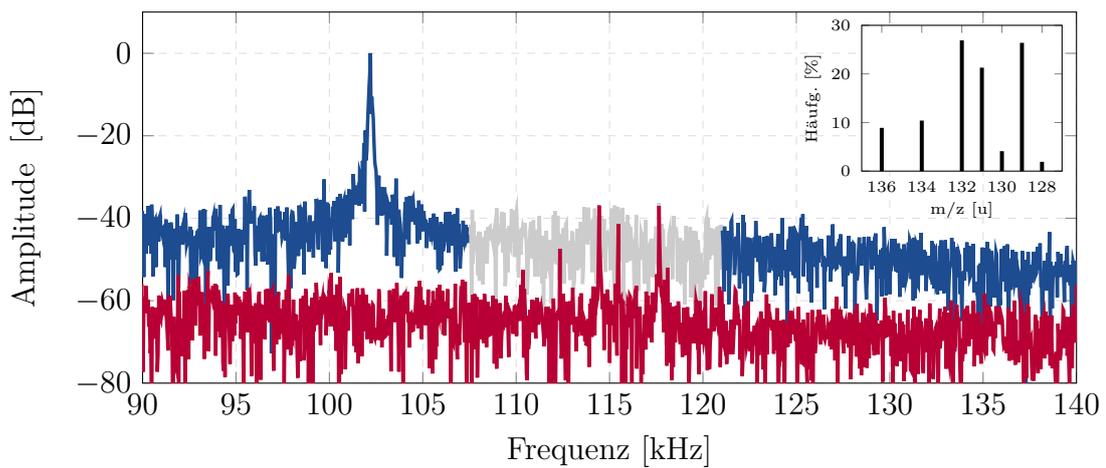
<sup>2</sup>Grund hierfür sind Raumladungseffekte, vorwiegend jener der Koaleszenz, bei welchem Ionen vergleichbarer Masse zu einer Gesamtionenwolke verschmelzen [Mar10].



(a) Verlauf der Speicherfeldspannung

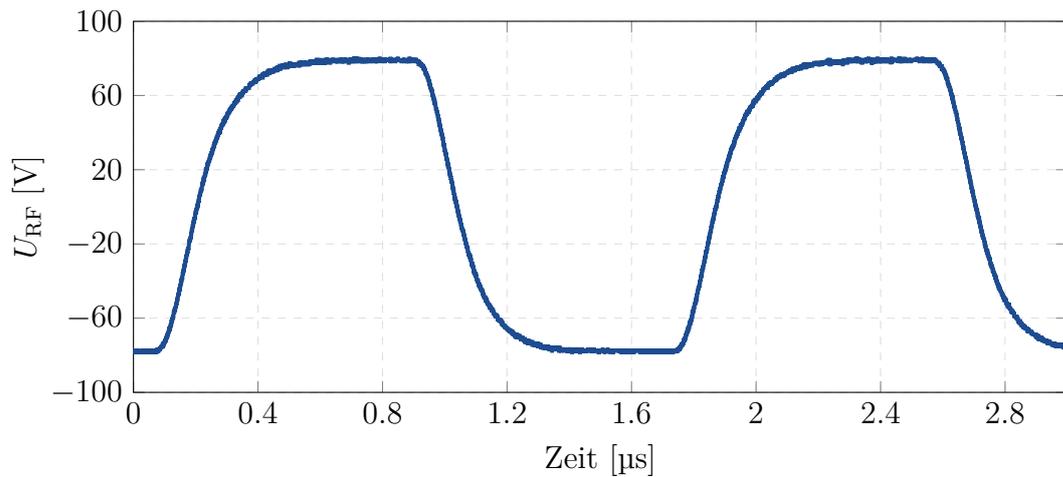


(b) Messtransienten

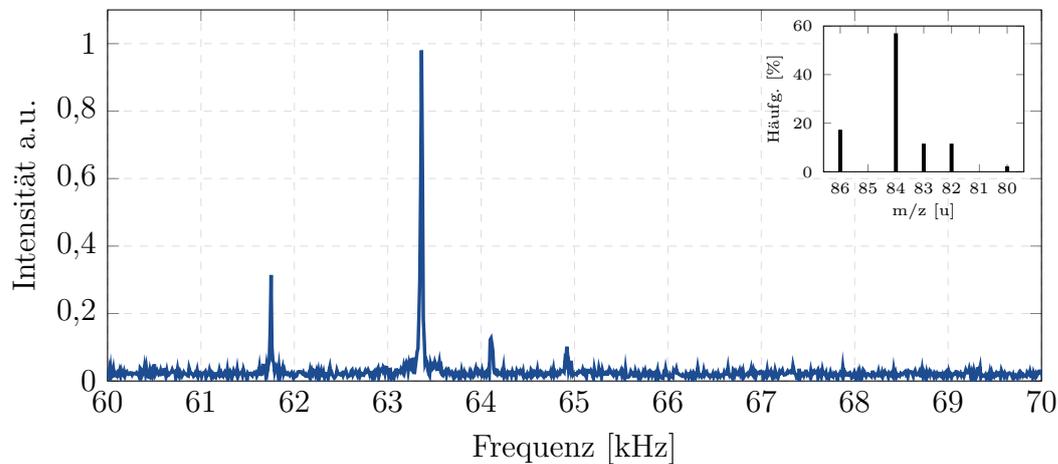


(c) resultierende Frequenzspektren

Abbildung 6.4: Vergleich der Frequenzspektren von Xenon bei einem rechteck- und sinusförmigen Speicherfeldsignal, Messung



(a) Speicherfeldsignal



(b) Frequenzspektrum

Abbildung 6.5: Frequenzspektrum von Krypton mit dem unter a) dargestellten Speicherfeldsignal, Messung

dem entsprechenden Rechtecksignal gespeist. Die maximale Ausgangsamplitude des Verstärkers beträgt 80 V. Wie auch beim Sinusoszillator, konnte mit dem Verstärker ebenfalls kein nennenswerter Anstieg der Rauschspannungsdichte beobachtet werden. Prinzipiell ist somit auch ein sehr empfindlicher Ionennachweis mit rechteckförmigen Speicherfeldsignalen möglich. Abbildung 6.5 zeigt ein Massenspektrum von Krypton, aufgenommen unter Verwendung des angesprochen Leistungsanalogverstärkers.

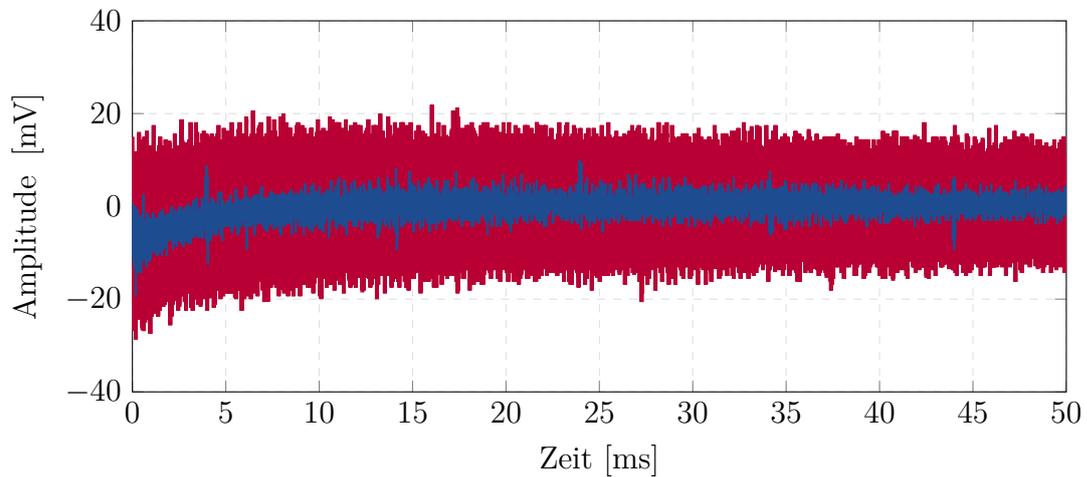
Bei kleineren Ausgangsamplituden sind vergleichbare Messungen auch mit dem Hochvoltmodul möglich. Die Signale der Isotope mit einer geringeren Häufigkeit heben sich dann nur leicht vom Grundrauschen ab.

## 6.3 Selektive Ionenanregung

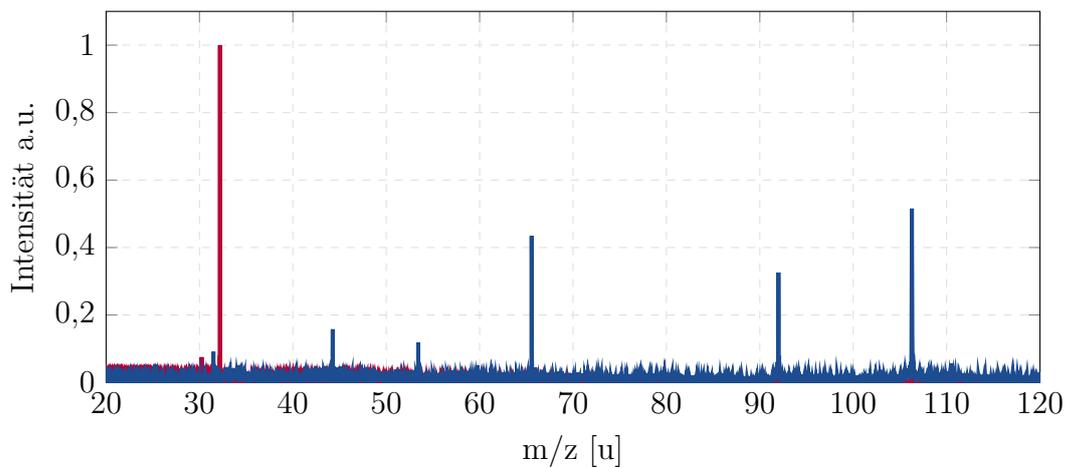
Ein großer Vorteil eines Ionenresonanzmassenspektrometers besteht darin, dass verschiedene Ionensorten individuell angeregt werden können. In vielen Anwendungsfällen sind die zu untersuchenden Probensubstanzen in einem Hintergrundgas eingebettet, welches typischerweise in einer wesentlich größeren Konzentration vorhanden ist. Dies führt dazu, dass das Hintergrundgas die Ionenfalle mit großen Ionenmengen füllt und somit alle anderen Komponenten überlagert. Abbildung 6.6 zeigt dies Anhand einer Messung eines VOC-Mischgases (engl. VOC - *volatile organic compounds*). Diese beinhaltet zahlreiche Kohlenwasserstoffe in sehr niedrigen Konzentrationen, unter anderem Benzol 62,6 ppb (78 u), Toluol 52,2 ppb (92 u) und Xylol 45,5 ppb (106 u), in trockener Luft.

Zunächst sind im Massenspektrum nur die Anteile des Sauerstoffs sichtbar. Erst wenn diese über eine gezielte resonante Anregung aus der Ionenfalle "entfernt" werden, wie sie in Kapitel 4 vorgestellt wurde, können auch die restlichen Substanzen detektiert werden (blaue Signale). Über eine solche Zweifachmessung, kann die Dynamik des Ionenresonanz-Massenspektrometers auf Werte von  $10^8$  oder mehr erweitert werden.

Sollen innerhalb einer Anregungsphase mehrere Komponenten aus der Ionenfalle heraus beschleunigt werden, bietet es sich an ein Anregungsfenster zu definieren, wie es zum Beispiel mit dem erwähnten SWIFT-Algorithmus möglich ist. So kann für den gewünschten Ionenbereich die Sensitivität gesteigert werden. Die erreichbare Massentrennschärfe ist unter anderem von der Frequenzauflösung des Anregungssignals bzw. dessen Länge abhängig. Abbildung 6.7 zeigt dies exemplarisch anhand eines 4 ms langen Stimulus. Hierbei wurde das Frequenzfenster zunächst leicht oberhalb der Ionenresonanzfrequenz von Stickstoff, unter den gegebenen Parametern ca. 210 kHz, platziert und im Anschluss in Richtung kleinerer Frequenzen verschoben. Abbildung 6.7 c) zeigt die resultierende Intensität des Stickstoffpeaks. Beachtenswert ist, dass hier bereits eine Stimulus-Amplitude von 20 mV ausreicht um die Ionen zu ausreichend großen Oszillationen zu verhelfen. Die erreichte Frequenztrennschärfe beträgt bei diesem Experiment ca. 300 Hz. Dies deckt sich sehr gut mit dem aus der Länge des Anregungsfensters ermittelten Werts von  $\Delta f = 1/4 \text{ ms}$ . Umgerechnet in den Massenbereich ergibt dies ein  $\Delta m$  von ca. 0,05 u. Mit einem vergleichbaren Anregungssignal ließen sich also z. B. die einzelnen Isotope von Krypton oder Xenon trennen.

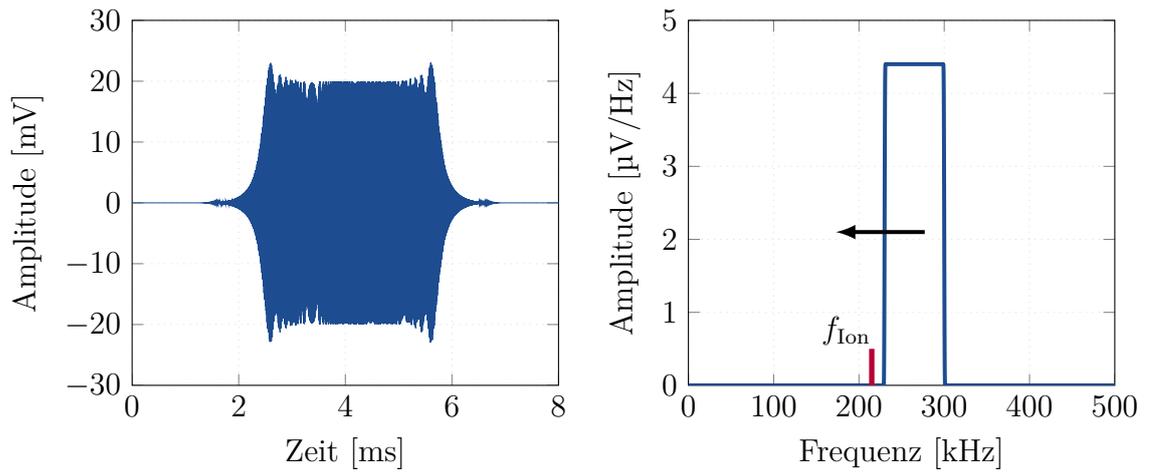


(a) Messtransiente



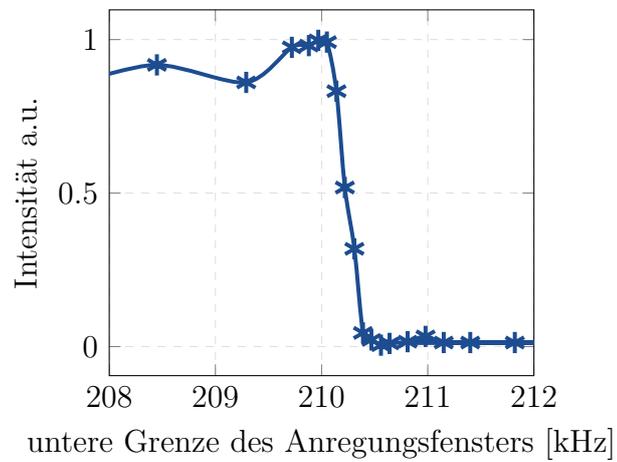
(b) Massenspektrum

Abbildung 6.6: Analyse einer VCO-Mischung. Dynamiksteigerung durch selektive Anregung der Hintergrundkomponenten, blaue Kurve. In diesem Fall wurde ein sinusförmige Speicherfeld mit einer Frequenz von 1 MHz und einer Amplitude von 200 V verwendet. (Rote Kurve ca. 4000 Ionen)



(a) Anregungssignal

(b) resultierendes Frequenzspektrum



(c) Intensität des Stickstoffsignals

Abbildung 6.7: Selektivität über SWIFT-Signal

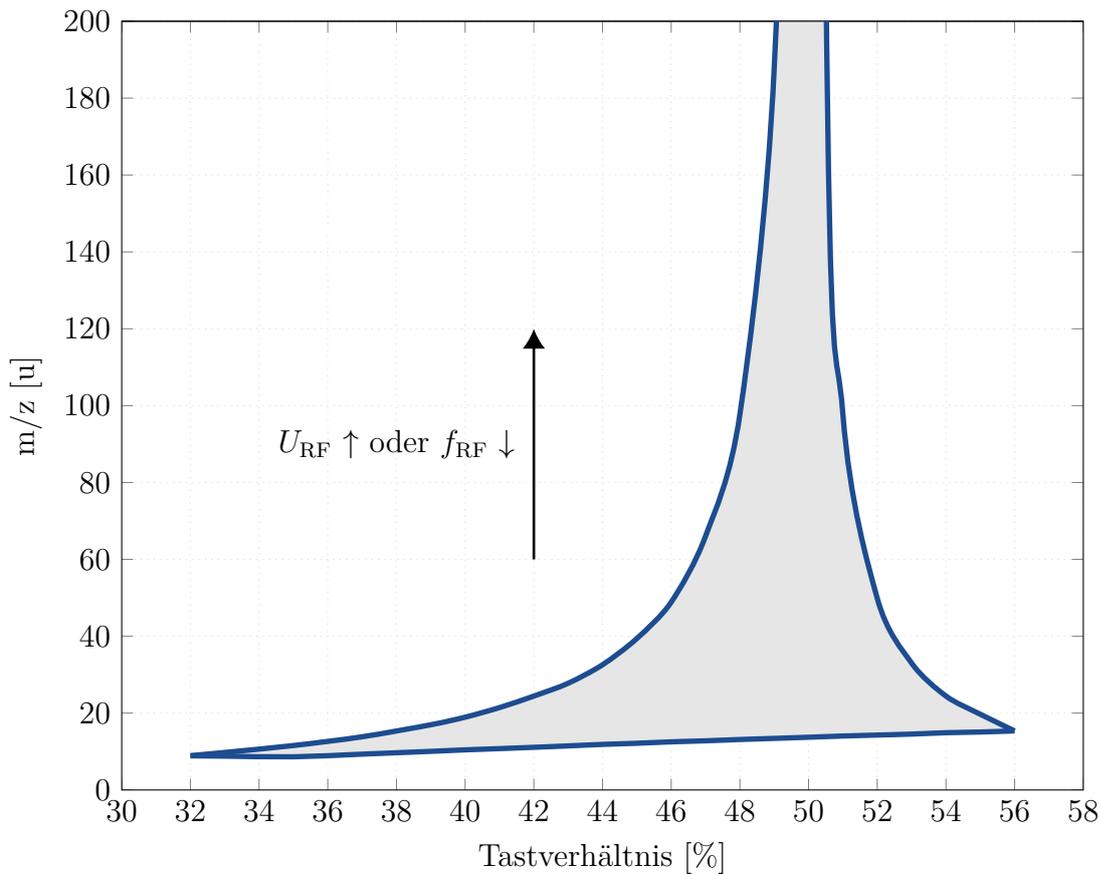


Abbildung 6.8: Stabilitätsbereich in Abhängigkeit des Dutycycles eines idealen Rechtecks, Messung

Als zusätzlicher Betriebsparameter steht bei rechteckförmigen Speicherfeldsignalen neben der Speicherfeldfrequenz und Amplitude der Tastgrad bzw. Dutycycle  $D$  zur Verfügung. Als Möglichkeit ergibt sich hierdurch ein künstliches Einschränken des Massenbereichs. Dies gilt hauptsächlich für Ionen mit größerem Masse-zu-Ladungsverhältnis. Abbildung 6.8 zeigt den Stabilitätsbereich für eine Speicherfeldamplitude von 100 V und einer Frequenz von 1 MHz in Abhängigkeit des Tastgrads eines idealen Rechtecksignals. Die entsprechenden minimalen und maximalen  $q$ -Parameter wurden über Gleichung 2.10 auf die korrespondierenden Massen umgerechnet. Im Falle des Massenspektrums aus Abbildung 6.6 könnte z. B. der Anteil von Xylol über einen Tastgrad von  $< 48\%$  oder  $> 51\%$  gezielt nicht mehr eingespeichert werden. Für einen Tastgrad von exakt  $50\%$  reicht der Stabilitätsbereich theoretisch bis hin zu unendlich großen Massen.

Über die Speicherfeldamplitude  $U_{RF}$  sowie die Frequenz  $f_{RF}$  kann das dabei entstehende Fenster im Massenbereich verschoben werden.

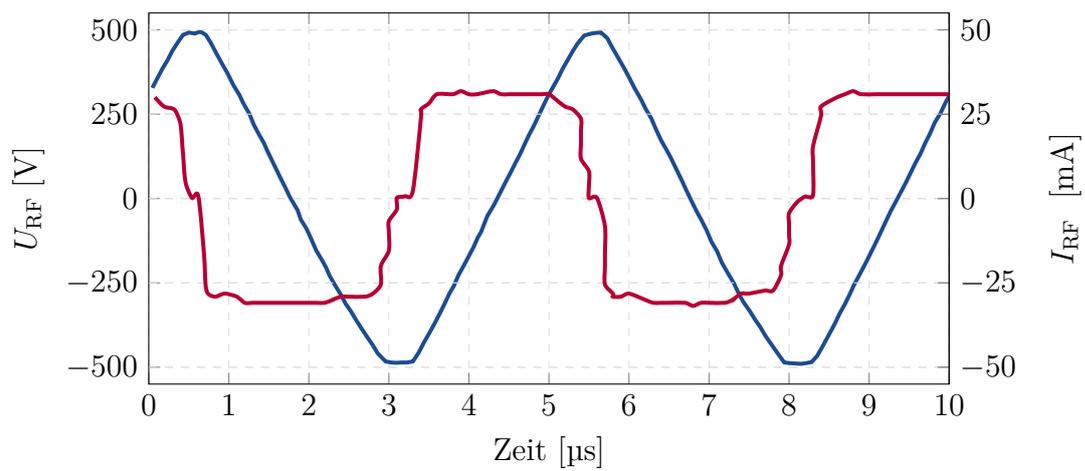
## 6.4 Erweiterter Massenbereich

Wie bereits angedeutet ist eine Messung von Ionen mit größeren Masse-zu-Ladungsverhältnissen mit dem in dieser Arbeit entwickelten Aufbau nicht möglich, da eine passende Ionisierungsquelle fehlt. Um trotzdem die Möglichkeit eines erweiterten Massenbereichs zu demonstrieren, wurde eine entsprechende Simulation durchgeführt.

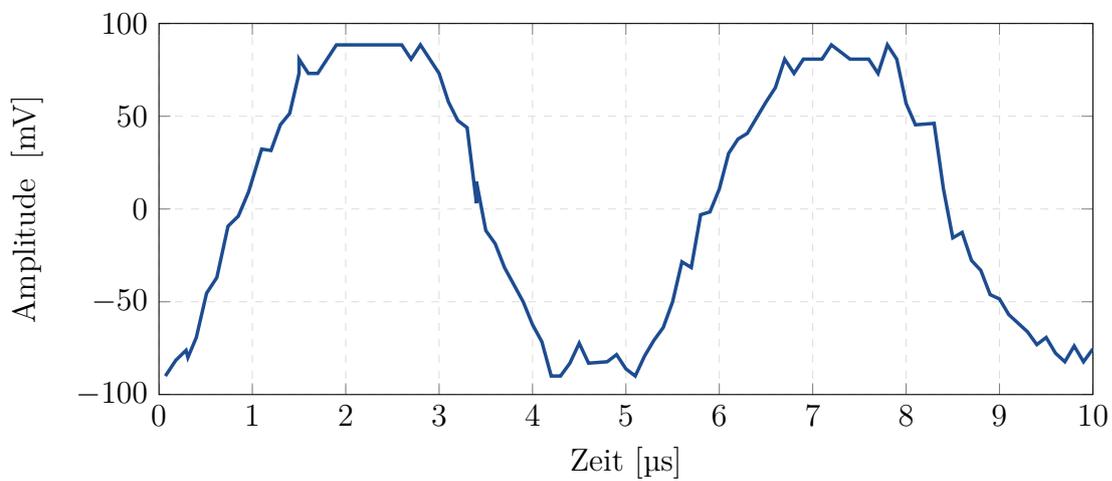
Das verwendete Speicherfeldsignal wurde von einer Messung übernommen. Der entsprechende Spannungs- und Stromverlauf ist in Abbildung 6.9 a) dargestellt. Der Rechteck-/Trapezgenerator wurde mit einer Frequenz von 200 kHz und einer Amplitude von 500 V betrieben. Abbildung 6.9 b) zeigt das Ausgangssignal eines Kanals des CSAs. Durch die vorgestellte Kompensationsschaltung kann das verbleibende Übersprechen auf unter  $\pm 100$  mV reduziert und eine Übersteuerung der Messelektronik verhindert werden.

Als fiktive Probensubstanz wurde das in Kapitel 1.3 erwähnte tierisches Insulin gewählt, da das entsprechende Spektrum ebenfalls mit Hilfe einer Quadrupol-Ionenfalle entstanden ist [Sch93]. Es wurde allerdings eine destruktive Detektionsmethode (Sekundärelektronenvervielfacher) verwendet. Die molekulare Masse des Insulins beträgt 5734 u. Unter den oben genannten Betriebsparametern ergibt sich damit eine Ionenresonanzfrequenz von rund 15 kHz. Zum Vergleich: Um bei einer Speicherfeldfrequenz von 1 MHz dafür zu sorgen, dass das Ion bei derselben Frequenz oszilliert, wären über 2,5 kV nötig.

Die resultierende Ionenresonanzfrequenz befindet sich bereits im Bereich der Messelektronik, in welchem das Grundrauschen bedingt durch das  $1/f$ -Rauschen, zunimmt. Betrachtet man das Ausgangsrauschen aus Abbildung 6.1, ist die Empfindlichkeit der Messelektronik allerdings immer noch ausgezeichnet. Bei einer angenommenen Halbwertsbreite (engl. FWHM - *full width at half maximum*) des Signalpeaks von 20 Hz können niedrige, zweistellige Ionenkonzentrationen nachgewiesen werden.



(a) Speicherfeldspannung (blau) und Strom (rot) des Hochvoltmoduls, Messung



(b)

Abbildung 6.9: Übersprechen am Ausgang eines Kanals des CSA, Messung

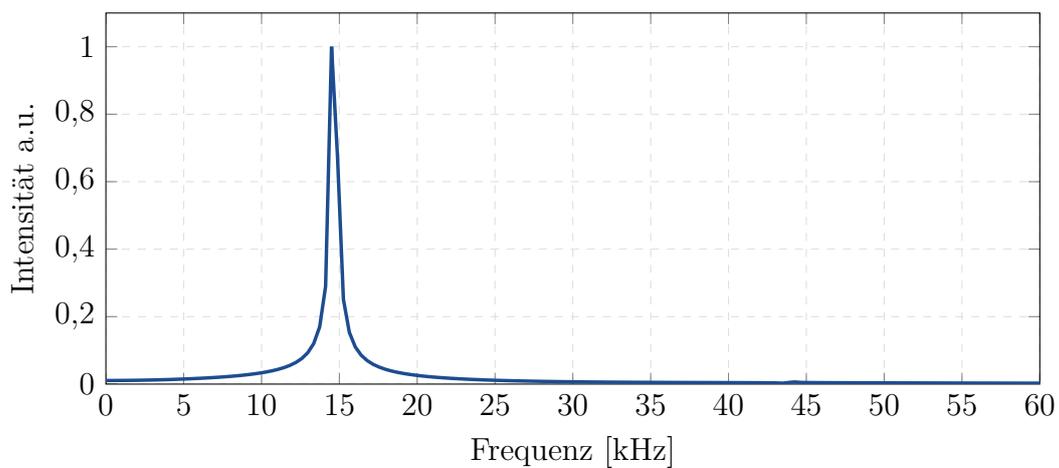


Abbildung 6.10: Frequenzspektrum aus Simulink-Simulation

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Ionenfallen-Massenspektrometer mit zerstörungsfreier Ionendetektion entwickelt. Hierzu wurden bereits bekannte und erprobte Verfahren, wie z.B. die Idee der Signalkompensation, optimiert und mit neuen Konzepten kombiniert bzw. erweitert.

Zunächst wurde anhand der Theorie dargestellt, dass Ionen mit jeder beliebigen, periodischen Wellenform in einer Ionenfalle gespeichert werden können. Es zeigt sich, dass der Massenbereich über eine Reduktion der Speicherfeldfrequenz erweitert werden kann. Im Vergleich zu anderen Fourier-Transformation-Massenspektrometern sind keine sehr hohen Spannungen oder starke Magnetfelder nötig.

Anschließend wurden mit dem Sinusoszillator und Rechteck-/Trapezgenerator zwei Ansätze zur Erzeugung entsprechender Speicherfelder untersucht und verglichen. Seitens der resonanten Signalgenerierung wurde ein LC-Oszillator mit vorgeschaltetem Leistungs-Operationsverstärker aufgebaut. Über eine Analyse der frequenzbestimmenden Komponenten konnten die erreichbaren Ausgangsamplituden im gewünschten Frequenzbereich maximiert werden. Das resonante Konzept weist ein sehr geringeres Grundrauschen auf. Da die Blindleitung über den Schwingkreis kompensiert wird, ist die Leistungsaufnahme zudem klein.

Für die Erzeugung der Rechteck-/Trapezsignale fiel die Wahl auf quasi-digitale Lösungen mittels schnellschaltender Vollbrücken-Schaltungen. Neben den entsprechenden Modulen wurden für den Einsatzzweck optimierte Spannungsversorgungen und eine FPGA-Steuereinheit entwickelt. Im Gegensatz zum resonanten Konzept können die Schaltfrequenzen und somit die Speicherfeldfrequenz über die Steuereinheit sehr präzise eingestellt werden. Das vorgestellte Hochvoltmodul zeigt Vorteile beim Erreichen größerer Spannungen im niedrigen Frequenzbereich. Das Grundrauschen ist insgesamt größer. An dieser Stelle existiert noch Verbesserungspotenzial, z. B. durch den Einsatz

	<b>Sinus (Oszillator)</b>	<b>Reckteck/Trapez (Vollbrücke)</b>
Rauschspannungsdichte (bei einer Amplitude von 200 V)	50 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$	$\gg 100$ nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$
Frequenzbereich	175 kHz bis 1,1 MHz (von Last abhängig)	0 bis >1 MHz
Frequenzgenauigkeit	moderat (Bauteiltoleranzen)	sehr hoch
maximale Amplitude 200 kHz	350 V	500 V
maximale Amplitude 1 MHz	500 V	200 V (thermisch begrenzt)
Einschaltzeit	je nach Güte des Schwingkreises mehrere Perioden	einige ns
Leistungsaufnahme	max. 10 W	bis 100 W (von Last abhängig)
Platzbedarf	1500 cm <sup>3</sup>	12 000 cm <sup>3</sup>
Besonderheiten	-	Ionenselektion über Tastverhältnis

Tabelle 7.1: Vergleich der beiden Konzepte zur HV-Signalgenerierung

resonanter DC/DC-Wandler-Topologien. In Tabelle 7.1 sind die Eigenschaften der beiden Konzepte zur Signalgenerierung gegenübergestellt.

Zur zerstörungsfreien Erfassung der Ionensignale wurde eine empfindliche Messelektronik realisiert, mit welcher Sensitivitäten im ppb-Bereich erreichbar sind. Dies entspricht in etwa einer Analytmenge von einem Tropfen Tinte in einem mit Wasser vollgeladenen Tankcluster. Damit die Messelektronik durch ein Übersprechen der Speicherfeldsignale nicht übersteuert wird, wurde eine neue Kompensationsschaltung entwickelt. Diese arbeitet im Vergleich zu bestehenden Lösungen breitbandig, trotzdem erhöht sie das Rauschen der Messelektronik nur minimal.

Durch den vergrößerten Betriebsparameterbereich des Massenspektrometers muss die Ionenanregung in jedem Arbeitspunkt angepasst werden. Die vorgestellte spektrale Grenzamplitude stellt ein wichtiges Werkzeug hierfür dar. Durch die gezeigte selektive Ionenanregung kann die Dynamik der Ionenfalle, ohne den Bedarf einer vorgeschalteten Ionenaufbereitung, wie sie z. B. beim Orbitrap-Massenspektrometer nötig ist, um Größenordnungen erhöht werden. Durch Verfahren wie SWIFT ist darüber hinaus eine präzise Steuerung der zu erwarteten maximalen Schwingungs-

---

amplitude möglich. Eine einfache Selektion kann ebenfalls durch den Einsatz von asymmetrischen Speicherfeldsignalen erfolgen.

Die Ionisation stellt keinen Schwerpunkt dieser Arbeit dar, ist aber ein essentieller Bestandteil eines Massenspektrometers. Durch den Einsatz anderer Intonationsmethoden, können auch schwerere Ionen erzeugt werden. Mit Hilfe einer externen Ionenerzeugung kann zudem der Druck innerhalb der Ionenfalle gesenkt werden. Letzteres ermöglicht aufgrund weniger stark gedämpfter Messtransienten, längere Beobachtungszeiten und folglich ein besseres Auflösungsvermögen. Das Konzept einer unter diesen Bedingungen nötigen Transferstufe wurde bereits durch Laue [Lau15] in Kombination mit der Ionenfalle vorgestellt und erprobt. An dieser Stelle könnte der Einsatz rechteckförmiger Speicherfeldsignale eventuell einen Vorteil gegenüber den resonant arbeitenden Sinusoszillatoren ergeben, da sie zum Zeitpunkt des Ioneneintritts sehr schnell ein und ausgeschaltet werden können. Ein Ausblick hierauf wurde innerhalb dieser Arbeit in Kapitel 2.8.2 gegeben.



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Aufbau eines Massenspektrometers . . . . .	2
1.2	Fourier-Transformation-Massenspektrometer, a) FT-ICR, b) Orbitrap, c) 3D-Quadrupol-Ionenfalle . . . . .	4
1.3	Aufbau eines Ionenfallen-Massenspektrometers mit Influenzladungsdetektion . . . . .	7
1.4	Beispielspektren . . . . .	9
2.1	Schnitt der Ionenfalle . . . . .	12
2.2	$\beta(q)$ -Kurve für verschiedene Gleichanteile, sowie die resultierende Massenskala . . . . .	16
2.3	Abhängigkeit des Massenbereichs von den Betriebsparametern . . . . .	18
2.4	Massenbereich in Abhängigkeit von der Frequenz und Amplitude des Spannungssignals zur Erzeugung des Wechselfeldes bei einem Radius der Ionenfalle von $r_0 = 10$ mm . . . . .	19
2.5	Ionenbewegung in z-Richtung bei verschiedenen q-Parametern . . . . .	20
2.6	Simulationsmodell . . . . .	22
2.7	Lookup-Tabellen zur Feldbestimmung . . . . .	23
2.8	Speicherfeld in z- und r-Richtung . . . . .	24
2.9	Anregungsfeld in z- und r-Richtung . . . . .	24
2.10	Beispiel einer einfachen Elektroden-Anordnung a) und dem dazugehörigen Wichtungspotential bzw. Feld b) nach [Kol16] . . . . .	25
2.11	Wichtungspotential zur Berechnung der Influenzladung auf der oberen Deckelektrode . . . . .	26
2.12	Speicherfeld in z- und r-Richtung . . . . .	28
2.13	Speicherfeld in z- und r-Richtung . . . . .	29
2.14	Schrittweise Approximation der Speicherfeldsignals . . . . .	30
2.15	$\beta(q)$ -Verläufe für verschiedene Wellenformen . . . . .	32
2.16	relativer Fehler von $\beta$ in Abhängigkeit der Intervallanzahl, bzw. Samplingrate . . . . .	33

---

2.17	Stabilitätsdiagramm für ein sinusförmiges Speicherfeld mit $m_1 > m_2 > m_3$ . . . . .	35
2.18	Stabilitätsdiagramm für ein rechteckförmiges Speicherfeld mit unterschiedlichen Tastverhältnissen . . . . .	36
2.19	Stabilitätsbereich für verschiedene Ionenmassen in Abhängigkeit des Tastverhältnisses nach [Ban13] (mit $r_0 = 7$ mm und $f_{RF} = 450$ kHz) .	36
2.20	Modellierter Ionisationsquerschnitt für verschiedene Moleküle [Hw96]	37
2.21	. . . . .	38
2.22	Kinetische Energie der Elektroden in Abhängigkeit der radialen Position und der Ringelektrodenspannung . . . . .	39
2.23	Idealisierte Anordnung eines Ioneneinlasses mit dazugehörigem Potenzialverlauf . . . . .	41
2.24	Simulierter einspeicherbarer Massenbereich bei externer Ionisation in Abhängigkeit der Phasenlage des Speicherfeldes bei verschiedenen Wellenformen . . . . .	42
2.25	Simulierter einspeicherbarer Massenbereich bei externer Ionisation in Abhängigkeit des Einschaltzeitpunkts des Speicherfeldes (Rechtecksignal)	42
3.1	Prinzipschaltbild eines rückgekoppelten Oszillators . . . . .	49
3.2	Hochvolt-Oszillator Schaltung . . . . .	49
3.3	Ersatzschaltbild des Oszillators mit einem auf die Primärseite bezogenen Transformator . . . . .	51
3.4	Frequenzgang der Oszillatorspannung für Fall a) und b) . . . . .	52
3.5	Frequenzverstimmung über zuschaltbare Kapazitäten . . . . .	53
3.6	Frequenzbereich . . . . .	54
3.7	Amplitudenregelung der Oszillatorschaltung . . . . .	56
3.8	Variable Versorgungsspannung . . . . .	57
3.9	Zylinderförmiger Lufttransformator . . . . .	58
3.8	Eigenschaften eines zylinderförmigen Lufttransformators als Konturlinien (Drahtdurchmesser der Primärseite $d_{w, Pri} = 1,35$ mm und der Sekundärseite $d_{w, Sek} = 0,8$ mm) . . . . .	63
3.9	Ausgangsamplitude des Sinus-Oszillators für verschiedene Lufttransformator-Geometrien und $L_{Sek} = 100$ $\mu$ H . . . . .	63
3.10	Verschiedene Wicklungsanordnungen für die Primärseite des Ringkerntransformators a) sowie b) deren Flussdichteverteilung innerhalb des Kerns in [mT] c) und d) . . . . .	67

---

3.11	Sinusgenerator . . . . .	69
3.12	Maximale Ausgangsamplitude der Oszillatorschaltung mit Ionenfalle als Last . . . . .	69
3.13	Rechteck-Erzeugung mit Hilfe von Brückenschaltungen . . . . .	72
3.14	Vollbrücke zur Rechteckerzeugung . . . . .	73
3.15	Ansteuerung der Vollbrücke . . . . .	74
3.16	Vollbrücke mit Phasensteuerung . . . . .	75
3.17	Ersatzschaltbilder der Schaltzustände mit den parasitären Kapazitäten der Transistoren . . . . .	77
3.18	Kaskadierung von mehreren Vollbrücken . . . . .	79
3.19	Ausgangskapazität von üblichen Si-Transistortechnologien bei einem Durchgangswiderstand $R_{DS,on}$ von ca. $0,2\Omega$ [Choi13] . . . . .	80
3.20	Berechnete Blindleistung zur Erzeugung eines Rechtecksignals, $P_{min}$ entspricht der minimalen Blindleistung für $C_{oss} = 0$ . . . . .	81
3.21	Verlustleistung in Abhängigkeit der Modulanzahl bei einer Ausgangs- amplitude von 500 V . . . . .	82
3.22	Aufbau einer Kaskade mit zehn Modulen . . . . .	84
3.23	Aufbau eines Rechteckgenerators mit einer einzelnen Vollbrücke . . . . .	85
3.24	Kopplungspfad durch parasitäre Kapazitäten . . . . .	86
3.25	Gemessene Verzerrungen des erzeugten Rechtecksignals aufgrund einer zu großen Koppelkapazität (blaue Kurve) . . . . .	87
3.26	Gegentaktflusswandler . . . . .	87
3.27	Trafoaufbau mit parasitären Koppelkapazitäten . . . . .	88
3.28	Aus FEM-Simulation ermittelte Koppelkapazität des Transformators für zwei Ferrit Materialien und der skizzierten Wicklungsanordnung . . . . .	89
3.29	Regelung der Ausgangsspannung . . . . .	90
3.30	Schaltung zur Begrenzung der Flankensteilheit . . . . .	92
3.31	Vergleich der Vollbrücke bestückt mit verschiedenen MOSFETs . . . . .	95
3.32	realisierter Rechteckgenerator . . . . .	96
3.33	Trapezförmiges Spannungssignal mit verschiedenen Flankensteilheiten erzeugt mit dem Hochvoltmodul, $C_L$ ca. 60 pF . . . . .	97
4.1	Normierter Potentialverlauf in [V] der differentiellen Anregung im Falle eines Plattenkondensators a) und der realen Ionenfalle b) . . . . .	100
4.2	Simulierte Ionenbewegung bei einer Anregung mit einer spektralen Amplitude von $25\mu\text{V Hz}^{-1}$ . . . . .	102

---

4.3	Anregungspulse mit dazugehörigen Amplitudenspektren . . . . .	103
4.4	Beispiel eines mit SWIFT erzeugten Anregungssignals . . . . .	106
5.1	Parasitäre Kapazitäten einer Hälfte der Ionenfalle . . . . .	108
5.2	Messelektronik zur Ionendetektion . . . . .	111
5.3	Ein Kanal des ladungssensitiven Verstärkers . . . . .	113
5.4	Ersatzschaltbild des CSAs mit Rauschquellen . . . . .	115
5.5	Rauschspannungsdichte . . . . .	116
5.6	Kompensationsschaltung unter Verwendung eines Transkonduktanz- verstärkers, $C_{\text{Cap}}$ , $C_L$ und $C_K$ sind parasitäre Kapazitäten der Ionenfalle	118
5.7	Kompensationsschaltung mit invertierendem Verstärker, $C_{\text{Cap}}$ , $C_L$ und $C_K$ sind parasitäre Kapazitäten der Ionenfalle . . . . .	120
5.8	Bode-Diagramm . . . . .	121
5.9	Simulierte Rauschspannungsdichte . . . . .	122
5.10	Abgleichkondensator . . . . .	124
5.10	Frequenz- a) und Phasengang b) der beiden Kompensationslösungen, simuliert . . . . .	125
5.11	Rauschen am Ausgang des CSAs im Betrieb mit den beiden Kompen- sationslösungen. Für die rote Kurve gilt die rechte y-Achsenkalierung, simuliert . . . . .	126
5.12	Sallen-Key Filter mit Potentiometern . . . . .	128
5.13	Gemessener Frequenzgang des Filterverstärkers . . . . .	129
5.14	Monte-Carlo-Simulation der Potentiometertoleranz. Alle anderen Bau- teile wurden als ideal angenommen . . . . .	130
5.15	Signalaufbereitung der Anregungssignale . . . . .	131
5.16	Realisierter, zweikanaliger ladungssensitive Verstärker . . . . .	132
6.1	Gemessene Rauschspannungsdichte am Ausgang eines Kanals des la- dungssensitiven Verstärkers mit und ohne verbundener Kompensati- onsschaltung, ohne angelegtes Speicherfeld . . . . .	134
6.2	Rauschspannungsdichte gemessen vor dem Eingang des Filterverstärkers, mit rechteckförmigen Speicherfeldsignal bei einer Amplitude von 50 V und einer Frequenz von 350 kHz . . . . .	135
6.3	a) Rauschen eines Rechtecksignals mit einer Phase von $70^\circ$ zwischen den beiden Halbbrücken und einer Schaltfrequenz 350 kHz, b) Rauschen in Abhängigkeit der Flankensteilheit, gemessen bei einer Amplitude von 80 V und ansonsten gleichen Betriebsparametern wie a) . . . . .	135

---

6.4	Vergleich der Frequenzspektren von Xenon bei einem rechteck- und sinusförmigen Speicherfeldsignal, Messung . . . . .	137
6.5	Frequenzspektrum von Krypton mit dem unter a) dargestellten Speicherfeldsignal, Messung . . . . .	138
6.6	Analyse einer VCO-Mischung. Dynamiksteigerung durch selektive Anregung der Hintergrundkomponenten, blaue Kurve. In diesem Fall wurde ein sinusförmige Speicherfeld mit einer Frequenz von 1 MHz und einer Amplitude von 200 V verwendet. (Rote Kurve ca. 4000 Ionen) .	140
6.7	Selektivität über SWIFT-Signal . . . . .	141
6.8	Stabilitätsbereich in Abhängigkeit des Dutycycles eines idealen Rechtecks, Messung . . . . .	142
6.9	Übersprechen am Ausgang eines Kanals des CSA, Messung . . . . .	144
6.10	Frequenzspektrum aus Simulink-Simulation . . . . .	144



# Literaturverzeichnis

- [Al98] M. Aliman: *Ein Beitrag zur breitbandigen Massenspektrometrie mit elektrischen Ionenresonanzzellen*. Dissertation Messtechnik, Universität Wuppertal, 1998
- [Ak15] H. Aksakal: Ion dynamics in a Paul trap driven by various radio frequency waveforms. In: *International Journal of Mass Spectrometry*, 2015, DOI: 10.1016/j.ijms.2015.11.003
- [Am18] Amidon URL: [https://www.amidoncorp.com/product\\_images/specifications/1-09.pdf](https://www.amidoncorp.com/product_images/specifications/1-09.pdf). (besucht am 12.06.2018)
- [Ban13] S. Bandelow, G. Marx, L. Schweikhard: The stability diagram of the digital ion trap. In: *International Journal of Mass Spectrometry*, 2013, DOI: j.ijms.2012.12.013
- [Choi13] W. Choi: *New generation Super-Junction MOSFET for Lower Switching Noise and Reliable Operation by Controlled dv/dt and di/dt Switching Behavior*. In: *PCIM Europe*, 2013
- [Co00] M. S. Colclough: *A fast high-voltage amplifier for driving piezoelectric positioners*. In: *Review of Scientific Instruments*, 2000, DOI: 10.1063/1.1319984
- [Co76] M. B. Comisarow, A. G. Marshall: *Theory of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectroscopy. I. Fundamental equations and low-pressure line shape*. In: *The Journal of Chemical Physics*, 1976, DOI: 10.1063/1.431959
- [Co86] R. Cooks, L. Horn, M. Nappi, C. Weil, M. Somi, R. Julian: *Broad-Band Fourier Transform Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry*. In: *Analytical Chemistry*, 1996, DOI: 10.1021/ac960577s

- [Da95] P.H. Dawson: *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*, AIP-Press, Woodbury (1995, orig. 1976)
- [FeHa16] J. B. Fedison und M. J. Harrison: *COSS hysteresis in advanced superjunction MOSFETs*. In: IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC), 2016, DOI: 10.1109/APEC.2016.7467880
- [Fi59] E. Fischer: *Die dreidimensionale Stabilisierung von Ladungsträgern in einem Vierpolfeld*. In: Zeitschrift für Physik 156, 1959, DOI: 10.1007/BF01332512
- [Fr44] H.T. Friis: *Noise Figures of Radio Receivers*. In: Proceedings of the IRE, 1944, DOI: 10.1109/JRPROC.1944.232049
- [Frisch02] M. Frischmuth: *Massenspektrometrie mit chemischer Ionisierung (CI-MS) zur dynamischen Erfassung limitierter und nicht-limitierter Komponenten im Automobilabgas*. Dissertation, Universität Lüneburg, 2002
- [Gen05] S. Gençol: *Systeme und Schaltungen der Ionenresonanz-Massenspektrometrie*. Dissertation Messtechnik, Universität Wuppertal, 2005
- [Good89] S. Goodman, A. Hanna: *Method and apparatus for producing an arbitrary excitation spectrum for Fourier transform mass spectrometry*. Pat. US 4945234 A, 1956
- [Gr13] J. H. Gross: *Massenspektrometrie Ein Lehrbuch*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, DOI: 10.1007/978-3-8274-2981-0
- [Gu93] S. Guan, A. G. Marshall: *Stored waveform inverse Fourier transform axial excitation/ejection for quadrupole ion trap mass spectrometry*. In: Analytical Chemistry, 1993, DOI: 10.1021/ac00057a029
- [Hw96] W. Hwang, Y. Kim, M. Rudd: *New model for electron-impact ionization cross sections of molecules*. In: The Journal of Chemical Physics, 1996, DOI: 10.1063/1.471116
- [Jan16] A. Janulyte, Y. Zerega, M. Carette, C. Reynard, J. Andre: *Sensitivity and amplitude calibration of a Fourier transform 3D quadrupole ion trap mass spectrometer*. In: Journal of Mass Spectrometry, 2011, DOI: 10.1002/jms.1881

- [Ko02] N.V. Kononkov, M. Sudakov, D.J. Douglas: *Matrix methods for the calculation of stability diagrams in quadrupole mass spectrometry*. In: Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2002, DOI: 10.1007/978-3-540-78655-9
- [Kol16] H. Kolanoski, N. Wermes: *Teilchendetektoren Grundlagen und Anwendungen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016, DOI: 10.1007/978-3-662-45350-6
- [Kuh14] A. Kuhlicke, K. Palis, O. Benson: *Broadband linear high-voltage amplifier for radio frequency ion traps*. In: Review of Scientific Instruments, 2014, DOI: 10.1063/1.4901594
- [Lau15] A. Laue: *Sekundärionenmassenspektrometer für Elektronenmikroskope: Analytische und optische Bildgebung in einem Gerät*. Der Andere Verlag, 2015
- [Liu15] J. Liu, D. Zhang, M. Wang, L. Huang, Ling, D. Zhao: *A Cascaded Linear High-Voltage Amplifier Circuit for Dielectric Measurement*. In: IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2015, DOI: 10.1109/TIE.2015.2498129
- [Mar10] R. E. March, J. F.J. Todd: *Practical Aspects of Trapped Ion Mass Spectrometry: Theory and Instrumentation*. CRC Press, 2010, ISBN: 978-1420083712
- [Mar97] R. E. March, J. F.J. Todd: *Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry*. Wiley-Interscience, 2005, ISBN: 978-0-471-48888-0
- [Max1873] J.C. Maxwell: *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Clarendon Press, 1873
- [Mc06] R. Mathur und P. O'Connor: *Design and implementation of a high power rf oscillator on a printed circuit board for multipole ion guides*. In: Review of Scientific Instruments 77.1 (2006), 114101, DOI: 10.1063/1.2387881.
- [Na1909] H. Nagaoka: *The Inductance Coefficients of Solenoids*. In: Journal of the College of Science, Imperial University of Tokyo, vol. 27, 1909. NCID: AA00695779

- [NIST1] NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein: *Mass Spectra*. In: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, DOI: 10.18434/T4D303, (März 12, 2018).
- [NXP1] NXP URL: [https://www.nxp.com/docs/en/data-sheet/BF861A\\_BF861B\\_BF861C.pdf](https://www.nxp.com/docs/en/data-sheet/BF861A_BF861B_BF861C.pdf) (besucht am 12.06.2018)
- [Paul56] W. Paul, H. Steinwedel: *Verfahren zur Trennung bzw. zum getrennten Nachweis von Ionen verschiedener spezifischer Ladung*. Pat. DE 944900 C, 1956
- [Roz06] D. Rozic: *Analyse und Optimierung eines elektrischen Ionenresonanz-Massenspektrometers*. Shaker Verlag, 2006, ISBN: 978-3832250478
- [Ryz07] M. Robbins, O. Yoon, I. Zuleta, G. Barbula und R. Zare: *Computer-controlled, variable-frequency power supply for driving multipole ion guides*. In: Review of Scientific Instruments 79.3 (2008), 034702, DOI: 10.1063/1.2884148.
- [Sch93] Jae C. Schwartz, Mark E. Bier: *Matrix-assisted laser desorption of peptides and proteins using a quadrupole ion trap mass spectrometer*. In: Rapid Communications in Mass Spectrometry, vol. 7, 1993, DOI: 10.1002/rcm.1290070107
- [Ser15] H. Serra, N. Paulino: *Design of Switched-Capacitor Filter Circuits using Low Gain Amplifiers*. In: SpringerBriefs in Electrical and Computer Engineering, 2015, DOI: 10.1007/978-3-319-11791-1
- [Sy88] J. Syka, W. Fies, Jr.: *Fourier transform quadrupole mass spectrometer and method*. Pat. US 4755670A, 1988
- [TiSh08] U. Tietze und Ch. Schenk, *Electronic Circuits*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008, DOI: 10.1007/978-3-540-78655-9
- [Wa10] L. von Wangenheim: *On the Barkhausen and Nyquist stability criteria*. In: Analog Integrated Circuits and Signal Processing, 2010, DOI: 10.1007/s10470-010-9506-4

- [Wh82] H. A. Wheeler: *Inductance formulas for circular and square coils*. In: Proceedings of the IEEE, Ausgabe 70, Nummer 12, 1982 , DOI: 10.1109/PROC.1982.12504.
- [Xu16] F. Xu, Q. Dang, X.Dai, X. Fang, Y. Wang, L. Ding, C. Ding: *Characteristics of Ion Activation and Collision Induced Dissociation Using Digital Ion Trap Technology*. In: Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2016, DOI: 10.1007/s13361-016-1407-z