

Impaktion und Fragmentierung von Nanopartikeln im Niederdruck und Hochvakuum

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. Ruth Wernet
aus Stuttgart

Referent: PD Dr. Seipenbusch

Korreferent: Prof. Dr. Türk

Tag der mündlichen Prüfung: 08.06.2018



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Frühjahr 2012 bis zum Sommer 2016 in der Arbeitsgruppe Gas-Partikel-Systeme (GPS) am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM), Karlsruher Institut für Technologie.

Für die Betreuung meines Promotionsvorhabens bedanke ich mich bei meinem Doktorvater Herrn PD Dr. Seipenbusch, der mir stets mit Rat zur Seite stand. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Kasper für die Möglichkeit die Arbeit am MVM in der GPS durchführen zu können. Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Türk für seine Bereitschaft das Koreferat zu übernehmen. Den Mitarbeitern der Werkstätten, Optik- und Messtechniklabore, der IT und der Verwaltung danke ich für Ihre Hilfsbereitschaft. Weiterhin danke ich Frau Wernick und Herrn Dr. Meyer, den guten Seelen der GPS, sowie meinen Doktoranden-Kollegen für das angenehme Arbeitsklima. Meinen Projektpartnern im Cluster MPaC danke ich für ihre konstruktiven Anregungen und die Möglichkeit zum offenen Gedankenaustausch.

Bei Herrn Dr. Paur und seinen Mitarbeitern, besonders bei Herrn Baumann, Frau Hauser und Frau Teuscher aus der Abteilung Aerosol- und Partikeltechnologie des Instituts für Technische Chemie bedanke ich mich für die Aufnahme als „Gastforscherin“. Herrn Richard Thelen vom Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) danke ich für seine engagierte Unterstützung und die Möglichkeit die Messtechnik des IMT zu nutzen. Einen wesentlichen Teil zum Gelingen dieser Arbeit haben auch „meine“ fleißigen Studenten Herr Schunck und Herr Nazarenus beigetragen.

Schließlich bedanke ich mich herzlich bei allen jenen, die mir in der Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin nahestanden. Allen voran der unentbehrlichen Anke, den Nürnberger Mädels Anke und Sabine, Sebastian, meinem Bruder Roland und meinen Eltern. Dies ist auch eure Arbeit.

Abstract

As the mechanical stability of nanoparticle agglomerates influences the properties of nanomaterials, it is an important parameter to know. The impaction is a reliable method for its determination which can be conducted under low pressure conditions in an impactor (LPI) or under high vacuum conditions in a molecular beam apparatus (MSA). In order to analyze the agglomerates after impaction by TEM, TEM sampling meshes can be mounted on the impaction plates of both systems. When using a LPI, non-deposited particles can be detected by a down-stream electrometer. The pressure conditions at the particle inlet determine the impact velocity in both systems. Under low pressure conditions, the impact velocity can be approximated according to Marple (Marple, 1970), who stated it to be 85 % of the maximum gas jet velocity. This rule is not applicable for high vacuum in the MSA, therefore, the impact velocity in this device has to be measured right before the impaction plate. For both devices, the degree of fragmentation of the agglomerates is obtained from TEM-image analysis. Based on the information of impact velocity, respectively the impact energy and the associated degree of fragmentation, the binding energy of inter-particle contacts can be calculated.

Regarding the impaction, three scenarios are possible.

- The impaction energy is too low for particle deposition on the impaction plate. Therefore, sampling is impossible. Particles penetrate a LPI completely.
- The impaction energy is sufficient for particle deposition and particles stick to the impaction plate. Inter-particle contacts within agglomerates may break up. From TEM-image analysis, the degree of fragmentation caused by a certain impact energy can be calculated and. Particles do not penetrate the LPI.
- If the impaction energy is high enough, particles will hit the impaction plate and escape from it by bouncing immediately. During the short time of contact between the particle and the impaction plate electrical charge can be transferred. Quantity and direction of the charge transfer depend on several parameters, such as the work function of the involved materials. A LPI combined with a down-stream electrometer can measure the charging state of the bounced particle fraction and allows for studies on the charge transfer process.

In the first work package, deagglomeration and bouncing of agglomerates were examined. The set-up involved an LPI combined with a down-stream electrometer. The material of the impaction plate was varied to influence the direction of charge transfer. Therefore, isolating, conductive and semi conductive materials were employed. In this way, electrical charge and re-charge were observed. Furthermore, TEM sampling meshes were used as impaction plates resulting in a simultaneous monitoring of deagglomeration, particle deposition and bouncing. It was shown, that for a specific particle species deformation and deposition start at the same impact energy. Additionally, deformation by flattening occurs to aggregates before inter-particle bonds start breaking up. The maximum degree of fragmentation was about 90 %.

In order to investigate the influence of the Marple approximation on the results of the fragmentation experiments conducted under low pressure conditions, a MSA was utilized. For a precise measurement of the impact velocity a laser light barrier was developed and implemented into the MSA right before the impaction plate. As drag forces are negligible within the high vacuum of the MSA, the measured particle velocity equals the real impact velocity. Fragmentation experiments were carried out with various metallic and metal-oxide particles, of which the Pt agglomerates are particularly worth mentioning. These corresponded to the work of Seipenbusch et al. (Seipenbusch et al., 2007), who calculated the impact velocity according to Marple. Since the results of the present work agree with

those of the literature cited, it is concluded that the Marple estimation is suitable for the determination of the agglomerate strength in the LPI.

In order to study the influence of bouncing particles on the fragmentation results in the MSA, particle samples were collected on greased TEM meshes and compared to samples on non-greased TEM meshes. As the primary particle size distributions of both samples were nearly identical, a size independent particle bouncing was demonstrated. It was investigated whether interdigitated electrodes are suitable for the detection of deposited particles or even for the identification of particle morphology. Aiming to make the differences in the particle morphology clear, spherical individual particles, agglomerates and aggregates were deposited on the electrodes. For this purpose, a mask was designed and a procedure for their positioning developed. The particle deposition caused a measurable change in the electrode capacity, indicating a basic ability to detect particles.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Methodische und theoretische Grundlagen	5
2.1	Methoden der Aerosol-Generierung	5
2.1.1	Partikeln aus dem Funkengenerator	5
2.1.2	Die Chemische Gasphasensynthese	5
2.1.3	Erzeugung eines Aerosols durch Vernebelung	6
2.1.4	Erzeugung eines Aerosols durch Wirbelschichtaustrag	6
2.2	Trägheitsabscheidung von Partikeln im Niederdruckimpaktor	6
2.3	Penetration des Niederdruckimpaktors und Ladungstransfer	7
3	Experimentelle Methoden der Partikelimpaktion	9
3.1	Arbeiten im Niederdruck	9
3.1.1	Aufbau zur Impaktion im Niederdruck	9
3.1.2	Berechnung der Impaktor-Penetration	9
3.2	Arbeiten im Hochvakuum.....	10
3.2.1	Aufbau der Molekularstrahlapparatur	10
3.2.2	Messung der Impaktionsgeschwindigkeit via Lichtschranke	10
3.2.3	Charakterisierung des MSA-Einlasssystems.....	13
3.3	Generierung der Aerosol-Partikeln für Impaktionsversuche.....	14
3.3.1	Cu- und Pt-Partikeln aus dem Funkengenerator	14
3.3.2	Gasphasen-Synthese von SiO ₂ -Partikeln.....	15
3.3.3	Erzeugung eines Polystyrol-Aerosols	16
3.3.4	Erzeugung eines Al ₂ O ₃ -Aerosols	17
3.4	Partikelcharakterisierung anhand von TEM-Aufnahmen.....	17
3.4.1	Der Fragmentierungsgrad aus TEM-Bruchbildern.....	17
3.4.2	Grafische Bestimmung des Primärpartikeldurchmessers	18
3.4.3	Box Counting zur Bestimmung der fraktalen Dimension	19
3.5	Berechnung relevanter Energien	20
3.5.1	Berechnung der kinetischen Energie.....	20
3.5.2	Berechnung der Einsatz-Energie.....	20
3.5.3	Berechnung der van der Waals Energie.....	20
4	Ergebnisse der Arbeiten im Niederdruckimpaktor und der Molekularstrahlapparatur.....	22
4.1	Impaktion im Niederdruckimpaktor	22
4.1.1	Korrelation von Deagglomeration und Penetration.....	22
4.1.2	Abscheidecharakteristik von SiO ₂ -Partikeln	25
4.2	Experimente im Hochvakuum einer Molekularstrahlapparatur.....	26
4.2.1	Charakterisierung des MSA-Einlasssystems.....	27
4.2.2	Variation der Partikelgeschwindigkeit	29
4.2.3	Die Festigkeit von Cu- und Pt-Agglomeraten	30
4.2.4	Die Fragmentierung von Al ₂ O ₃ -Partikeln	33
4.3	Zusammenfassung der Arbeiten im Niederdruckimpaktor und der Molekularstrahlapparatur	33
5	Interdigitale Kontakte zur Bestimmung des Agglomerationszustands	35
5.1	Messung der IDK-Kapazität durch Impedanz-Spektroskopie.....	35
5.2	Die Elektroden	36

5.2.1	Feinste interdigitale Kontakte	37
5.2.2	Kommerzielle interdigitale Elektroden	37
5.3	Partikeldeposition	38
5.3.1	Belegung der IDK mit Partikeln.....	38
5.3.4	Belegung der IE mit Partikeln	41
5.4	Verwendete Messtechnik.....	41
5.5	Ergebnisse der kapazitiven Methoden	41
5.5.1	Einfluss der Partikeldeposition auf die Kapazität der IDK	41
5.5.2	Einfluss der Partikeldeposition auf die Kapazität der IE	44
5.6	Fazit zur Partikelcharakterisierung mittels IDK.....	45
6	Zusammenfassung	46
7	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	47
8	Abbildungsverzeichnis	50
9	Literaturverzeichnis.....	52

1 Einleitung

Die Eigenschaften von Nanopartikeln werden in der Entwicklung und Verbesserung von Technologien genutzt und, falls möglich, gezielt eingestellt. So wundert es nicht, dass diese „Zwerge“ in verschiedensten Anwendungen, die von Gassensoren über die Zugabe als Additive in Kunst- und Baustoffen bis hin zur Katalyse reichen, eingesetzt werden. Bei der Katalyse ist beispielsweise der Erhalt der spezifischen Oberfläche entscheidend für die Lebensdauer von geträgerten Nanokatalysatoren. Durch die Modifikation der Nanoträgerpartikeln kann der Verlust der Katalysatoraktivität jedoch minimiert werden (Faust, 2015).

Bei der industriellen Herstellung von Nanopartikeln in der Gasphase liegt das Produkt in der Regel in agglomerierter Form vor. Die mechanische Festigkeit dieser Nanoagglomerate beeinflusst ihre Handhabbarkeit und wirkt sich direkt auf ihre technischen Eigenschaften aus. So ist beispielsweise bei der Herstellung von Li-Ionen-Batterien die Trockenmischung des Carbon Black (CB, Industrieruß) ein entscheidender Schritt, denn die Deagglomeration des CB-Pulvers wirkt sich negativ auf die elektrische Leitfähigkeit der Elektroden aus (Wenzel, Moeller, & Nirschl, 2014). Gegenteilig verhält es sich mit der Agglomeratgröße von ZnO-Partikeln, die wachstumsinhibierend auf Bakterien wirken (Vielkind, Kampen, & Kwade, 2013). In diesem Anwendungsfeld erzielen kleine Agglomerate die besseren Ergebnisse. Doch nicht nur der Nutzen der Nanotechnologie, sondern auch das gesundheitliche Gefährdungspotential für den Menschen beim Umgang mit Nanopartikeln ist ein aktuelles Forschungsfeld. Per Definition fallen Nanopartikeln (maximaler Durchmesser 100 nm) in die Feinstaubkategorie PM_{2.5} (particulate matter), die Partikeln eines aerodynamischen Durchmessers von bis zu 2,5 µm beinhaltet. Partikeln dieser Klasse können über die Atemwege bis in die feinsten Strukturen der Lunge, die Alveolen, gelangen und auf diese Weise Krankheiten wie Staub- und Asbestlunge (Silikose, Asbestose) verursachen. In einer *in vitro* Studie über die Aufnahme von CeO₂-Nanopartikeln in humane Lungen-Fibroblasten wurde gezeigt, dass ausschließlich agglomerierte Partikeln in die Zellen gelangten (Limbach et al., 2005). Andererseits wurde *in vitro* die dispergierende Wirkung der wesentlichen Lungen-Surfaktant-Komponente DPPC (Dipalmitoylphosphatidylcholin) auf Dieselruß-Agglomerate nachgewiesen (Wallace et al., 2006). Aufgrund der Komplexität des realen biologischen Systems ist unklar, in welcher Form Partikeln aufgenommen werden. Es ist jedoch gut vorstellbar, dass die Festigkeit von Agglomeraten, ob sie nun vor Ort entstehen oder dispergiert werden, einen Einfluss auf den Vorgang der Partikelaufnahme und das damit verbundene potentielle Gesundheitsrisiko besitzt.

Die genannten Beispiele bilden nur einen kleinen Ausschnitt aus dem vielfältigen Vorkommen von Nanoagglomeraten ab, und verdeutlichen doch eindrücklich das Interesse an der Charakterisierung dieser Strukturen anhand der Agglomeratfestigkeit.

Für die Bestimmung der Festigkeit von Nanoagglomeraten steht eine Reihe von Techniken zur Verfügung. Zum einen ist das nanostructure manipulation device (NSMD, Gerät zur Manipulation von Nanostrukturen) zu nennen, mit dem nanoparticle chain aggregates (NCA, kettenförmige Nanopartikelaggregate) untersucht werden können. Das Herzstück des NSMD bildet eine Metall-Scheibe, in deren Mitte sich ein Schlitz befindet, über den die NCA gelegt werden. Die Scheibe wird auf einem speziellen Halter fixiert, der kontrolliert auseinandergefahren werden kann, wodurch sich der Schlitz verbreitert und die aufliegenden Partikelketten eine Zugspannung erfahren. Wird das NSMD in einem Transmissionselektronen-Mikroskop (TEM) aufgestellt, können zeitgleich zur Kettendehnung TEM-Aufnahmen gemacht werden (Suh, Prikhodko, & Friedlander, 2002). Auf diese Weise ist die NCA-Deformation bis zum endgültigen Auseinanderbrechen zu beobachten. Zugspannung kann aber auch mit einem Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope, AFM) auf NCA aufgebracht werden. Dabei wird die Cantilever-Spitze in eine NCA-Probe abgesenkt und anschließend angehoben. Einige NCA bleiben bei diesem Vorgang an der Spitze hängen und erfahren zunehmende Zugspannung, je weiter die Spitze angehoben wird. Anhand der bekannten Federkonstanten des Cantilevers

und seiner Auslenkung kann die wirkende Kraft, und daraus abgeleitet die Zugfestigkeit der NCA, berechnet werden (Rong, Pelling, Ryan, Gimzewski, & Friedlander, 2004).

Doch nicht nur Zugspannung stellt die Festigkeit von Agglomeraten auf die Probe, auch die Prallbeanspruchung führt zum Bruch von interpartikulären Bindungen. Hierbei hat sich der einstufige Niederdruckimpaktor (single-stage low pressure impactor, LPI) nach Fernández da la Mora (Fernández de la Mora, Rao, & McMurry, 1990) bewährt, in dem Partikeln durch eine Düse in eine Niederdruckkammer hinein beschleunigt und dort aufgrund ihrer Trägheit auf einer Prallplatte abgeschieden werden. Über den Druck in der Impaktionskammer wird die Impaktionsgeschwindigkeit, beziehungsweise die Impaktionsenergie, eingestellt. Zur Probennahme von impaktierten Partikeln wird auf der Prallplatte ein TEM-Netz befestigt. Die Auswertung von TEM-Aufnahmen mit dem Ziel, den Fragmentierungsgrad von Agglomeraten zu bestimmen, ist eine etablierte Methode (Gensch & Weber, 2014; Seipenbusch et al., 2009). Der Agglomerationszustand ist auf diese Art gut zugänglich, jedoch ist der zu betreibende zeitliche Aufwand beträchtlich. Weiterhin besteht die Gefahr einer unbewussten Selektivität bei der Auswahl der betrachteten Aufnahmen, wenn ein bestimmtes Ergebnis der Probenauswertung erwartet wird. Die Auswertung der gesamten Partikelprobe ist aufgrund der Größe des TEM-Netzes im Verhältnis zum Bildausschnitt einer TEM-Aufnahme nicht praktikabel.

Damit eine Korrelation zwischen Fragmentierungsgrad und Impaktionsenergie hergestellt werden kann, muss die Impaktionsgeschwindigkeit bekannt sein. Die einfachste Methode diese abzuschätzen beruht auf der Arbeit von Marple, der zufolge Partikeln mit 85 % der maximalen Gasgeschwindigkeit impaktieren (Marple, 1970). In neuerer Zeit wurde die Impaktionsgeschwindigkeit mit einem Laser-Doppler-Anemometer gemessen und dabei aufgedeckt, dass Nanopartikeln bei einem Kammerdruck von 20 mbar nur mit 54 % der Gasgeschwindigkeit impaktieren (Reuter-Hack, Weber, Rösler, & Kasper, 2007). Diese Diskrepanz zur Marple-Abschätzung wurde von einer aktuellen CFD-gestützten Simulation bestätigt (Rennecke & Weber, 2013). Sie zeigte die Überschätzung geringer Impaktionsgeschwindigkeiten, und umgekehrt, die Unterschätzung hoher Impaktionsgeschwindigkeiten durch Marple auf. Weiterhin bezifferten Fragmentierungsexperimente an Nanoagglomeraten im LPI, die sich der Marple-Abschätzung bedienten, die interpartikuläre Bindungsenergie auf ein Vielfaches höher, als es die theoretische Bindungsenergie nach van der Waals vorher sagt (Seipenbusch, Froeschke, Weber, & Kasper, 2002; Froeschke, Kohler, P. Weber, & Kasper, 2003; Seipenbusch, Toneva, Peukert, & Weber, 2007). Inwieweit die Ungenauigkeit der Geschwindigkeitsabschätzung die Ergebnisse dieser Arbeiten beeinflusste, blieb bis jetzt ungeklärt.

Bei der Prallfragmentierung, oder allgemeiner gesprochen, bei der Trägheitsabscheidung von Partikeln, können in Abhängigkeit der Impaktionsenergie grundsätzlich drei Fälle auftreten.

- Die Impaktionsenergie ist zu gering, um Partikeln auf der Prallplatte abzuschneiden. Die Partikeln penetrieren den Impaktor ohne Kontakt zur Prallplatte.
- Bei ausreichender Impaktionsenergie werden die Partikeln auf der Prallplatte abgeschieden und bleiben dort haften. Da sie den Impaktor nicht verlassen, wird der Impaktor nicht penetriert. Handelt es sich bei Partikeln um Agglomerate, kann die Impaktionsenergie interpartikuläre Bindungen aufbrechen. Auf der Prallplatte bleiben dann dementsprechend nur Fragmente des ursprünglichen Agglomerats haften.
- Wird die Impaktionsenergie weiter erhöht, überwinden die Partikeln die adhäsiven Kräfte zur Prallplatte und springen ab. Dies geschieht sowohl für einzelne Partikeln als auch für fragmentierte Agglomerate. Durch das Abspringen von Partikeln nimmt die Impaktorpenetration mit zunehmender Impaktionsenergie zu.

Während des kurzen Kontakts der Partikeln zur Prallplatte kann elektrische Ladung übertragen werden. Quantität und Richtung der Umladung unterliegen einer Reihe von Parametern, wie beispielsweise der Kontaktzeit und Kombination der in Kontakt kommenden Materialien. Der Ladungszustand der Partikeln nach

dem Abspringen kann durch ein dem Impaktor nachgeschaltetes Elektrometer erfasst und dadurch Informationen über den Prozess des Ladungstransfers gewonnen werden. Die Literatur behandelt das Abspringen von Partikeln häufig im Kontext des elektrischen Niederdruckimpaktors (electrical low pressure impactor, ELPI), der Partikeln aerodynamisch im Prinzip eines Kaskadenimpaktors klassiert (Virtanen et al., 2011), (Kuuluvainen, Arffman, Saukko, Virtanen, & Keskinen, 2013). Die Partikelkonzentration einer Trägheitsklasse wird anhand des elektrischen Stroms gemessen, der von aerodynamisch klassierten und zuvor elektrisch geladenen Partikeln bei der Abscheidung auf einer Impaktorstufe induziert wird (Keskinen, Pietarinen, & Lehtimäki, 1992). Wenn beim Kontakt der Partikeln mit dem Impaktionsuntergrund ein Ladungstransfer stattfindet, führt das Abspringen der Partikeln bei diesem Messprinzip zu Komplikationen in der Auswertung. Dann gelangen die Partikeln mit verändertem Ladungszustand in die nächste Impaktorstufe und verfälschen den dort gemessenen Ladungsstrom. In der Folge wird der Anteil der kleinen Partikelfraktionen eines Aerosols überbewertet (Jain & Petrucci, 2015).

Die vorliegende Arbeit behandelt die Impaktion und die Fragmentierung von Nanopartikeln im Hochvakuum und im Niederdruck. Zusätzlich wird eine neuartige Methode zur Unterscheidung von Einzelpartikeln und agglomerierten Partikeln getestet. Im Detail gliedert sich das Arbeitsprogramm in drei Themenfelder, deren Problematik oder offene Fragestellungen bereits angesprochen wurden:

Mit Blick auf die Aerosol-Messtechnik stehen als erster Schwerpunkt die Deagglomeration und das Abspringen von Agglomeraten vom Impaktionsuntergrund im Fokus des Interesses. Für die Fragmentierungsexperimente wurde ein einstufiger LPI gewählt, dem ein Elektrometer zur Detektion von abspringenden Partikeln nachgeschaltet werden kann. Das Material der Prallplatte wurde variiert, um Einfluss auf die Richtung der Kontaktaufladung zu nehmen. Dies geschah durch die Bildung von Kontakten aus isolierendem und elektrisch leitendem Material beziehungsweise halbleitendem Material. Auch TEM-Netze wurden als Impaktionsuntergrund verwendet. Sie erlaubten die Bestimmung des Fragmentierungsgrads in Abhängigkeit des Kammerdrucks. Auf diese Art wurden Deagglomeration, Abscheidung und Abspringen sowie der potentiell auftretende Ladungstransfer simultan erfasst. Die Ergebnisse sind Inhalt des Kapitels 4.1.

Im zweiten Arbeitspaket wird der Einfluss der Geschwindigkeitsabschätzung nach Marple auf die Ergebnisse der Fragmentierung untersucht. Dazu wurde eine Molekularstrahlapparatur (MSA) mit Laser-Lichtschanke in Betrieb genommen. Das Hochvakuum der Molekularstrahlapparatur bietet den Vorteil der quasi-widerstandslosen Partikelbewegung, sodass die Geschwindigkeit, die mittels Lichtschanke kurz vor der Prallplatte gemessen wird, der tatsächlichen Impaktionsgeschwindigkeit entspricht. Fragmentierungsexperimente wurden mit Cu- und Pt-Agglomeraten sowie mit Al_2O_3 -Partikeln durchgeführt. Da die Pt-Agglomerate denen der Arbeit von Seipenbusch et al. (Martin Seipenbusch et al., 2007) entsprachen, ermöglichten sie den direkten Vergleich der Ergebnisse bezüglich der interpartikulären Bindungsenergie. Das Einlasssystem in die Molekularstrahlapparatur, bestehend aus einer feinen Glaskapillare, wurde außerdem betrachtet. Kern dieser Studie waren der kritische Volumenstrom und der Partikel-Transferfaktor in die MSA bei Variation der Kapillarlänge. Die Arbeiten mit der Molekularstrahlapparatur werden in Kapitel 4.2 besprochen.

Das dritte Themenfeld behandelt eine neuartige Alternative zur Bestimmung des Fragmentierungsgrads aus der TEM-Bildanalyse. Hierfür wurden interdigitale Elektroden (IDE) hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Unterscheidung von Einzelpartikeln und Agglomeraten untersucht. Mit der Impedanz-Spektroskopie (IS) können frequenzabhängige elektrische Eigenschaften wie die Kapazität des Elektroden-Systems bestimmt werden. Mit Nanopartikeln belegte IDE finden beispielsweise als Gassensoren Verwendung (Hülser, Wiggers, Kruijs, & Lorke, 2005) oder dienen der Identifizierung der Partikelgröße in Suspensionen (Zhao, Wang, & Hammond, 2013). In der vorliegenden Arbeit sollte durch Partikeldeposition die Kapazität der IDE beeinflusst werden. Diese ist abhängig von Größe und Material der deponierten Partikeln, sodass bei konstanter deponierter Partikelmasse und gleichem Partikelmaterial ein Zusammenhang zwischen der Partikelgröße, bezie-

ungsweise dem Agglomerationszustand, und der Kapazitätsänderung erwartet wurde. Kapitel 5 widmet sich dieser Aufgabenstellung und schließt damit die Arbeiten rund um das Thema Fragmentierung von Nanoagglomeraten ab.

2 Methodische und theoretische Grundlagen

Essentiell für die Experimente der vorliegenden Arbeit waren gasgetragene Partikel. Deshalb werden im folgenden Unterkapitel zunächst die Grundlagen der verwendeten Methoden der Aerosol-Generierung vorgestellt. Es folgt die Vorstellung der Trägheitsabscheidung von Partikeln im Niederdruck, bei der auf die Einsatzgebiete der Trägheitsabscheidung und auf die Strömungsbedingungen der Partikel im Niederdruckimpaktor eingegangen wird. In einem weiteren Unterkapitel werden die Penetration des Niederdruckimpaktors und der Ladungstransfer bei Kontakt von Prallplatte und Partikeln erläutert.

2.1 Methoden der Aerosol-Generierung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit kam eine Vielzahl von Methoden der Aerosol-Generierung zum Einsatz. Ein kurzer Überblick wird im Folgenden gegeben.

2.1.1 Partikeln aus dem Funkengenerator

In einem Funkengenerator stehen sich zwei metallische Elektroden gegenüber, die in einer Parallelschaltung an einen Kondensator und ein Hochspannungsnetzteil zum Laden des Kondensators angeschlossen sind (Tabrizi et al., 2009). Während der Kondensator geladen wird, baut sich auch zwischen den Elektrodenspitzen ein elektrisches Feld auf, dessen Stärke mit dem Ladungszustand des Kondensators zunimmt. Das Gas im Elektrodenspalt wird zunehmend ionisiert bis die Überschlagsspannung erreicht ist und ein leitender Plasmakanal den Funkensprung und die Kondensatorentladung ermöglicht. Für einige Mikrosekunden erreicht der Funke Temperaturen von 20.000 bis 30.000 K (Reinmann & Akram, 1997), sodass Material von den Elektrodenspitzen abdampft. Der Metaldampf liegt im Elektrodenspalt übersättigt vor und es bilden sich stabile Keime, die zu Partikeln anwachsen. Typischerweise handelt es sich hierbei um sehr kleine Partikel im Größenbereich von 1 nm bis 9 nm, die wegen ihrer hohen Anzahlkonzentration kollidieren und, je nach Temperatur, teilweise oder vollständig koaleszieren (Meuller et al., 2012). Die Produktionsrate hängt im Wesentlichen von der Funkenenergie E_{Funk} und der Funkenfrequenz f_{Funk} ab, die nach den Gleichungen (1) und (2) berechenbar sind. Beide Größen sind Funktionen der Kondensatorkapazität C und der gasspezifischen Entladespannung V_d . Für die Berechnung der Funkenfrequenz wird weiterhin der Stromfluss I benötigt.

$$E_{\text{Funk}} = 0,5 \cdot C \cdot V_d^2 \quad (1)$$

$$f_{\text{Funk}} = \frac{I}{C \cdot V_d} \quad (2)$$

2.1.2 Die Chemische Gasphasensynthese

Die Chemische Gasphasensynthese (Chemical Vapour Synthesis, CVS) dient der Herstellung gasgetragener Nanopartikeln aus flüssigen Präkursoren (Vorläufersubstanzen). In einem temperierten Bubbling-System wird der Trägergasstrom mit dem Präkursor beladen und anschließend in einem Rohrofen erhitzt. Die thermische Zersetzung des Präkursormoleküls leitet die homogene Keimbildung ein, der das Partikelwachstum folgt. Entsprechend des Präkursors können metalloxidische Partikeln erzeugt werden, deren Durchmesser vornehmlich durch den Volumenstrom des Trägergases und die Temperatur des Bubbling-Systems einstellbar ist.

2.1.3 Erzeugung eines Aerosols durch Vernebelung

Die Partikeln einer Suspension können durch Vernebelung in die Gasphase transferiert werden. Dafür wird die vorgelegte Suspension mit einer Zweistoffdüse, die nach dem Injektor-Prinzip arbeitet, in kleine Tröpfchen zerstäubt. Große Tröpfchen, beziehungsweise Agglomerate, werden durch einen Trägheitsabscheider aus dem Aerosol entfernt. Anschließend wird das Aerosol durch einen Diffusionstrockner geführt, wo ihm Silicagel die Feuchtigkeit entzieht. Werden in der Suspension definierte Partikeln vorgelegt, kann auf diese Weise ein reproduzierbares Aerosol hergestellt werden. Die Partikelkonzentration des Aerosols ist durch den Düsenvordruck regelbar.

2.1.4 Erzeugung eines Aerosols durch Wirbelschichtaustrag

Eine unkonventionelle Methode Aerosole herzustellen, ist die Überführung von Feststoffpartikeln in die Gasphase mithilfe der Wirbelschicht. Bei einer Wirbelschicht handelt es sich zunächst um eine Festbettschüttung, die von unten von einem Fluid angeströmt wird. Mit zunehmender Anströmgeschwindigkeit wird die Schüttung aufgelockert bis ein Fließbett entsteht. Wird die Anströmgeschwindigkeit weiter erhöht, werden Partikeln ausgetragen. Dieser Effekt kann für die Generierung eines Aerosols aus in Pulverform vorliegenden Nanopartikeln genutzt werden.

2.2 Trägheitsabscheidung von Partikeln im Niederdruckimpaktor

Die Trägheitsabscheidung von Partikeln im Niederdruckimpaktor (LPI) (Fernández de la Mora et al., 1990) hat sich zu einer bewährten Aerosol-Messtechnik für die Bestimmung der effektiven Dichte von gasgetragenen Partikeln entwickelt (Weis, Seipenbusch, & Kasper, 2015; Heel & Kasper, 2005; Seipenbusch, Heel, Weber, & Kasper, 2002). Außerdem wurde der Niederdruckimpaktor eingesetzt, um die Kontaktaufladung und die effektive Fließspannung von metallischen Nanopartikeln zu untersuchen ((Weber & Wu, 2009); (Rennecke & Weber, 2014)). Darüber hinaus können mit dem Niederdruckimpaktor Partikelproben für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) genommen werden, die der Bestimmung des Fragmentierungsgrads und der Festigkeit von Nanopartikelagglomeraten dienen (Gensch & Weber, 2014);(M Seipenbusch et al., 2002).

Ein Niederdruckimpaktor besteht aus einer Impaktionskammer, in die über zwei Düsen das Aerosol eingeleitet wird (Abbildung 1). Die erste Düse wird kritisch betrieben und dient dazu, den Aerosolfluss konstant zu halten. Damit der Drucksprung über diese Düse kritisch bleibt (Kapitel 3.2.3), darf der Kammerdruck nicht zu hoch angesetzt werden. Die zweite Düse beschleunigt das Aerosol senkrecht auf die Prallplatte. Der Gasstrom erfährt vor der Prallplatte eine 90°-Umlenkung, der die Partikeln bei ausreichender Trägheit nicht folgen können und die daher auf der Prallplatte abgeschieden werden.

Die Impaktionsgeschwindigkeit v der Partikeln wird über den Kammerdruck p_{imp} eingestellt und ist nach Gleichung (3) aus den Größen Umgebungsdruck p_0 , Volumenstrom \dot{V}_0 und Düsenquerschnittsfläche $A(W)$ zu berechnen (Marple, 1970).

$$v = 0,85 \frac{p_0 \cdot \dot{V}_0}{A(W) \cdot p_{\text{imp}}} \quad (3)$$

Die Abscheidecharakteristik eines Niederdruckimpaktor wird mit der Stokes-Zahl St beschrieben, die die Stoppdistanz s einer Partikel auf den Durchmesser der Impaktionsdüse W bezieht. In die Berechnung der Stokes-Zahl nach Gleichung (4) fließen die Partikeldichte ρ_p , der Partikeldurchmesser x , die dynamischen Gasviskosität η , die Gasgeschwindigkeit u und die Schlupf-Korrektur C_{slip} ein.

$$St = \frac{s}{W} = \frac{\rho_p \cdot C_{slip} \cdot x^2 \cdot u}{18 \cdot \eta \cdot W} \quad (4)$$

Die Knudsen-Zahl Kn nach Gleichung (5) setzt die mittlere freie Weglänge λ ins Verhältnis zum Partikelradius r , bzw. Partikeldurchmesser x , und verdeutlicht, unter welchen Bedingungen die Partikel strömen. Gilt $Kn \ll 1$, folgt der Aerosolstrom den Regeln der Kontinuumsmechanik (Kontinuum-Regime). Für $Kn \gg 1$ ist der freie Raum zwischen den einzelnen Gasmolekülen und den Partikeln des Aerosols sehr groß, sodass die Interaktion in Form von gegenseitigen Stößen nur noch vereinzelt stattfindet (frei-molekularer Bereich). Dazwischen liegt der Übergangsbereich, in dem die Partikel umgebende Gasstrom gerade noch als kontinuierlich betrachtet wird. Um diese Annäherung mit dem realen Gasverhalten in Einklang zu bringen, wird der Schlupf-Korrektur-Faktor C_{slip} nach (6) eingeführt (Baron & Willeke, 2001). In der Literatur werden für Feststoffpartikeln mit $x < 100$ nm bei $\lambda = 66,4$ nm die Parameter $A = 1,142$, $B = 0,558$ und $C = 0,999$ angegeben (Allen & Raabe, 1985).

$$Kn = \frac{\lambda}{r} = \frac{2 \cdot \lambda}{x} \quad (5)$$

$$C_{slip} = 1 + Kn \left[A + B \cdot \exp\left(\frac{-C}{Kn}\right) \right] \quad (6)$$

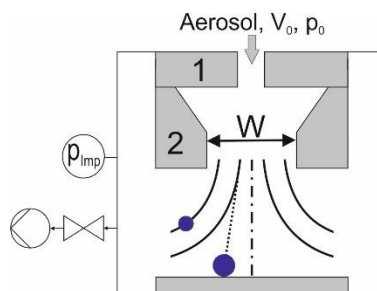


Abbildung 1: Schema eines Niederdruckimpaktors, 1) kritische Düse, 2) Beschleunigungsdüse; nur relativ leichte Partikeln werden vom Gasstrom umgelenkt und entgehen der Prallplattenabscheidung.

2.3 Penetration des Niederdruckimpaktors und Ladungstransfer

Die Penetration gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der eine Partikel den Niederdruckimpaktor passiert. Typischerweise nimmt die Penetration mit zunehmender Impaktionsenergie ab, da vermehrt Partikeln auf der Prallplatte abgeschieden werden. Bei weiter zunehmender Impaktionsenergie setzt das Abspringen der Partikeln ein, das sich in der Zunahme der Penetration widerspiegelt. Dieses Abspringen der Partikeln nach Kontakt setzt ab der kritischen Partikelgeschwindigkeit ein, die sich umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser verhält (Dahneke, 1971); (Weir & McGavin, 2008). Bestehen eine Partikel und die Prallplatte aus unterschiedlichen Metallen, wird während des kurzen Kontakts vor dem Abspringen elektrische Ladung übertragen. Viele Faktoren, wie der ursprüngliche Ladungszustand der Partikeln, die Größe der Kontaktfläche, die Kontaktzeit und die involvierten Materialien, beeinflussen diesen Vorgang (John, Reischl, & Devor, 1980). Die treibende Kraft des Ladungstransfers ist die Kontakt-Potential-Differenz $V_{1/2}$, die auf den unterschiedlichen Fermi-Niveaus der in Kontakt stehenden Körper beruht. Dabei gibt das Material mit der niedrigeren Austrittsarbeit ϕ_M Elektronen an das andere Material ab (Harper, 1951). Die Kontakt-Potential-

Differenz $V_{1/2}$ wird nach Gleichung (7) berechnet, wobei die Indizes „1“ und „2“ für die sich berührenden Metalle stehen und e der Elementarladung entspricht.

$$V_{1/2} = -\frac{(\phi_{M1} - \phi_{M2})}{e} \quad (7)$$

Treten ein isolierendes und ein metallisches Material in Kontakt, wird dieses Elektronentransferkonzept streng genommen ungültig, denn Isolatoren verfügen nicht über die benötigten beweglichen Ladungsträger. Unter der Annahme, dass Isolatoren an ihrer Oberfläche begrenzt Ladungsträger zur Verfügung stellen können, wird ihnen dennoch eine effektive Austrittsarbeit ϕ_I zugeordnet. Die Kontakt-Potential-Differenz für einen Isolator-Metall-Kontakt wird somit nach Gleichung (8) berechnet (Matsusaka, Maruyama, Matsuyama, & Ghadiri, 2010).

$$V_{1/2} = -\frac{(\phi_I - \phi_M)}{e} \quad (8)$$

3 Experimentelle Methoden der Partikelimpaktion

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden der Arbeiten im Niederdruck und im Hochvakuum vorgestellt. Außerdem wird detailliert auf die Generierung der verwendeten Aerosole und die Partikelcharakterisierung eingegangen. Es folgt ein Unterkapitel zur Berechnung der relevanten Energien.

3.1 Arbeiten im Niederdruck

3.1.1 Aufbau zur Impaktion im Niederdruck

Der Aufbau für die Experimente im Niederdruck ist in Abbildung 2 skizziert. In einem ersten Schritt wurden die Partikeln mit einem bipolaren Kr^{85} -Strahler neutralisiert und in einem DMA (3070, TSI) klassiert. Für die Berechnung der Impaktor-Penetration (Kapitel 3.1.2) wurde die Konzentration der SiO_2 -Partikeln mit einem CPC (3775, TSI) gemessen. Im Fall von Pt-Partikeln wurde mit einem Elektrometer die Spannung, die mit einem durch Partikel-Ladung hervorgerufenen Stromfluss einhergeht, erfasst. Eine kritische Düse stellte den Volumenstrom in den Impaktor auf konstant $0,3 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ und überführte die Partikeln in den Niederdruck. Die Partikeln wurden durch eine Düse mit kreisförmigem Querschnitt ($W_{\text{Düse}} = 1 \text{ mm}$) auf die Prallplatte beschleunigt. Die Prallplatte bestand entweder aus Kupfer oder einem Si-Wafer. Weiterhin konnte anstelle der Prallplatte eine TEM-Netz-Halterung (Kohlefilm auf Kupfernetz, S160-3, Plano GmbH) angebracht werden, die der Probennahme für TEM-Aufnahmen diente. Elektrisch geladene Partikeln, die den Impaktor penetrierten, wurden mithilfe eines nachgeschalteten Elektrometers erfasst. Der Niederdruck im Impaktor wurde von einer Vakuumpumpe (DUO 10, Pfeiffer Vakuum GmbH) erzeugt und war über ein Ventil regelbar. Der minimale Impaktionsdruck betrug 5 mbar.

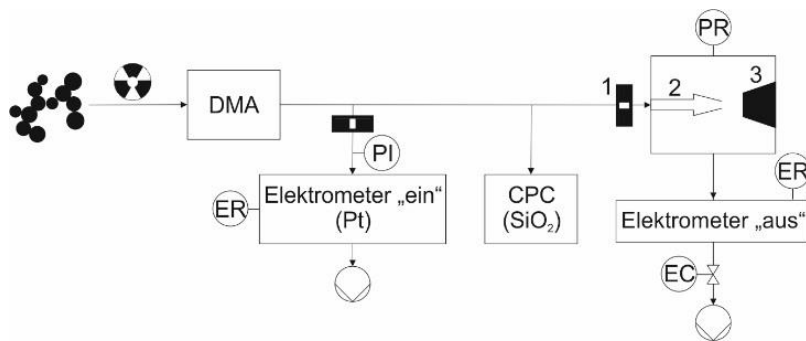


Abbildung 2: Schema des Versuchsaufbaus „Impaktion im Niederdruck“, 1) kritische Düse, 2) Beschleunigungsdüse, 3) Prallplatte.

3.1.2 Berechnung der Impaktor-Penetration

Für die Berechnung der druckabhängigen Impaktor-Penetration P wurden die Spannungssignale des Impaktor-nachgeschalteten $U_{\text{aus},p_{\text{imp}}}$ und des Impaktor-vorgeschalteten $U_{\text{ein},p_{\text{imp}}}$ Elektrometers ins Verhältnis gesetzt. Um Partikelverluste an die Impaktorwände miteinzubeziehen, wurde dieser Quotient durch das Verhältnis der Elektrometersignale bei hohem Kammerdruck $U_{\text{aus},0}/U_{\text{ein},0}$ (keine Trägheitsabscheidung auf der Prallplatte) dividiert.

Gleichung (9) beschreibt die Berechnung der Impaktor-Penetration für Pt-Partikeln. Im Fall von SiO_2 -Partikeln wurde das vorgeschaltete Elektrometer durch einen CPC ersetzt, sodass es sich bei den Eingangssignalen um Partikelanzahlkonzentrationen c_{ein} handelt. Die Penetration durch SiO_2 -Partikeln wurde analog zu Gleichung (9) nach Gleichung (10) berechnet.

$$P_{Pt} = \frac{U_{aus,pimp}/U_{ein,pimp}}{U_{aus,0}/U_{ein,0}} \quad (9)$$

$$P_{SiO_2} = \frac{U_{aus,pimp}/c_{ein,pimp}}{U_{aus,0}/c_{ein,0}} \quad (10)$$

3.2 Arbeiten im Hochvakuum

3.2.1 Aufbau der Molekularstrahlapparatur

Abbildung 3 zeigt den experimentellen Aufbau zur Impaktion von Cu- und Pt-Agglomeraten unter Hochvakuumbedingungen. Der Aufbau gliedert sich in zwei Bereiche, wobei der erste der Variation der Impaktionsgeschwindigkeit dient und der zweite durch die Molekularstrahlapparatur gebildet wird, in der die Geschwindigkeitsmessung und die Impaktion stattfinden.

Zunächst passiert das Aerosol eine kritische Düse, der eine Niederdruckkammer folgt, die der Molekularstrahlapparatur direkt vorgeschaltet ist. Der Druck in dieser Niederdruckkammer wird als *Vordruck* bezeichnet und dient der Einstellung der Impaktionsgeschwindigkeit. Der Eintritt in die Molekularstrahlapparatur erfolgt durch eine Glaskapillare (Sodaglas Kapillare, Innendurchmesser $d_k = 200 \mu\text{m}$, Hilgenberg GmbH), die in einem Kapillarflansch befestigt ist und mit Mikrometerschrauben zentriert ausgerichtet werden kann. In der ersten Kammer der Molekularstrahlapparatur, der Expansionskammer, liegen Feinvakuumbedingungen bei einem Druck von 10^{-2} mbar bis 10^{-3} mbar vor. Aufgrund der Druckdifferenz zwischen Kapillareintritt (Vordruckgebiet bis minimal 36 mbar) und dem Kapillaraustritt (Expansionskammer), fungiert die Kapillare als kritische Düse. Am Kapillaraustritt expandiert das Aerosol kegelförmig und ein freier Molekularstrahl bildet sich aus. Das Zentrum dieses Strahls wird über einen Skimmer in die zweite Kammer der Molekularstrahlapparatur überführt, in der die Geschwindigkeitsmessung der Partikel und die Impaktion im Hochvakuum bei bis zu 10^{-6} mbar stattfinden. Die Impaktion geschieht auf einer Prallplatte, auf der zur Probennahme ein TEM-Netz (Kohlefilm auf Kupfernetz, S160-3, Plano GmbH) befestigt werden kann. Anhand der Analyse von TEM-Aufnahmen wurde der Fragmentierungsgrad in Abhängigkeit der gemessenen Impaktionsgeschwindigkeit (Energie) bestimmt.

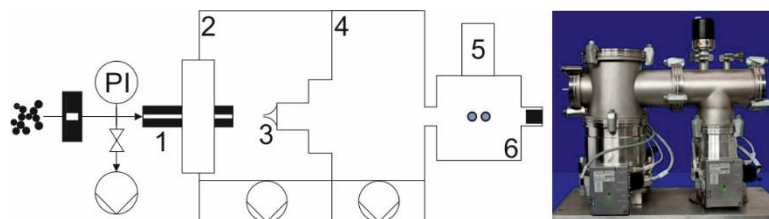


Abbildung 3: links) Skizze der MSA mit vorgeschaltetem Niederdruck zur Einstellung der Impaktionsgeschwindigkeit, 1) Einlass-Kapillare, 2) Expansionskammer, 3) Skimmer, 4) Impaktionskammer, 5) Photomultiplier, 6) Messzelle mit Lichtschranke und Prallplatte; rechts) Foto der MSA, ohne Messzelle.

3.2.2 Messung der Impaktionsgeschwindigkeit via Lichtschranke

Die Messzelle besteht aus einem hohlen Würfel (Kantenlänge 8 cm) mit je einem zentrierten Flanschanschluss auf jeder Würfelseite (Abbildung 4). Auf der Hauptachse bewegen sich die Partikel von der Hochvakuumkammer der Molekularstrahlapparatur kommend (1) auf die Prallplatte (4) zu. Dabei kreuzen sie die

Strahlen der Lichtschranke (5), die in einer Strahlenfalle (3) abgefangen werden. Ein Photomultiplier (2) detektiert das Streulicht der Partikeln.

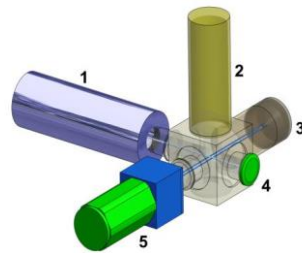


Abbildung 4: Aufbau der Laser-Lichtschranke zur Messung der Partikelgeschwindigkeit.

Für die Lichtschranke wurde ein Dioden-gepumpter Festkörperlaser (DPSSL) der Wellenlänge 457 nm und einer maximalen Leistung von 5 W (MBL-W-457, Phototec Berlin GmbH) verwendet. Über die Netzspannung war die Leistung regelbar. Ein Strahlenteiler spaltete den Laserstrahl in zwei parallele Strahlen gleicher Intensität.

Abbildung 5 zeigt die technische Zeichnung inklusive der verwendeten optischen Komponenten und ein Foto des Aufbaus, das den Laser und die Messzelle zeigt. An der Messzelle sind angeschnitten die Lichtfalle (ganz links im Bild) und der Photomultiplier (auf der Messzelle) zu sehen.

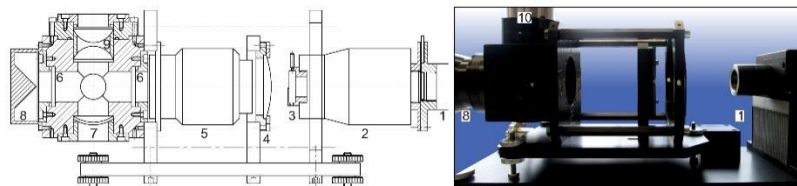


Abbildung 5: Optik der Laser-Lichtschranke: links) technische Zeichnung, 1) Laser, 2) Polarisationsdreher, 3) optische Blende, 4) Konvexlinse, 5) Strahlteiler, 6) Fenster mit Antireflexbeschichtung, 7) Hohlspiegel, 8) Strahlenfalle, 9) Kondensorenlinse, 10) Photomultiplier; rechts) Foto des Aufbaus ohne optische Komponenten.

Kreuzen Partikeln die Lichtschranke, erzeugen sie Streulicht, das vom Photomultiplier (P30CW5, Sens-Tech Limited) senkrecht zu Licht- und Partikelstrahl erfasst wird. Um möglichst viel Partikelstreulicht zu erfassen, wird nach unten gestreutes Licht von einem Hohlspiegel nach oben gespiegelt. Ein Kondensator fängt das Streulicht ein und leuchtet die Photokathode des Photomultipliers gleichmäßig aus (siehe Abbildung 5). Ein USB-Oszilloskop (PicoScope 4224, pico Technology) speichert das Streulichtsignal in Form eines Spannungsverlaufs. Ein typischer Spannungsverlauf zeichnet sich durch zwei Spannungsauslässe aus, die die Zeitpunkte markieren, zu denen Partikeln den ersten und den zweiten Laserstrahl kreuzen (Abbildung 6). Die Parameter der Signalaufnahme wurden mit einem Matlab-Code wie folgt festgelegt:

Der Trigger: Ein Schwellwert, der überschritten werden muss, um die Signalaufnahme zu starten. Sinnvollerweise sollte der Trigger deutlich über der Spannung des Hintergrundrauschens liegen, jedoch die maximal zu erwartenden Spannungsspitzen nicht überschreiten.

Die Abtastrate: Für die Messungen wurde der Spannungswert alle $0,02 \mu\text{s}$ gespeichert, was einer Abtastrate von 50 MHz entspricht.

Die Anzahl der Messpunkte: Sie gibt an, wie viele Messpunkte eine Messung beinhaltet. Der Quotient aus Messpunktanzahl und Abtastrate ergibt die Dauer einer Messung. Um ein vollständiges Streusignal aufzu-

nehmen, sollte sie entsprechend lang eingestellt werden. Die Impaktionsversuche wurden mit 8000 Messpunkten pro Messung durchgeführt. Dementsprechend lief eine Messung 160 μ s.

Die Anzahl der Messdateien: Sie gibt an, wie oft der Trigger ausgelöst wird und entspricht der Anzahl der Messungen. Jede dabei angelegte Datei enthält im Idealfall die zwei Streulichtereignisse eines detektierten Partikels (Abbildung 6).

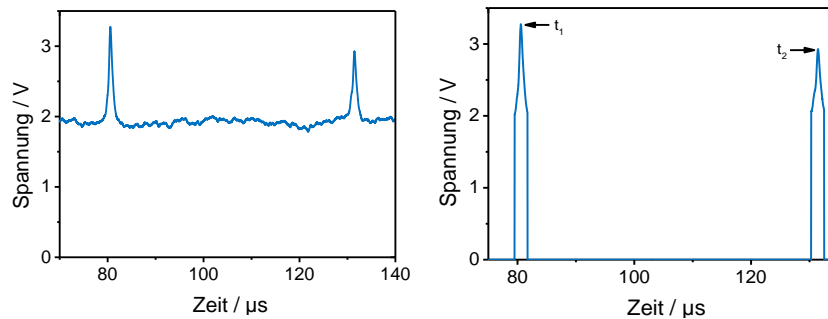


Abbildung 6: links) beispielhaftes Streulichtsignal; rechts) verarbeitetes Streulichtsignal.

Die Flugzeit wird aus der zeitlichen Differenz der beiden Spannungsausschläge berechnet. Dafür wurde ein weiterer Matlab-Code eingesetzt, der in den Messdateien der Signalerfassung die Spannungsspitzen findet und ihnen einen zeitlichen Wert (t_1 und t_2) zuordnet. Im Folgenden wird der Algorithmus des Codes beschrieben.

Parameter, die vorab angegeben werden müssen, sind die Anzahl der Messpunkte, die Abtastrate der Messung und der Schwellwert. Alle auszuwertenden Dateien werden geladen und nacheinander bearbeitet.

Finden der Partikelsignale: Innerhalb einer Messung werden die Spannungsausschläge gesucht, indem alle Werte, die den Trigger der Messung unterschreiten, mit dem Wert „null“ besetzt werden. Dieses Vorgehen entfernt das Hintergrundrauschen und verkümmerte Partikelsignale. Die Grundlinie des verbleibenden Signals liegt nun bei 0 V (Abbildung 6).

Überprüfen der Signale: Der Code sucht Sequenzen, die größer Null sind. Werden zwei solcher Sequenzen gefunden, entspricht dies zwei Spannungsausschlägen und die Messung wird weiter ausgewertet. Werden mehr oder weniger Sequenzen gefunden, wird die Datei verworfen und die nächste geladen.

Berechnung der Flugzeit und Partikelgeschwindigkeit: Die Mitten der beiden Spannungsausschläge werden dem Zeitpunkt ihres Erscheinens zugeordnet. Dafür wird die Information über die Abtastrate benötigt. Das Produkt aus Abtastrate und der Nummer des Messpunktes, ergibt den Zeitpunkt der jeweiligen Spannungsspitze. Die Differenz der beiden Zeiten $t_2 - t_1$ entspricht der Flugzeit t_{of} , aus der nach Gleichung (11) die Partikelgeschwindigkeit berechnet wird. Der Abstand der Laserstrahlen betrug $d_L = 4$ mm.

$$v = \frac{d_L}{t_2 - t_1} = \frac{d_L}{t_{of}} \quad (11)$$

Nach der Analyse der txt-Dateien werden die Mittelwerte und die Standardabweichungen der Flugzeiten und der Partikelgeschwindigkeiten berechnet und in einer Ergebnismatrix ausgegeben.

Um die Auswertung der Geschwindigkeitsmessung zu verfeinern, können neben den oben genannten Parametern weitere eingeführt werden.

Minimale Flugzeit: Es wird eine Flugzeit definiert, die nicht unterschritten werden darf. Mit dieser Funktion können unrealistisch kurze Flugzeiten verworfen werden. Sie fließen dann nicht in die Berechnung der Mittelwerte und Standardabweichungen der Flugzeit und der Partikelgeschwindigkeit ein

Maximale Flugzeit: Gleiche Funktion wie die „Minimale Flugzeit“, nur, dass hier die Flugzeit nicht überschritten werden darf.

3.2.3 Charakterisierung des MSA-Einlasssystems

3.2.3.1 Messung des kritischen Volumenstroms

Eine Lochblende wird für Luft kritisch, wenn das Verhältnis von Austritts- zu Eintrittsdruck p^*/p_0 kleiner ist als 0,528. Dieses Verhältnis berechnet sich nach Gleichung (12) mit dem Isentropenexponenten κ ($\kappa_{\text{Luft}} = 1,4$) (Zierep & Bühler, 2008).

$$\frac{p^*}{p_0} \leq \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} = 0,528 \quad (12)$$

Für idealisierte Lochblenden der Länge 0 mm stellt sich der Volumenstrom nach Gleichung (13) ein. Hierbei gilt für die Temperatur $T_0 = 293,15$ K und die allgemeine Gaskonstante $R = 8,31$ J·(mol·K)⁻¹. Die molare Masse von Luft beträgt $M_{\text{Luft}} = 28,8 \cdot 10^{-3}$ kg·mol⁻¹, die gegebene Kapillarquerschnittsfläche ist $A_K = 3,14 \cdot 10^{-8}$ m².

$$\dot{V} = A_K \cdot \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa+1}{2(\kappa-1)}} \cdot \sqrt{\frac{\kappa \cdot R \cdot T_0}{M}} \quad (13)$$

Für verschiedene Kapillarlängen (10 mm, 11,2 mm, 15,5 mm, 20,1 mm, 29,7 mm, 40,1 mm, 50,6 mm, 60 mm) wurde der Volumenstrom in die Molekularstrahlapparatur gemessen. Der Druck in der Expansionskammer betrug dabei 10⁻² mbar, während auf der Kapillareintrittsseite Umgebungsdruck herrschte. Somit war die Druckdifferenz über die Kapillare kritisch und der gemessene Volumenstrom maximal.

3.2.3.2 Messung des Druckverlaufs über die Kapillarlänge

Der Druckverlauf in einer Kapillare wurde gemessen, indem eine Kapillare einer bestimmten Länge von ihrem kritischen Volumenstrom durchströmt wurde. Dafür wurde eine drosselbare Vakuumpumpe eingesetzt und der Druck auf der Kapillaraustrittsseite gemessen. Anschließend wurde dieser Volumenstrom durch die kürzeren Kapillaren gesaugt und ebenfalls der Druck kapillaraustrittsseitig gemessen. Es wurden die kritischen Volumenströme der Kapillarlängen 20,1 mm, 29,7 mm, 40,1 mm, 50,6 mm und 60 mm verwendet (Kapitel 3.2.3.1). Als Kapillaren kamen alle acht Längen zum Einsatz.

Zur Verdeutlichung: Der kritische Volumenstrom der 60 mm langen Kapillare wurde durch 60 mm Kapillare und die sieben kürzeren Kapillaren gesaugt. Für alle acht Kapillaren wurde der Druck auf der Kapillaraustrittsseite gemessen. Anschließend wurde der kritische Volumenstrom der 50,6 mm langen Kapillare durch die 50,6 mm Kapillare und die sechs kürzeren Kapillaren gesaugt. Für alle sieben Kapillaren wurde der Druck auf der Kapillaraustrittsseite gemessen.

3.2.3.3 Messung des massenbezogenen Transferfaktors

Am Kapillaraustritt expandiert das Trägergas der Partikeln und breitet sich kegelförmig aus. Diese Aufweitung führt zu einer Verdünnung der Partikelkonzentration, welche durch das Herausschälen des zentralen Strahls durch den Skimmer weiter reduziert wird. Als Konsequenz stehen der Geschwindigkeitsmessung und der Impaktion deutlich weniger Partikeln zur Verfügung als aufgegeben wurden. Der Transferfaktor TF beschreibt diesen Verlust durch das Verhältnis des Partikelmassenstroms \dot{m}_{imp} , der die Prallplatte erreicht, zum aufgegebenen Massenstrom \dot{m}_{ein} .

Mit einem Bürstendosierer (RGB 1000, Palas) wurde ein Carbon Black (Industrieruß) Aerosol erzeugt. Die Stopfdichte ρ_{Stopf} betrug $70,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei einem Vorschub v_{Schub} von $8 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ und einem Luftvolumenstrom \dot{V}_{Dosier} von $2,75 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. Der Volumenstrom in die Molekularstrahlapparatur \dot{V}_{MSA} war von der jeweiligen Kapillarlänge abhängig. Damit berechnet sich \dot{m}_{ein} nach Gleichung (14).

$$\dot{m}_{\text{ein}} = \dot{V}_{\text{MSA}} \cdot \frac{v_{\text{Schub}} \cdot \rho_{\text{Stopf}}}{\dot{V}_{\text{Dosier}}} \quad (14)$$

Der Massenstrom \dot{m}_{Imp} wurde mithilfe einer Schwingquarzmikrowaage (Q-pod, INFICON GmbH) gemessen, die anstelle der Prallplatte eingebaut wurde. Diese Waage erfasste abgeschiedene Partikeln gravimetrisch über die massenbezogene Beladungsrate B. Nach Gleichung (15) wird der Massenstrom \dot{m}_{Imp} aus der Beladungsrate B (ca. $11 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) und der sensitiven Quarzfläche ($A_{\text{QCM}} = 28,3\cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$) berechnet.

$$\dot{m}_{\text{Imp}} = B \cdot A_{\text{QCM}} \quad (15)$$

Aufgrund der Strahlaufweitung und der begrenzten sensitiven Quarzfläche musste für diese Messung der Abstand des Kapillaraustritts zum Skimmer konstant 92 mm betragen. Unter diesen Bedingungen konnten ausschließlich die Kapillaren der Längen 10 mm, 20,1 mm, 29,7 mm und 40,1 mm stabil im Kapillarflansch angebracht werden, weshalb sich die Bestimmung des Transferfaktors auf diese Längen beschränkt.

3.3 Generierung der Aerosol-Partikeln für Impaktionsversuche

In dieser Arbeit wurden verschiedenste Aerosole verwendet. Bei den Partikeln handelte es sich zumeist um Einzelpartikeln, Aggregate oder Agglomerate. Als Aggregate werden Partikeln bezeichnet, die sich aus Primärpartikeln zusammensetzten, die durchaus auch durch Materialbrücken verbunden sein können. Agglomerate bestehen ebenfalls aus Primärpartikeln, diese sollten jedoch im Idealfall keine interpartikulären Feststoffbrücken aufweisen, sondern von van der Waals Kräften zusammengehalten werden.

In den folgenden Unterkapiteln werden die verschiedenen Methoden zur Generierung der Aerosole vorgestellt.

3.3.1 Cu- und Pt-Partikeln aus dem Funkengenerator

Abbildung 7 stellt den Versuchsaufbau zur Herstellung von Cu- und Pt-Partikeln schematisch dar. Im Funkengenerator entstehen zunächst Aggregate, die von einem Stickstoffstrom ausgetragen und einem Sinterofen (B180, Nabertherm) zugeführt werden. In diesem sintern die Aggregate zu sphärischen Einzelpartikeln, die anschließend in einem Verweilzeitbehälter bei Raumtemperatur agglomerieren. Für Experimente stehen somit Aggregate, Einzelpartikeln und Agglomerate zur Verfügung.

Für die Impaktionsexperimente im Hochvakuum (Kapitel 4.2) wurden ausschließlich Cu- und Pt-Agglomerate benötigt. Da beim Eintritt in die Molekularstrahlapparatur ein Großteil der Partikeln verloren geht (Kapitel 4.2.1) und dadurch kaum Partikeln die Prallplatte der Molekularstrahlapparatur erreichen, wurde auf die Klassierung des Agglomerat-Aerosols verzichtet. Dadurch konnte mit der höchstmöglichen Agglomerat-Konzentration gearbeitet werden.

Die Impaktion im Niederdruck (Kapitel 4.1) wurde mit Pt-Agglomeraten, Aggregaten und Einzelpartikeln durchgeführt. Die Arbeit im Niederdruck erlaubte die Klassierung der Partikeln vor dem Eintritt in den Niederdruckimpaktor, sodass mit monomobilen Partikelfractionen des Durchmessers $x_{\text{me}} = 60 \text{ nm}$ gearbeitet wurde. Die Größenverteilungen der Agglomerate und Aggregate sind in Abbildung 8 dargestellt. Tabelle 1

listet die Prozessparameter für die Erzeugung der Aerosole auf. Die Größenverteilungen der Primärpartikeln ist Abbildung 14 zu entnehmen.

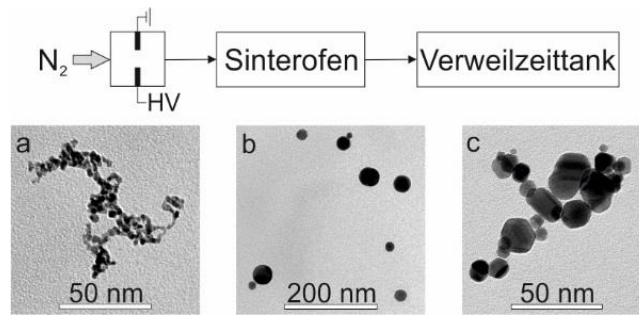


Abbildung 7: Aerosole aus dem Funkengenerator: schematischer Versuchsaufbau oben; TEM-Aufnahmen zeigen die Entwicklung der Partikeln am Beispiel von Pt: a) Aggregat nach dem FG, b) Einzelpartikeln nach dem Sinterofen, c) Agglomerat nach dem Verweilzeitank.

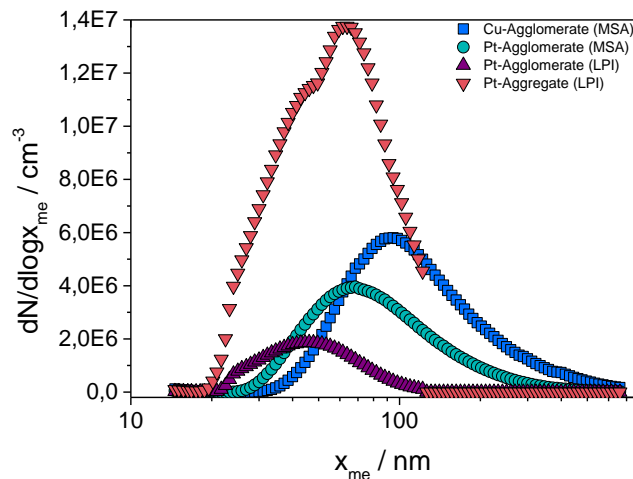


Abbildung 8: Größenverteilung der Agglomerate und Aggregate aus dem Funkengenerator.

Tabelle 1: Prozessparameter für Aerosole aus dem Funkengenerator.

	Spannung	Strom	\dot{V}_{N_2}	$T_{\text{Sinter-Ofen}}$	T_{Sinter}	T_{wz}
Material	kV	mA	$l \cdot \text{min}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	min	Min
Cu (MSA)	8,5	4,6	1	1000	0,32	6,1
Pt (MSA)	9,0	4,7	1	1150	0,32	6,1
Pt (LPI)	7,0	0,1	0,5	1100	0,64	4,0

3.3.2 Gasphasen-Synthese von SiO_2 -Partikeln

Abbildung 9 zeigt das Schema des Versuchsaufbaus zur Gasphasen-Synthese von SiO_2 -Partikeln aus dem Präkursor Tetraethylorthosilikat (TEOS, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, ABCR GmbH & Co. KG). Rotameter (Rota Yokogawa, RAGL) regeln den N_2 -Trägergasstrom und den Druckluftstrom. Der CVS-Prozess fand in einem Rohrfen (Nabertherm, 180B) statt, anschließend wurden die Aggregate der CV-Synthese in einem weiteren Rohrfen (Carbolite, STF) zu sphärischen Einzelpartikeln gesintert. Abschließend agglomerierten diese bei Raumtemperatur in einem Verweilzeitbehälter (6,12 l). Aus den Gleichungen (16) (Okuyama et al., 1986) und (17) ist ersichtlich, dass der TEOS-Strom \dot{V}_{TEOS} , der der Partikelsynthese zur Verfügung steht, mit steigender Präku-

rsortemperatur T und steigendem Trägergasstroms \dot{V} ebenfalls zu nimmt. $P_{i,TEOS}$ steht für den Sättigungsdampfdruck von TEOS. Tabelle 2 gibt die Prozessparameter an.

$$p_{i,TEOS}(\text{torr}) = \exp\left(19,3 - \frac{5555}{T(K)}\right) \quad (16)$$

$$\dot{V}_{TEOS} = \dot{V} \frac{P_{i,TEOS}}{P_{total}} \quad (17)$$

Tabelle 2: Prozessparameter der CV-Synthese.

\dot{V}_{N_2} ml·min ⁻¹	\dot{V}_{Luft} ml·min ⁻¹	$T_{Bubbling}$ °C	$T_{CVS\text{-}Ofen}$ °C	\dot{V}_{TEOS} ml·min ⁻¹	$T_{Sinter\text{-}Ofen}$ °C
20	250	35	1000	$9,32 \cdot 10^{-2}$	1500

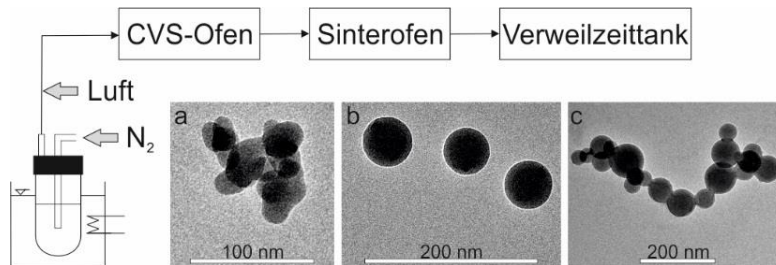


Abbildung 9: Experimenteller CVS-Aufbau, Entwicklung der SiO₂-Partikeln: a) Aggregat nach dem CVS-Ofen, b) Einzelpartikeln nach dem Sinterofen, c) Agglomerat nach dem Verweilzeitank.

Abbildung 10 stellt die Partikelgrößenverteilungen der sphärischen Einzelpartikeln (Primärpartikeln) nach dem Sinterofen und der Agglomerate nach dem Verweilzeitbehälter dar. Die Versuchsreihen im Niederdruckimpaktor wurden mit klassierten Agglomeraten ($x_{me} = 150$ nm) und sphärischen Einzelpartikeln ($x_{me} = 50$ nm) durchgeführt.

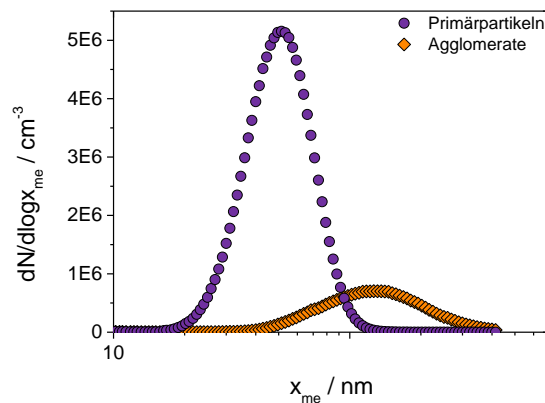


Abbildung 10: PGV der SiO₂-Einzelpartikeln und Agglomerate.

3.3.3 Erzeugung eines Polystyrol-Aerosols

Polystyrol-Partikeln des Durchmessers 57 nm (Polybead® Polystyrol Microspheres, Polysciences, Inc.) wurden in VE-Wasser dispergiert und mit einem Aerosolgenerator (ATM 220, TOPAS) vernebelt. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet. Ein nachgeschalteter Diffusionstrockner (DDU 570, TOPAS) entzog dem

Aerosol das Wasser, sodass ein monodisperses Polystyrol-Aerosol entstand. Abbildung 11 zeigt die SMPS-gemessene Größenverteilung der Partikeln nach der Trocknung.

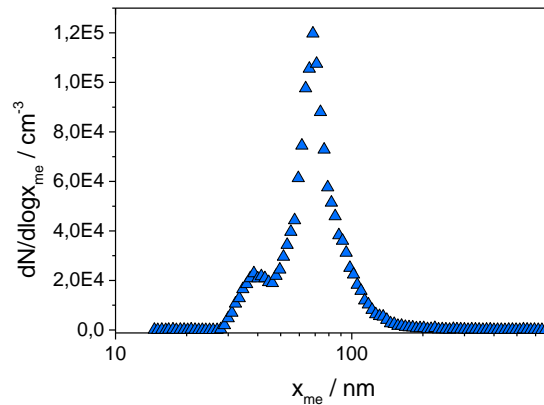


Abbildung 11: PGV des Polystyrol-Aerosols.

3.3.4 Erzeugung eines Al_2O_3 -Aerosols

Ein Wirbelschichtreaktor wurde mit 5 g Al_2O_3 (Sasol Germany GmbH) beladen und mit einem N_2 -Strom von $0,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ durchströmt. Es bildete sich eine Wirbelschicht, die feine Partikeln austrug und dadurch ein Al_2O_3 -Aerosol erzeugte. Da die kleinen Partikeln des vorgelegten Pulvers mit der Zeit ausgetragen werden, sind Konzentration und Partikelgrößenverteilung des Aerosols instationär. Um trotzdem möglichst kontinuierliche Bedingungen zu schaffen, wurde das Pulver der Wirbelschicht vor jedem Impaktionsversuch ausgewechselt. Anhand von TEM-Aufnahmen diffusiv gesammelter und daher intakter, nicht impaktierter Referenz-Partikeln, konnte die Verteilung der Partikel-Projektionsflächen bestimmt werden (Abbildung 12).

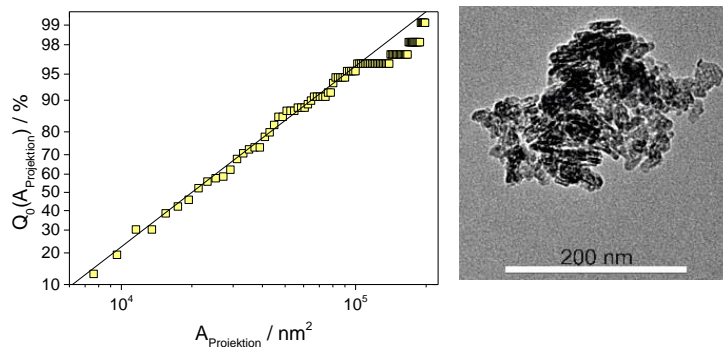


Abbildung 12: Links) Summenverteilung der Al_2O_3 -Partikeln; rechts) TEM-Aufnahme einer intakten Referenzpartikel.

3.4 Partikelcharakterisierung anhand von TEM-Aufnahmen

Durch die Analyse von TEM-Aufnahmen wurden wichtige Informationen über den Erfolg der Fragmentierung und die Partikeln gewonnen. Die Bilder wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop des Modells Philips CM 12 aufgenommen.

3.4.1 Der Fragmentierungsgrad aus TEM-Bruchbildern

Bei der Prallfragmentierung in der Molekularstrahlapparatur bestimmt der Vordruck p_{vor} die Impaktionsgeschwindigkeit und damit die Impaktionsenergie der Agglomerate (Kapitel 4.2.2). Findet die Fragmentierung im Niederdruckimpaktor statt, beeinflusst der Kammerdruck die Impaktionsenergie der Partikeln (Kapitel

3.1.1). Das Maß für die resultierende Deagglomeration ist der Fragmentierungsgrad S , der durch die Analyse von TEM-Bruchbildern ermittelt wurde. Entscheidend ist dabei das Verhältnis der Anzahl der interpartikulären Kontakte zur Anzahl der Primärpartikeln. Dieses Verhältnis wird für impaktierte Agglomerate und für ein intaktes Referenzagglomerat berechnet. Der Fragmentierungsgrad ergibt sich demnach nach Gleichung

$$S = 1 - \frac{\left(\frac{\#Kontakte}{\#Primärpartikel}\right)_p}{\left(\frac{\#Kontakte}{\#Primärpartikel}\right)_{Ref}} \quad (18)$$

Abbildung 13 zeigt beispielhafte Bruchbildreihen für SiO_2 -, Cu- und Pt-Agglomerate sowie für Pt-Aggregate. Pt-Aggregate und Al_2O_3 -Partikeln setzten sich aus nicht klar abgrenzbaren Primärpartikeln zusammen. Deshalb wurde für sie die Größe der Projektionsfläche zur Bestimmung des Fragmentierungsgrad herangezogen. Ein Matlab-Code erfasste dafür die Umriss der Partikeln auf TEM-Aufnahmen und berechnete die eingeschlossene Fläche in nm^2 . Der Fragmentierungsgrad wurde nach Gleichung (19) berechnet.

$$S = 1 - \frac{A_p}{A_{Ref}} \quad (19)$$

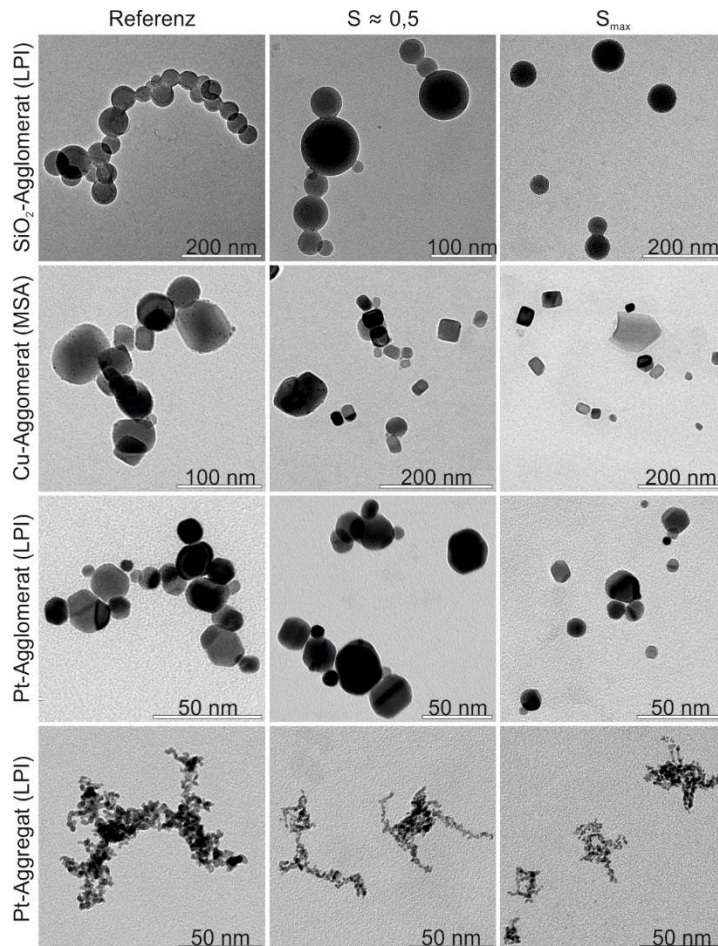


Abbildung 13: TEM-Bruchbilder.

3.4.2 Grafische Bestimmung des Primärpartikeldurchmessers

Um den Durchmesser der Primärpartikeln auszumessen, wurde die Matlab „imtool“-Funktion verwendet. Mithilfe des Maßstabs, mit dem jede TEM-Aufnahme versehen ist, konnten die Primärpartikeldurchmesser

der Agglomerate bestimmt werden. Auf der Basis von mehreren hundert Primärpartikeln wurden die Größenverteilungen der verwendeten Partikeln berechnet (Abbildung 14).

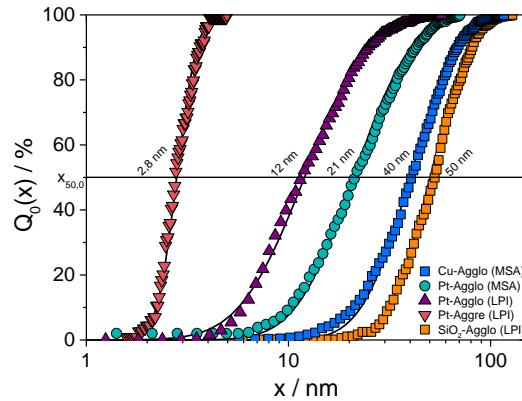


Abbildung 14: Summenverteilung der Primärpartikeln.

3.4.3 Box Counting zur Bestimmung der fraktalen Dimension

Die fraktale Dimension D_f eines Agglomerats ist ein Maß für die Offenheit der Struktur. Für $D_f < 2$ handelt es sich um ein offenes Agglomerat, dessen aerodynamisches Verhalten im freimolekularen Bereich von seinen Primärpartikeln bestimmt wird. Durch die offene Struktur des Agglomerats sind die Primärpartikeln dem Hintergrundgas vollständig zugänglich und reagieren bei Kollision mit Gasmolekülen wie Einzelpartikeln.

Ist $D_f < 2$ gegeben und die mittlere freie Weglänge deutlich größer als der Primärpartikeldurchmesser, beeinflusst allein der Primärpartikel-durchmesser, beziehungsweise die Masse eines Primärpartikels, die Aerodynamik des Agglomerats (Barone, Lall, Zhu, Yu, & Friedlander, 2006); (Reuter-Hack et al., 2007). Mit diesem Wissen wird die Impaktionsenergie (Gleichung (21)) eines Agglomerates mit der Primärpartikelmasse berechnet und es wird klar, weshalb die fraktale Dimension im Kontext der Prallfragmentierung eine wichtige Größe ist.

Zur Bestimmung von D_f wurde die Box Counting-Methode angewendet. Dabei wird ein Gitter aus Quadraten der Seitenlänge ϵ über die zu untersuchende Struktur gelegt und die Anzahl der „Boxen“ $N(\epsilon)$ gezählt, die benötigt wird, um die Struktur vollständig abzudecken.

Die doppelt-logarithmische Auftragung der Größen $N(\epsilon)$ und ϵ ergibt eine Gerade, deren Steigung der fraktalen Dimension entspricht (Gleichung (20)). Das Bildverarbeitungsprogramm ImageJ wurde für die Auswertung der TEM-Agglomerat-Aufnahmen verwendet, die fraktalen Dimensionen von Pt-, Cu-, und SiO_2 -Agglomeraten sind in Tabelle 3 gegeben und bestätigen die offene Struktur der Agglomerate.

$$\log N(\epsilon) = D_f \log \epsilon \quad (20)$$

Tabelle 3: Die fraktalen Dimensionen.

	Cu	Pt _{Agglo} (MSA)	Pt _{Aggre} (LPI)	Pt _{Agglo} (LPI)	SiO ₂
D_f	1,33	1,76	1,73	1,84	1,79

3.5 Berechnung relevanter Energien

3.5.1 Berechnung der kinetischen Energie

Handelt es sich um sphärische Einzelpartikeln, berechnet sich die Impaktionsenergie E_{kin} nach Gleichung (21) mit ihrer Partikelmasse m und der Impaktionsgeschwindigkeit v . Im Fall von aerodynamisch transparenten Agglomeraten oder Aggregaten steht m für die Masse eines Primärpartikels. Die Berechnung der massenspezifischen Energie $E_{kin,m}$ erfolgt analog nach Gleichung (22).

$$E_{kin}=0,5 \cdot m \cdot v^2 \quad (21)$$

$$E_{kin,m}=0,5 \cdot v^2 \quad (22)$$

3.5.2 Berechnung der Einsatz-Energie

Die Einsatz-Energie $E_{kin,min}$ ist die Energie-Schwelle, die überschritten werden muss, um das Brechen von interpartikulären Bindungen bei der Prallimpaktion von Agglomerate oder Aggregate herbeizuführen. Die dazugehörige Impaktionsgeschwindigkeit ist die Einsatzgeschwindigkeit v_{min} . Mithilfe des Weibull-Ansatzes nach Gleichung (23) kann sie aus den experimentell zugänglichen Größen Fragmentierungsgrad S und Partikelgeschwindigkeit v bestimmt werden (Martin Seipenbusch et al., 2007).

$$S = 1 - \exp [-f(N) \cdot c \cdot (v^2 - v_{min}^2)] \quad (23)$$

Der Fragmentierungsgrad S stellt sich als Funktion der Anzahl N der Primärpartikeln eines Agglomerates dar, deren Einfluss als Funktion $f(N)$ zusammengefasst wird. C steht für die Anzahl der interpartikulären Kontakte in einem Agglomerat und v für die Impaktionsgeschwindigkeit der Agglomerate. Die Einsatzgeschwindigkeit kann aus der Geraden, die sich aus der Auftragung von S über v^2 nach Gleichung (24) ergibt, erfasst werden.

$$-\ln(1-S) = f(N) \cdot c \cdot v^2 - f(N) \cdot c \cdot v_{min}^2 \quad (24)$$

Die massenspezifische Einsatzenergie $E_{kin,min}$ wird mit der Einsatzgeschwindigkeit v_{min} analog nach Gleichung (22) berechnet.

3.5.3 Berechnung der van der Waals Energie

Im idealisierten Modell werden die Agglomerate ausschließlich von der attraktiven vdW-Bindungsenergie zusammengehalten und um interpartikuläre Bindungen zu brechen, muss diese überwunden werden. Gleichung (25) beschreibt die Bindungsenergie $E_{vdW}^{\circ\circ}$ für sphärische Partikeln des identischen Durchmessers x , deren Kontaktstelle punktförmig ist. Die Bindungsenergie E_{vdW}^{\parallel} für Kontakte der Fläche A , kann nach Gleichung (26) berechnet werden (Israelachvili, 2011). Die materialspezifische Hamaker-Konstante H ($H_{Cu} = 2,84 \cdot 10^{-19}$ J (Lee, Lee, & Park, 2003), $H_{Pt} = 2,00 \cdot 10^{-19}$ J (Derjaguin, Rabinovich, & Churaev, 1978)) und der minimale Abstand der in Kontakt stehenden Partikeln $a_0 = 0,4$ nm fließen außerdem in die vdW-Bindungsenergie mit ein.

$$E_{\text{vdW}}^{\circ\circ} = \frac{H \cdot x}{12 \cdot a_0} \quad (25)$$

$$E_{\text{vdW}}^{\text{||}} = \frac{H \cdot A}{12 \cdot \pi \cdot a_0^2} \quad (26)$$

4 Ergebnisse der Arbeiten im Niederdruckimpaktor und der Molekularstrahlapparatur

4.1 Impaktion im Niederdruckimpaktor

Um den Vorgang der Fragmentierung detailliert beschreiben zu können, ist die Kenntnis über den Zusammenhang von Deagglomeration und Penetration des Niederdruckimpaktors ein wichtiger Baustein. Hierbei dient die Penetration als Maß der Impaktions- und Abprallwahrscheinlichkeit. Es wurden Fragmentierungsexperimente im Niederdruckimpaktor durchgeführt, dessen Druckbereich den Einsatz eines nachgeschalteten Elektrometers erlaubt. Mit diesem kann nicht nur die Penetration des Niederdruckimpaktors, sondern auch das Auftreten von Kontaktladung erfasst werden. Diese Experimente sind im Hinblick auf Messtechnik wie dem ELPI, die Trägheitsabscheidung und ladungsinduzierten Strom kombiniert, von Interesse, denn Ladungstransfer an abspringenden Partikeln führt zu Fehlströmen, die im Algorithmus der Auswertung zu berücksichtigen sind.¹

4.1.1 Korrelation von Deagglomeration und Penetration

Für Pt-Aggregate und Agglomerate sowie für SiO₂-Agglomerate wurden Fragmentierungsgrad und Penetration simultan erfasst. Abbildung 15 zeigt den Verlauf beider Größen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie für Pt-Aggregate. Ab einem Energieeintrag von $5 \cdot 10^{-19}$ J nehmen die Penetration des Impaktors und die Fragmentierung ab. Dies deutet darauf hin, dass Aggregate auf der Prallplatte abgeschieden werden, dabei jedoch keine einzelnen, kleinen Bruchstücke entstehen. Ein Fragmentierungsgrad $S < 0$ bedeutet stattdessen die Vergrößerung der Projektionsfläche der impaktierten Aggregate bezogen auf intakte Referenzaggregate (vergleiche Gleichung (17)), die durch Abplattung und Ausbreitung der Aggregate auf der Prallplatte entsteht. Der Abplattung folgt der Bruch von interpartikulären Bindungen, bis der maximale Fragmentierungsgrad von 66 % erreicht wird. Die Penetrationskurve der Aggregate zeigt, dass die Partikeln mit zunehmender Impaktionsenergie auf dem TEM-Netz haften bleiben und nicht abspringen. Die Impaktionsenergie fließt daher vollständig in die plastische Verformung der Aggregate und den Bruch der interpartikulären Bindungen. Weiterhin ist es denkbar, dass der dünne C-Film des TEM-Netzes verhältnismäßig weich ist und dämpfend auf die Impaktion wirkt, wodurch das Abspringen von Fragmenten verhindert wird.

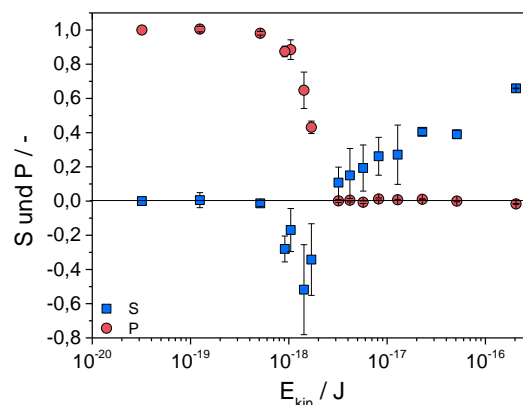


Abbildung 15: Fragmentierung und Penetration für Pt-Aggregate.

Abbildung 16 stellt die Fragmentierung und Penetration für Pt-Agglomerate dar. Wie bereits bei Pt-Aggregaten beobachtet, setzen beide energiegleich ein. Im Bereich von $6 \cdot 10^{-18}$ J bis $3 \cdot 10^{-17}$ J zeichnet sich durch die langsame Zunahme des Fragmentierungsgrads eine Anlaufphase der Fragmentierung ab, in der die Impaktionsenergie zunächst in die Umstrukturierung der Agglomerate fließt. Mit steigender Impaktionsenergie

¹ Teile des Kapitels 4.1 wurden von Wernet et al. im Journal of Aerosol Science 110 (2017), S. 1–10 veröffentlicht.

nergie wird diese Phase überwunden und der Bruch von interpartikulären Bindungen führt zu einer maximalen Fragmentierung von 77 % bei $3,2 \cdot 10^{-16}$ J. Bemerkenswerterweise verbessert eine höhere Impaktionsenergie das Fragmentierungsergebnis nicht. TEM-Aufnahmen von Fragmenten ($S = 77\%$) zeigen häufig zwei kleine zusammenhängende Partikeln (Abbildung 17). Der Kontakt erscheint auf den TEM-Aufnahmen flächig und lässt verbindende Materialbrücken vermuten, die von der kinetischen Energie dieser Partikeln nicht aufgebrochen werden können. Weiterhin wurden satellitenartige Partikeln gefunden, die sich aus einer großen und einer angelagerten, kleineren Partikel zusammensetzen. Offensichtlich sind diese Strukturen schwer aufzubrechen und können Ursache für die Stagnation der Fragmentierung sein.

Bei einem Energieeintrag von circa $4 \cdot 10^{-17}$ J werden die Agglomerate vollständig auf dem TEM-Netz abgeschieden und bleiben auf diesem haften. Für höhere Impaktionsenergien nimmt die Penetration negative Werte an. Dies ist auf abspringende Fragmente zurückzuführen, die durch den Kontakt mit dem TEM-Netz einen Ladungstransfer erfahren. Da die Agglomerate ursprünglich positiv geladen sind, steht die Umkehr des Penetrationsvorzeichens für eine Reduktion der positiven Ladung, die durch die Aufnahme von Elektronen hervorgerufen werden kann. Da die Austrittsarbeit des Kohlenstofffilms des TEM-Netzes geringer ist als die von Pt (Tabelle 4), ist die Elektronenabgabe auf die Pt-Partikeln plausibel.

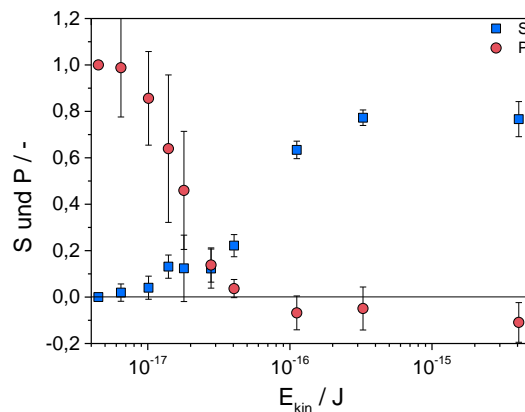


Abbildung 16: Fragmentierung und Penetration für Pt-Agglomerate.

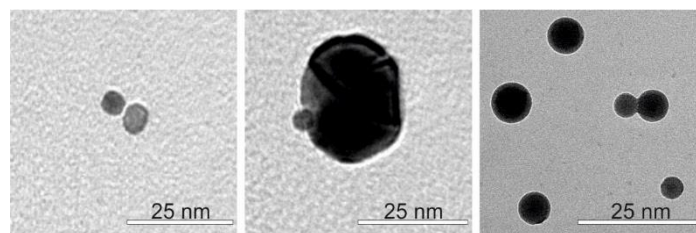


Abbildung 17: TEM-Aufnahmen von Pt- und SiO₂-Fragmenten; links) zwei Pt-Partikeln (~ 6 nm); mittig) „Satelliten“-Konstellation (Pt); rechts) SiO₂-Dubletten.

Tabelle 4: Austrittsarbeiten (Lide et al., 2005).

Material	Φ / eV
Pt	5,1 - 5,9*
C	5,0
Si	4,6 - 4,9*
Cu	4,5 - 5,1*

* je nach kristallographischer Ebene

Der Zusammenhang von Fragmentierung und Penetration für SiO₂-Agglomerate ist in Abbildung 18 dargestellt. Wieder setzen Abscheidung und Fragmentierung energiegleich ein, und wieder zeichnet sich eine Umstrukturierungsphase ab, in der der Fragmentierungsgrad nur zögerlich steigt; sie endet bei einem Energieeintrag von $1,6 \cdot 10^{-15}$ J. Der maximale Fragmentierungsgrad beträgt 90 % und wird bei einer Impaktionsenergie von $4 \cdot 10^{-14}$ J erreicht. TEM-Aufnahmen von Fragmenten dieser Impaktionsenergie zeigen sphärische Einzelpartikeln, aber auch vereinzelte Dubletten (Abbildung 17). Diese sind durch starke Materialbrücken verbunden und wirken auf den Fragmentierungsgrad limitierend.

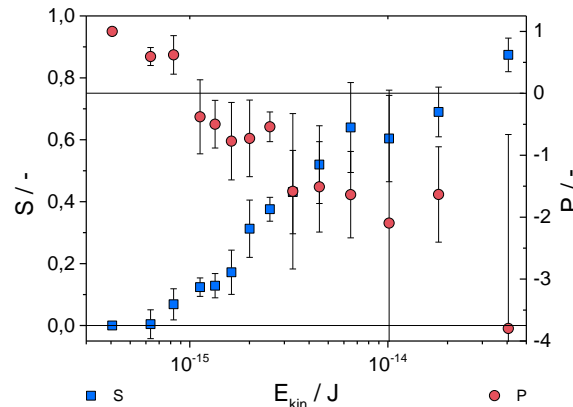


Abbildung 18: Fragmentierung und Penetration für SiO₂-Agglomerate.

Wie bereits bei Pt-Agglomeraten beobachtet, springen auch SiO₂-Agglomerate von den TEM-Netzen ab und erfahren dabei eine ausgeprägte Ladungsumkehr, die sich in Penetrationswerten von bis zu -4 widerspiegelt. Die beachtlichen Streubreiten der einzelnen Messpunkte lassen eine besondere Sensibilität der Ladungsumkehr für diese Materialkombination vermuten. Verantwortlich dafür könnte das Aufeinandertreffen von isolierendem SiO₂ und halbleitendem C sein, auf das das klassische Elektronentransfer-Konzept nicht anwendbar ist. Entsprechend dem negativen Vorzeichen der Penetration haben die anfänglich positiv geladenen SiO₂-Agglomerate durch den Kontakt mit dem Impaktionsuntergrund positive Ladung verloren. Da bei der Kontaktladung das Material mit der geringeren Austrittsarbeit Elektronen an das andere Material abgibt, muss die effektive Austrittsarbeit von SiO₂ größer sein als die von C.

Um die Theorie der Ladungsumkehr zu bestätigen, wurden negativ geladene Pt-Agglomerate in einem Niederdruckimpaktor auf TEM-Netzen impaktiert und dabei das Spannungssignal des nachgeschalteten Elektrometers aufgenommen. Zur Gegenprobe wurde anschließend der gleiche Versuch mit positiv geladenen Pt-Agglomeraten durchgeführt. Abbildung 19 zeigt den Spannungsverlauf des Elektrometers für positiv und negativ geladene Pt-Agglomerate über den Kammerdruck des Impaktors. Als Referenz dient das Elektrometersignal für den Fall des partikelfreien Gasstroms.

Für positiv geladene Pt-Agglomerate steht die Spannungszunahme mit abnehmendem Druck für vermehrte Abscheidung auf dem TEM-Netz. Bei 100 mbar nehmen Leer- und Agglomerat-Signal denselben Wert an, die Agglomerate werden folglich vollständig abgeschieden und springen nicht ab. Unterhalb von 35 mbar übersteigt das Spannungssignal der Agglomerate den Leerwert und beweist damit die Umladung der Pt-Agglomerate. Bei gleichnamiger Kontaktladung der Agglomerate, würde das Spannungssignal mit dem Einsetzen des Abspringens wieder den Wertebereich der nicht abgeschiedenen Agglomerate anstreben.

Dieses Verhalten ist bei der Gegenprobe mit negativ geladenen Pt-Agglomeraten zu beobachten. Hier steigt der Spannungswert mit dem Einsetzen des Abspringens der Agglomerate unterhalb von 35 mbar an und strebt damit in den Wertebereich der nicht abgeschiedenen Agglomerate. Dieses Verhalten verdeutlicht die negative Ladung der Agglomerate vor und nach dem Kontakt mit dem TEM-Netz.

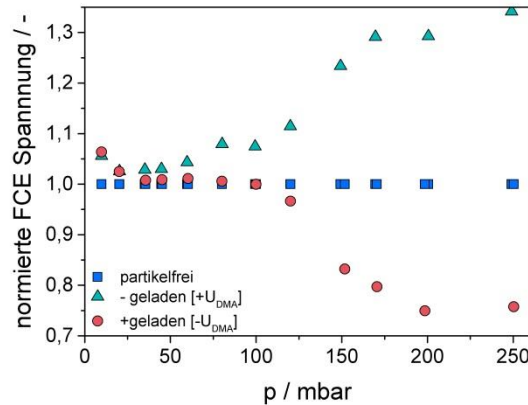


Abbildung 19: Spannungssignale für positiv und negativ geladene Partikeln.

4.1.2 Abscheidecharakteristik von SiO₂-Partikeln

Die Impaktion von SiO₂-Agglomeraten auf TEM-Netzen führte zu einer ausgeprägten Ladungsumkehr (Kapitel 4.1.1). Mit dem Ziel das Abspring- und Ladungsverhalten von SiO₂-Partikeln näher zu untersuchen, wurden sphärische Einzelpartikeln und Agglomerate auf einer Cu-Prallplatte und einem Si-Wafer impaktiert. Die Wahl der Impaktionsmaterialien schaffte einen Isolator-Metall- (SiO₂/Cu) und einen weiteren Isolator-Halbleiter-Kontakt (SiO₂/Si-Wafer). Außerdem unterscheiden sich die Impaktionsmaterialien in ihrer Härte. Laut Literatur hat Si eine Brinellhärte HB von 240 und ist damit härter als Cu, dem eine Härte von 110 zugeordnet wird (Merkel & Thomas, 2008).

Die Penetration von SiO₂-Einzelpartikeln in Abhängigkeit der kinetischen Energie ist in Abbildung 20 aufgetragen. Partikeln, die auf der Cu-Prallplatte impaktieren, penetrieren den Impaktor mit zunehmender Impaktionsenergie. Ab $1,6 \cdot 10^{-14}$ J zeichnet sich ein Ladungstransfer ab ($P > 1$). Partikeln, die auf dem Si-Wafer impaktieren, prallen bei ausreichender Impaktionsenergie ebenfalls von der Impaktionsuntergrund ab und penetrieren den Impaktor zunächst ebenfalls. Die Penetration nimmt demensprechend zu. Ab einem Wert von $5,5 \cdot 10^{-15}$ J fällt die Penetration jedoch mit zunehmender Energie ab. Diese Beobachtung wird auf die plastische Deformation der Einzelpartikeln zurückgeführt, die die Kontaktfläche und damit den Ladungstransfer beeinflusst. Ähnliches wird in der Literatur für die Impaktion von Ag-Einzelpartikeln auf Aluminium berichtet (Arffman et al., 2015). Da die Cu-Prallplatte den weicheren Impaktionsuntergrund darstellt, absorbiert sie mehr Impaktionsenergie als der Si-Wafer, sodass abprallende Partikeln keine plastische Deformation erfahren.

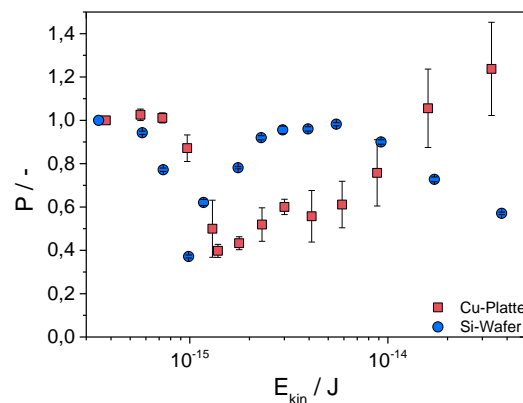


Abbildung 20: Penetration von sphärischen SiO₂-Einzelpartikeln.

Die Abscheidecharakteristik von SiO_2 -Agglomeraten wird in Abbildung 21 gezeigt. Von beiden Prallplatten springen die Agglomerate (oder ihre Fragmente) ab, wobei der Kontakt mit dem Impaktionsuntergrund zur Kontaktladung führt ($P > 1$). Verglichen mit Einzelpartikeln, die auf der Cu-Prallplatte impaktieren, lassen die höheren Penetrationswerte der Agglomerate vermuten ($P_{\text{max, Einzelpartikel}} \approx 1,2$; $P_{\text{max, Agglomerat}} \approx 2,5$), dass sich der Ladungszustand letzterer durch Kontaktladung stärker verändert als es bei den Kugeln der Falls ist. Die Impaktion von Agglomeraten auf dem Si-Wafer führt zu einem langsamen Anstieg der Penetration, die Energie der Impaktion wird im Gegensatz zur Impaktion der Kugeln nicht für plastische Deformation der Partikeln, sondern für die Umstrukturierung oder Fragmentierung der Agglomerate genutzt.

Das positive Vorzeichen der Penetration bedeutet eine zusätzliche positive Aufladung der anfänglich positiv geladenen Partikeln durch den Kontakt mit dem Impaktionsuntergrund. Die Austrittsarbeit von SiO_2 läge damit unterhalb der von Cu und Si. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Kapitel 4.1.1 ($\Phi_{\text{SiO}_2} > \Phi_{\text{C}}$) und den Literaturangaben bezüglich der Austrittsarbeit (Tabelle 4) darf dies skeptisch betrachtet werden. Es muss jedoch auch bedacht werden, dass die Werte der Austrittsarbeiten dicht beieinanderliegen und sich teilweise sogar überschneiden. Weiterhin können Materialverunreinigungen und Adsorbate auf den Impaktionsmaterialien den Ladungstransfer beeinflusst haben.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass das Abscheide- und Kontaktladungsverhalten von Partikeln entscheidend von den involvierten Materialien abhängt. Insbesondere die Kontaktladung von Isolatoren und Halbleitern bedarf experimenteller Untersuchungen, da bei diesen Materialien nicht mit der aus der Literatur bekannten Austrittsarbeit gerechnet werden kann, sondern eine effektive Austrittsarbeit zum Tragen kommt.

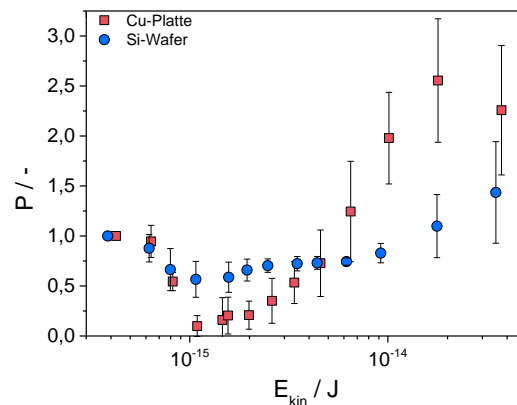


Abbildung 21: Penetration für SiO_2 -Agglomerate.

4.2 Experimente im Hochvakuum einer Molekularstrahlapparatur

Für die Prallfragmentierung im Hochvakuum wurde eine zweistufige Molekularstrahlapparatur in Betrieb genommen. Das Hochvakuum bietet optimale Bedingungen zur direkten Messung der Impaktionsgeschwindigkeit, denn einmal beschleunigt, behalten die Partikeln ihre Geschwindigkeit bei. Der Aufbau erinnert an die hintereinander geschalteten Vakuumkammern der Aerosol-Massen-Spektroskopie (AMS), die jeweils von einer eigenen Pumpe evakuiert werden. Bei der AMS erfolgt die Partikelzugabe in die erste Kammer über eine aerodynamische Linse, die den Partikelstrahl fokussiert zusammenführt (Jayne et al., 2000). Das Einlasssystem der verwendeten Molekularstrahlapparatur hingegen bestand aus einer schlichten Glaskapillare, an deren Austritt der Strahl expandiert. Diese Variante der Partikelzufuhr war im Gegensatz zur aerodynamischen Linse noch nicht untersucht worden (K.-S. Lee, Cho, & Lee, 2008), sodass die Arbeiten mit der Molekularstrahlapparatur auch die Charakterisierung des Einlasssystems umfassten (Kapitel 3.2.3). Es folgten die Variation der Impaktionsgeschwindigkeit über den Vordruck, sowie Festigkeitsuntersuchungen an

Cu- und Pt-Agglomeraten.² Außerdem wurden Fragmentierungsexperimente mit Al_2O_3 -Partikeln durchgeführt.

4.2.1 Charakterisierung des MSA-Einlasssystems

Es wurde der Einfluss der Kapillarlänge auf den kritischen Volumenstrom in die Molekularstrahlapparatur experimentell untersucht. Abschließend wurde anhand des Massentransfaktors bestimmt, welcher Anteil der aufgeben Partikelmasse die Prallplatte der Molekularstrahlapparatur erreicht.

4.2.1.1 Der kritische Volumenstrom als Funktion der Kapillarlänge

Der kritische Volumenstrom ist als Funktion der Kapillarlänge in Abbildung 22 aufgetragen. Die experimentell bestimmten kritischen Volumenströme sind geringer als der Volumenstrom der theoretischen Lochblende. Der Grund dafür ist der zusätzliche Druckverlust über die Länge der Kapillare, der sich auch im reziproken Verhältnis von Kapillarlänge zu Volumenstrom widerspiegelt.

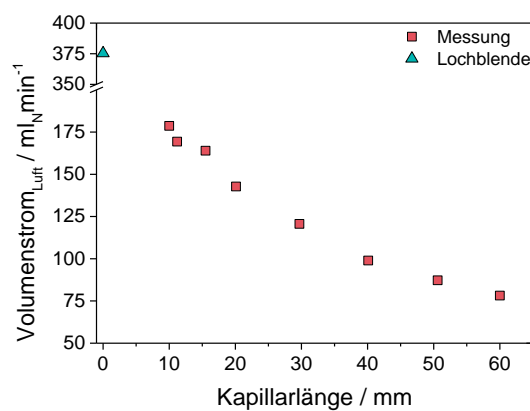


Abbildung 22: Der kritische Volumenstrom als Funktion der Kapillarlänge.

4.2.1.2 Der Druckverlust über die Kapillarlänge

Abbildung 23 zeigt den Druck auf der Kapillaraustrittsseite aufgetragen über die Kapillarlänge für die verschiedenen kritischen Volumenströme (Abbildung 22). Ausgangspunkt ist die fiktive Kapillarlänge 0 mm, die keinen Druckverlust erzeugt, sodass am Kapillaraustritt 1013 mbar herrschen. Für jede Kapillarlänge markiert der niedrigste Druckwert die Messung, bei der sie von ihrem kritischen Volumenstrom durchströmt wurde. Eine Gerade, die diese Messpunkte verbindet, schneidet die y-Achse bei 535 mbar.

Das entspricht genau dem Druck p^* , bei dem nach Gleichung (12) eine Lochblende kritisch wird (mit $p_0 = 1013$ mbar). Es wird deutlich, dass mit zunehmender Kapillarlänge die kritische Druckdifferenz $p^* - p_0$ steigt.

² Teile des Kapitels 4.2.2 und 4.2.3 wurden von Wernet et al. im Journal of Aerosol Science 84 (2015), S. 14–20 veröffentlicht.

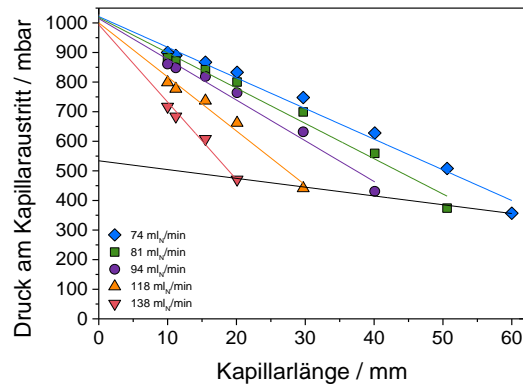


Abbildung 23: Druckverlauf über die Kapillarlänge.

4.2.1.3 Der massenbezogene Transferfaktor

Abbildung 24 zeigt, dass für die untersuchten Kapillaren der Transferfaktor im einstelligen Promillebereich lag, wobei für die Kapillarlänge 29,7 mm der höchste TF von circa 7 ‰ ermittelt wurde. Dies kann auf eine günstige Geometrie der Strahlaufweitung am Kapillaraustritt zurückzuführen sein. Denkbar ist außerdem, dass die Kapillarlänge von 29,7 mm besonders gut handhabbar bei der Justierung im Kapillarflansch ist, sodass infolge eine relative große Partikelfraktion die sensitive QCM-Fläche erreicht. Die Abnahme des Transferfaktors für die Kapillare der Länge 4 cm kann auf die größere Anfälligkeit für Verstopfungen mit zunehmender Kapillarlänge zurückzuführen sein. Aufgrund dieses Ergebnisses wurden für die Geschwindigkeitsmessungen und die Fragmentierung in der Molekularstrahlapparatur die Kapillare der Länge 29,7 mm gewählt.

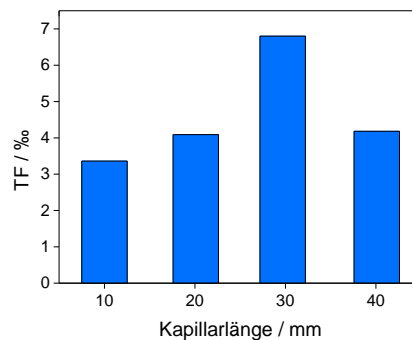


Abbildung 24: Der Transferfaktor verschiedener Kapillarlängen.

Neben der Gasexpansion könnte auch die Partikeldiffusion an die Kapillarwände eine Ursache des Partikelverlusts sein. Um den Einfluss der Diffusion auf den Transferfaktor abzuschätzen, wurde die Kapillarpenetration berechnet. Betrachtet wurden sphärische Partikeln des Durchmessers 57 nm, die unter laminaren Strömungsverhältnissen von einem Luftstrom durch die 29,7 mm lange Kapillare getragen werden. Die Kapillarpenetration P berechnet sich nach Gleichung (27) aus dem Verhältnis der ein- und ausströmenden Partikeln. Entscheidend dabei ist der Depositions-Parameter μ , der nach Gleichung (28) eine Funktion des Diffusionskoeffizienten D , der Kapillarlänge L und dem Volumenstrom in die Molekularstrahlapparatur ($\dot{V}_{\text{MSA}} = 120 \text{ mlN} \cdot \text{min}^{-1}$) ist.

$$P = \frac{n_{\text{aus}}}{n_{\text{ein}}} = 1 - 5,50 \cdot \mu^2 + 3,77 \cdot \mu \quad \text{für } \mu < 0,009 \quad (27)$$

$$\mu = \frac{D \cdot L}{V_{MSA}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \quad (28)$$

Mit Gleichung (29) nach Stokes-Einstein wird der Diffusionskoeffizient eines Aerosolpartikels berechnet (Hinds, 1999). Neben dem Partikeldurchmesser x , der dynamischen Gasviskosität $\eta_{Luft} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, der Boltzmann-Konstanten $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ und der Temperatur $T = 293 \text{ K}$, geht der Schlupf-Korrektur-Faktor C_{slip} (nach Gleichung (6)) in den Diffusionskoeffizienten mit ein.

$$D = \frac{k \cdot T \cdot C_{slip}}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot x} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \quad (29)$$

Damit ergab sich eine Kapillarpenetration von 99 %. Der Partikelverlust zwischen Partikelauflage und Prallplatte ist daher nicht auf Wandverluste in der Kapillare, sondern tatsächlich auf die Gasexpansion zurückzuführen.

4.2.2 Variation der Partikelgeschwindigkeit

Am Kapillaraustritt wird das Trägergas in das Feinvakuum der Expansionskammer hineinbeschleunigt. Der Impulsaustausch zwischen den Gasmolekülen des Trägergases und den Partikeln, lässt die Partikeln der Gasbeschleunigung folgen. Die Partikelbeschleunigung gelingt bei geringer Trägheit der Partikeln und einem intensiven Impulsaustausch (Kontinuums-Bedingungen), anderenfalls fallen die Partikeln hinter der Gasgeschwindigkeit zurück. Durch den Vordruck wird die Molekülkonzentration des Gases beeinflusst, und somit der Impulsaustausch. Das Absenken des Drucks bereits vor dem Kapillareintritt bewirkt, dass während der Beschleunigungsphase in der Kapillare weniger Gasmolekül-Partikel-Stöße stattfinden als bei atmosphärischem Vordruck. Infolge nimmt die finale Partikelgeschwindigkeit mit sinkendem Vordruck ab. Die Geschwindigkeiten von monodispersen Polystyrol-Partikeln (57 nm), Al_2O_3 -Partikeln, Cu- und Pt-Agglomeraten wurden mit der Lichtschranke (Kapitel 3.2.2) gemessen und sind als Funktion des Vordrucks in Abbildung 25 aufgetragen.

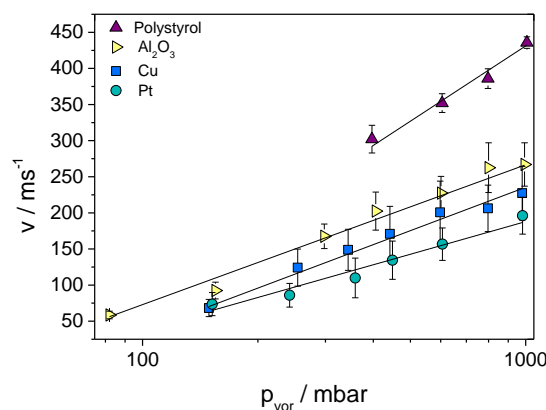


Abbildung 25: Partikelgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Vordrucks.

Für Polystyrol-Partikeln war die Geschwindigkeitsmessung unterhalb von 400 mbar nicht möglich, da in diesem Druckbereich die Lichtschranke keine Polystyrol-Partikeln detektierte. Dies ist vermutlich auf die vergleichsweise geringe Partikelkonzentration im Bereich von circa 10^4 cm^{-3} zurückzuführen, die durch die Gasexpansion beim Absenken des Vordrucks weiter reduziert wird. Die Geschwindigkeitskurven der Al_2O_3 -Partikeln und der Metall-Agglomerate liegen mit teilweise überlappenden Standardabweichungen dicht bei-

einander und erstrecken sich über den gesamten Druckbereich. Die Konzentration dieser Aerosole war unter Atmosphärendruck um den Faktor 100 höher als die der Polystyrol-Partikeln, wodurch die Vermutung der Verdünnungsproblematik bekräftigt wird.

Anhand der gemessenen Geschwindigkeiten wird deutlich, dass unter den gegebenen Bedingungen die Polystyrol-Partikeln der Gasbeschleunigung besser folgen als die Al_2O_3 -Partikeln und Metall-Agglomerate. Die Lage der Geschwindigkeitskurven ist daher ein Maß für die Trägheit der jeweiligen Partikelspezies. Weiterhin besteht zwischen Partikelgeschwindigkeit und dem Vordruck eine logarithmische Abhängigkeit.

Die Funktionalität der Lichtschranke wurde durch die Geschwindigkeitsmessung von verschiedenen Partikelspezies bestätigt, wobei sogar kleinste Einzelpartikeln (57 nm) detektiert werden konnten. Außerdem gelang es, die Partikelgeschwindigkeit über den Vordruck einzustellen.

4.2.3 Die Festigkeit von Cu- und Pt-Agglomeraten

Cu- und Pt-Aerosole wurden wie bereits beschrieben hergestellt, charakterisiert und unter Hochvakuum impaktiert. Die Analyse von TEM-Bruchbildern ergab den Fragmentierungsgrad, der in Abbildung 26 als Funktion der massenspezifischen Energie aufgetragen ist.

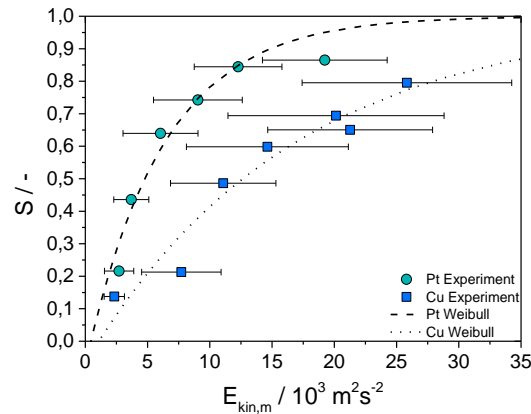


Abbildung 26: Der Fragmentierungsgrad von Cu- und Pt-Agglomeraten.

Diese Auftragung eliminiert den Einfluss der Partikelmasse auf die Impaktionsenergie und erlaubt den direkten Vergleich von Cu- und Pt-Agglomeraten. Für beide steigt der Fragmentierungsgrad mit zunehmendem Energieeintrag, wobei innerhalb der Cu-Agglomerate maximal 80 % der interpartikulären Bindungen gebrochen werden ($E_{kin,m,max,Cu} = 25,8 \text{ km}^2 \text{ s}^{-2}$). Bei den Pt-Agglomeraten sind es 86 % ($E_{kin,m,max,Pt} = 19,2 \text{ km}^2 \text{ s}^{-2}$). Die ausgedehnten Fehlerbalken des Energieeintrags sind auf die quadratische Fehlerfortpflanzung zurückzuführen, da bereits die gemessene Partikelgeschwindigkeit, die zur Berechnung der kinetischen Energie herangezogen wird, fehlerbehaftet ist. Die Einsatzenergie der Fragmentierung wurde nach Weibull bestimmt, die Auftragung der experimentell erfassten Werte zur Bestimmung der Einsatzgeschwindigkeit ist in Abbildung 27 gezeigt. Aus den Geradenfunktionen ergeben sich Einsatzgeschwindigkeiten von $v_{min,Cu} = 46,6 \text{ ms}^{-1}$ und $v_{min,Pt} = 29,9 \text{ ms}^{-1}$.

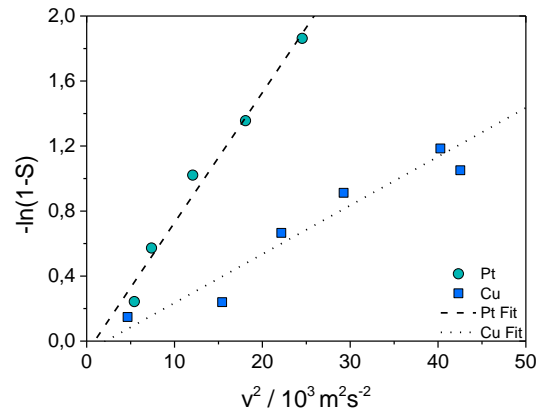


Abbildung 27: Auftragung von S über v^2 zur Bestimmung der Einsatzgeschwindigkeit.

Tabelle 5 fasst die experimentell ermittelten Einsatzenergien und die Bindungsenergien nach van der Waals zusammen.

Tabelle 5: Vergleich der Bindungsenergien.

	$x_{50,0}$ nm	v_{min} ms^{-1}	$E_{kin,min}$ $10^{-19} J$	E_{vdW}^{∞} $10^{-19} J$	$E_{kin,min}/E_{vdW}^{\infty}$ -	H $10^{-19} J$
Cu	39,6	46,6	3323	23,4	141,7	2,84
Pt	22,6	29,9	619	9,4	65,7	2,00
Pt*	24,0	27,4	583	10,0	58,3	2,00

* (Martin Seipenbusch et al., 2007)

Die Einsatzgeschwindigkeit für Cu-Agglomerate ist circa 1,5-fach höher als für Pt-Agglomerate, bezogen auf die Einsatzenergie ergibt sich der Multiplikationsfaktor 5,4. Dies deutet sich bereits in Abbildung 26 an, aus der ersichtlich wird, dass bei gleichem Energieeintrag die Fragmentierung der Pt-Agglomerate erfolgreicher ist als die der Cu-Agglomerate. Für beide Agglomerate liegt die Einsatzenergie jedoch deutlich über der vdW-Energie. Verantwortlich dafür sind Prozesse, die während der Impaktion ablaufen: So wird kinetische Energie zunächst für die plastische Deformation der Agglomerate genutzt, bevor es zum Bruch von interpartikulären Bindungen kommt. Unter Umständen erfährt auch der Impaktionsuntergrund eine plastische Deformation, die im Fall von TEM-Netzen durch Risse im Kohlenstofffilm sichtbar wird (Abbildung 28). Weiterhin wird eine Wärmeentwicklung während der Impaktion angenommen (Seipenbusch et al., 2007).

Materialbrücken können ein weiterer Grund für die Abweichung der experimentell bestimmten Energien von denen nach van der Waals sein. Die Agglomeration der Primärpartikeln lief zwar bei Raumtemperatur ab, das teilweise Versintern von Primärpartikeln im Sinterofen ist aber nicht auszuschließen. Auf hochauflösenden TEM-Aufnahmen (Abbildung 28) können zwischen den Pt-Primärpartikeln keine Materialbrücken ausgemacht werden. Allerdings sind die Kontaktstellen nicht ideal punktförmig und weichen damit vom Modell des Punktkontaktes, das der Berechnung der vdW-Energie zugrunde liegt, ab. Gleiches gilt für die Cu-Agglomerate, deren Kontaktstellen sogar deutlich flächiger ausfallen (Abbildung 28), was vor allem der beinahe kubisch anmutenden Gestalt der Primärpartikeln geschuldet ist. Diese Diskrepanz zwischen Modellkontakt und realem Agglomerat fließt mit Sicherheit in den erhöhten Energiebedarf mit ein.

Im Gegensatz zu den Pt-Agglomeraten, konnte für einige Cu-Agglomerate ein umhüllender Film ausgemacht werden. Es handelt sich wahrscheinlich um eine Oxidschicht, die sich während der Lagerung an der Oberflä-

che mit Luftsauerstoff gebildet hat. Da sie erst nach den Impaktionsversuchen entstand, hat sie keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Fragmentierung.

Aufgrund der ähnlichen Primärpartikelgröße kann die Fragmentierung von Pt-Agglomeraten im Hochvakuum mit der Arbeit von Seipenbusch (2007) verglichen werden. Die Fragmentierung fand in einem Niederdruckimpaktor statt, trotzdem stimmen die Ergebnisse gut überein (Tabelle 5). Die Autoren der zitierten Arbeit berechneten die Impaktionsgeschwindigkeit nach Marple, woraus der Schluss gezogen werden kann, dass diese simple Methode präzise genug ist, um zuverlässige Aussagen über die Festigkeit von Nanopartikelagglomeraten zu treffen. Demzufolge ist der apparative Aufwand des Hochvakuums und der Laser-Messtechnik nicht zwingend nötig, da die unkomplizierte Impaktion im Niederdruckimpaktor vergleichbare Ergebnisse liefert.

Wie bei jedem Impaktionsvorgang, können auch im Hochvakuum Partikeln vom Impaktionsuntergrund abspringen. Die Größenverteilungen der Primärpartikeln der Referenzagglomerate, der impaktierten Fragmente sowie der abprallenden Fraktion sind von Interesse, denn sie ermöglichen einen Vergleich, der zeigt, ob größere Partikeln bevorzugt abprallen. Da abspringende Partikeln der Analyse von TEM-Bruchbildern entgehen, würde dies zu einer Unterschätzung des Fragmentierungsgrads, besonders im Bereich der energiereichen Impaktion, führen. Der Einfluss des Abspringens auf die Partikelgrößenverteilung der haftenbleibenden Partikelfraktion wurde am Beispiel von Pt-Agglomeraten untersucht. Um das Abspringen nach der Impaktion zu verhindern, wurden TEM-Netze mit Vakuumpfett (DS-515, Dekati Ltd.) behandelt. Die Proben der Referenzagglomerate und der impaktierten Fragmente wurden standardmäßig genommen.

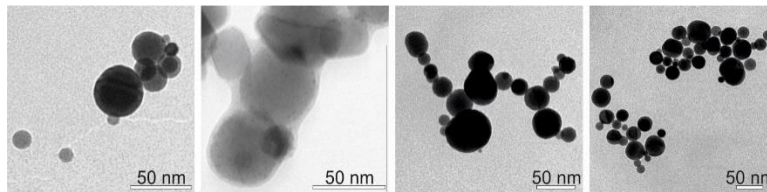


Abbildung 28: von links nach rechts) Riss im C-Film eines TEM-Netzes, Cu-Agglomerat mit Oxidschicht, Pt-Agglomerat, Pt-Partikel-„Trauben“.

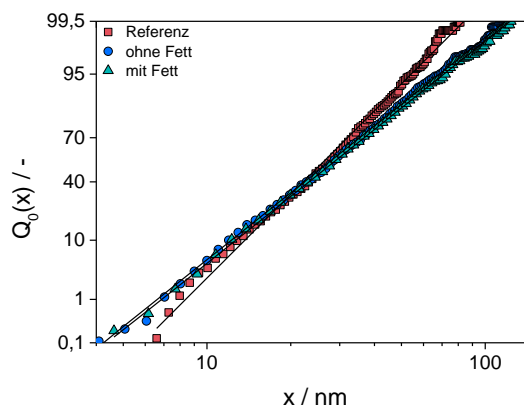


Abbildung 29: Summenverteilung der Primärpartikeln von Referenzproben und impaktierten Agglomeraten (gefettet/nicht gefettete TEM-Netze).

In Abbildung 29 sind die Summenverteilungen der Primärpartikeln von Referenzproben und Agglomeraten, die auf gefetteten und nicht gefetteten TEM-Netzen impaktierten, dargestellt. Der Medianwert der Verteilungen liegt zwischen 25 nm und 28 nm. Die Verteilungen der impaktierten Primärpartikeln sind identisch mit

gleicher Steigung und Medianwerten von 25 nm und 27 nm. Die Referenzprobe fällt durch ihre engere Größenverteilung etwas aus der Reihe, jedoch passt ihr Medianwert von 28 nm sehr gut zu den Primärpartikeln. Das bevorzugte Abprallen großer Partikeln müsste in einer Verschiebung der Primärpartikelverteilung zu kleineren Größen sichtbar werden. Da dies nicht der Fall ist, springen Einzelpartikeln größenunabhängig vom TEM-Netz ab.

Abschließend sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Analyse des Fragmentierungsgrads mit gefetteten TEM-Netzen nicht möglich war. Wie Abbildung 28 zeigt, lagerten sich die Partikeln zu einschichtigen „Partikel-Trauben“ zusammen, die ein größeres Verhältnis von Kontaktstellen zu Primärpartikeln aufwiesen, als die Referenzagglomerate. Die Bestimmung der Primärpartikelgrößenverteilung wurde dadurch nicht behindert, die Analyse des Fragmentierungsgrads war jedoch nicht möglich.

4.2.4 Die Fragmentierung von Al_2O_3 -Partikeln

In Abbildung 30 ist der Fragmentierungsgrad von Al_2O_3 -Partikeln in Abhängigkeit ihrer massenspezifischen Impaktionsenergie aufgetragen, wobei der Energieeintrag mit dem der Cu- und Pt-Agglomerate (Abbildung 26) vergleichbar ist. Der Verlauf des Fragmentierungsgrades beschreibt jedoch eher eine zögerlich steigende Gerade als die typische Kurve, die von der Fragmentierung von Nanoagglomeraten bekannt ist (Gensch & Weber, 2014). Die ausgeprägten Fehlerbalken der Energie entstammen der Fehlerfortpflanzung, die bei der Energieberechnung aus den gemessenen Impaktionsgeschwindigkeiten einzubeziehen ist. Die Abweichung des Fragmentierungsverhaltens von dem der metallischen Agglomerate dürfte der Struktur der Al_2O_3 -Partikeln geschuldet sein. Während die offenen, metallischen Agglomerate aus einzelnen, annähernd sphärischen Primärpartikeln bestehen (Abbildung 13), handelt es sich bei den Al_2O_3 -Partikeln um kompakte Strukturen, deren zerklüftete Einzelpartikeln nur schwer voneinander zu unterscheiden sind (Abbildung 12). Bemerkenswert ist weiterhin der vergleichsweise hohe Einstiegswert der Fragmentierung von 45 % bei $1,72 \cdot 10^3 \text{ m}^2\text{s}^{-2}$. Eine Abplattung der Partikeln, die sich in einem zunächst abnehmenden Fragmentierungsgrad ausdrückt (Abbildung 15), konnte nicht beobachtet werden.

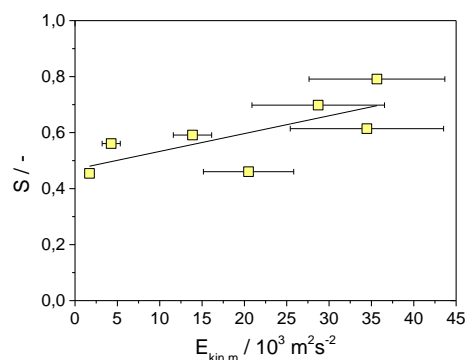


Abbildung 30: Der Fragmentierungsgrad von Al_2O_3 -Partikeln.

4.3 Zusammenfassung der Arbeiten im Niederdruckimpaktor und der Molekularstrahlapparatur

Die Fragmentierung im Niederdruck befasste sich mit der Korrelation von Deagglomeration, Penetration und Ladungstransfer. Dafür wurden auf TEM-Netzen Pt-Aggregate, Pt-Agglomerate und SiO_2 -Agglomerate impaktiert. Für alle drei Partikel-Spezies setzten Deformation und Abscheidung bei jeweils gleicher Impaktionsenergie ein.

Der Fragmentierungsgrad der Pt-Aggregate fiel zunächst mit zunehmender Impaktionsenergie, da die Aggregate eine Abplattung erfahren bevor der Bruch von interpartikulären Bindungen beginnt. Der maximale Fragmentierungsgrad lag bei 66 %. Pt- und SiO_2 -Agglomerate zeigten bei niedriger Impaktionsenergie einen

Umstrukturierungsbereich, nach dessen Überwindung die Fragmentierung bis auf 77 % (Pt) beziehungsweise 90 % (SiO₂) stieg.

Während Pt-Aggregate nicht vom Untergrund absprangen, konnte dieses Verhalten für die beiden Agglomerat-Arten beobachtet werden. Weiterhin zeichnete sich anhand der negativen Penetration eine Umladung der abspringenden Partikeln ab. Dieses Phänomen wurde durch die Impaktion von positiv und negativ geladenen Pt-Agglomeraten auf TEM-Netzen genauer betrachtet. Die Umladung der anfänglich positiv geladenen Pt-Partikeln durch Kontakt mit dem TEM-Netz konnte auf diese Weise verdeutlicht werden.

Zur weiteren Untersuchung der Kontaktladung wurden sphärische SiO₂-Einzelpartikeln und SiO₂-Agglomerate auf einer Cu-Prallplatte und einem Si-Wafer impaktiert. Die Einzelpartikeln sprangen von der Cu-Prallplatte ab und zeigten durch überhöhte Penetrationswerte einen gleichnamigen Ladungstransfer an. Die Impaktion auf dem Si-Wafer hingegen führte zur Deformation der sphärischen Einzelpartikeln, die sich in der Abnahme der Penetration bei zunehmender Impaktionsenergie ausdrückte.

SiO₂-Agglomerate sprangen von beiden Impaktionsmaterialien ab, wobei die Phasen der Umstrukturierung und des Bindungsbruchs, die aus der Fragmentierung bekannt sind, wieder zu beobachten waren. Wie bereits bei den Einzelpartikeln, konnte auch für die Agglomerate ein gleichnamiger Ladungstransfer durch den Kontakt mit der Cu-Prallplatte festgestellt werden.

Die Arbeiten der Fragmentierung unter Hochvakuum umfassten zunächst die Variation der Impaktionsgeschwindigkeit über den Vordruck der Molekularstrahlapparatur. Dies gelang für Polystyrol-Partikeln, Cu- und Pt-Agglomerate sowie Al₂O₃-Partikeln. Die mit der Laser-Lichtschranke gemessenen Geschwindigkeiten lagen im Bereich von 59 ms⁻¹ bis 436 ms⁻¹. Die Einsatzgeschwindigkeit wurde für Cu- und Pt-Agglomerate zu 46,6 ms⁻¹ und 29,9 ms⁻¹ bestimmt, wobei die Werte der Pt-Fragmentierung in hervorragender Übereinstimmung zu den Literaturwerten stehen. Die zitierte Literatur schätze die Impaktionsgeschwindigkeit nach Marple ab, sodass diese Methode für die Bestimmung der Agglomeratfestigkeit im Niederdruckimpaktor geeignet ist. Um den Einfluss abspringender Partikeln auf die Fragmentierungsergebnisse in der Molekularstrahlapparatur zu untersuchen, wurden Partikelproben auf gefetteten TEM-Netzen gesammelt und mit Proben auf ungefetteten TEM-Netzen verglichen. Da die Primärpartikelgrößenverteilungen beider Proben quasi-identisch waren, konnte die Größenunabhängigkeit des Abspringens gezeigt werden. Die Fragmentierungskurve von Al₂O₃-Partikeln verlief untypisch linear, und setzte bei einem vergleichsweise hohen Fragmentierungsgrad von 45 % ein, der Maximaler lag bei 80 %. Dieses Fragmentierungsverhalten wird auf die Struktur der Partikeln zurückgeführt, die sich sehr kompakt und zerklüftet präsentiert. Die Primärpartikeln der Agglomerate sind nur schwer zu identifizieren und nicht sphärisch. Eine Abplattung der Partikeln und die damit einhergehende Vergrößerung der Partikelprojektionsflächen konnte nicht beobachtet werden.

5 Interdigitale Kontakte zur Bestimmung des Agglomerationszustands³

Obwohl der Fragmentierungsgrad von Agglomeraten einfach aus der Analyse von TEM-Aufnahmen gewonnen werden kann, ist der zeitliche Aufwand für Mikroskopie und Auswertung beträchtlich. Zudem birgt die Bildanalyse immer das Risiko der selektiven Auswertung, da nicht das gesamte Partikel-kollektiv einbezogen wird, sondern notgedrungen nur Ausschnitte der gesammelten Probe einfließen.

Mit dem Ziel eine zeitsparende und globale Alternative zur Bildanalyse zu entwickeln, wurden feinste interdigitale Kontakte (IDK) hinsichtlich ihrer Tauglichkeit zur Unterscheidung von Einzelpartikeln und Agglomeraten untersucht. Gelangen Partikeln zwischen die Finger (lat. digitus) der Kontakte, beeinflussen sie die Kapazität der IDK. In Abbildung 31 ist die lineare Abhängigkeit der Kapazität einer 2-Finger-Elektrode von der Anzahl der deponierten Partikeln, beziehungsweise der Partikelmasse, dargestellt. Bei den deponierten Partikeln handelt es sich um Polystyrolkugeln des Durchmessers 1 μm ; die Kapazität wurde mittels Impedanz-Spektroskopie (IS) gemessen. Beruhend auf diesem Prinzip sollte untersucht werden, ob eine Korrelation zwischen der Kapazitätsänderung und dem Agglomerationszustand von deponierten Partikeln besteht. Dieses Vorgehen basierte auf der Annahme, dass der Abstand zwischen den Partikeln die Kapazität der Elektroden beeinflusst. Um die Unterschiede in der Partikel-Morphologie möglichst eindeutig zu gestalten, wurde mit sphärischen Einzelpartikeln, Agglomeraten und Aggregaten gearbeitet. Da die Kapazität einer gegebenen IDK von der deponierten Partikelmasse und der Dielektrizitätskonstanten des Partikelmaterials abhängt, konnten Kapazitätsänderungen nur dann sinnvoll miteinander verglichen werden, wenn Partikeln gleicher Masse und Materials abgeschieden wurden.

Zusätzlich zu den IDK wurden kommerzielle interdigitale Elektroden hinsichtlich ihrer Eignung zur Detektion von deponierten Partikeln untersucht. Dadurch sollte überprüft werden, ob der finanzielle und messtechnische Aufwand, der mit den fein strukturierten IDK einhergeht, zu rechtfertigen ist.

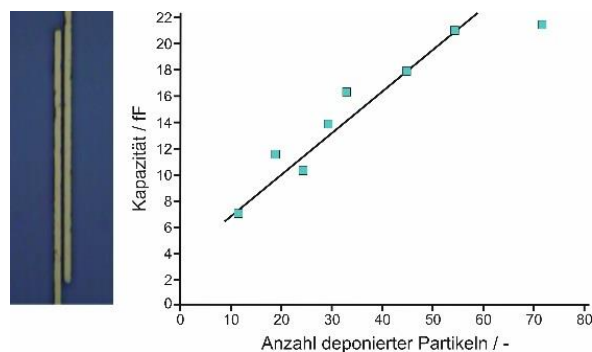


Abbildung 31: links) Finger-Elektrode der Länge 100 μm , Fingerbreite 2 μm , Abstand 1 μm ; rechts) Kapazität als Funktion der Partikelanzahl.

5.1 Messung der IDK-Kapazität durch Impedanz-Spektroskopie

Die elektrische Charakterisierung der IDK erfolgte mittels Impedanz-Spektroskopie (IS), bei der die Impedanz Z , die häufig auch komplexer Widerstand genannt wird, in Abhängigkeit der Frequenz einer angelegten Wechselspannung gemessen wird. Mit dieser Methode können frequenzabhängige elektrische Eigenschaften wie die Kapazität eines Elektroden-Systems bestimmt werden.

³ Das Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) wurde beauftragt, folgende Arbeiten an den feinsten interdigitalen Kontakten (IDK) vorzunehmen:

Fertigung der 8 IDK auf einem Si-Wafer mit Chip-Carrier, Charakterisierung der IDK mittels Impedanz-Spektroskopie vor und nach der Partikelbelegung, Auswertung der Spektroskopie-Messergebnisse und Berichterstattung.

Die Impedanz Z berechnet sich nach Gleichung (30), wobei j die imaginäre Einheit und $\Delta\varphi$ den Phasenwinkelversatz zwischen der Spannung U und dem Strom I darstellen. $|Z|$ steht für den Betrag der Impedanz.

$$Z = \frac{U}{I} \cdot \exp(j \cdot \Delta\varphi) = |Z| \cdot \exp(j \cdot \Delta\varphi) \quad (30)$$

Mit der Eulerschen Formel ergibt sich daraus Gleichung (31).

$$Z = |Z| \cdot (\cos \Delta\varphi + j \cdot \sin \Delta\varphi) \quad (31)$$

Der Wirkwiderstand R entspricht dem Real-Teil $\operatorname{Re} Z$ der Impedanz und beschreibt den ohmschen Widerstandsanteil, der unabhängig von der Frequenz der Wechselspannung ist (Gleichung (32)). Der Blindwiderstand X ist gleich dem Imaginär-Teil der Impedanz $\operatorname{Im} Z$ (Gleichung (33)). Er tritt bei induktivem und kapazitivem Verhalten auf, bei dem Spannung und Strom um $\Delta\varphi$ versetzt verlaufen. Abbildung 32 verdeutlicht den Zusammenhang von Spannungs- und Stromsignal und zeigt den Zusammenhang von Real- und Imaginärteil in Form einer Nyquist-Auftragung. Durch Kombination der Gleichungen (31), (32) und (33) kann die Impedanz Z durch Gleichung (34) beschrieben werden.

$$R = \operatorname{Re} Z = |Z| \cdot \cos \Delta\varphi \quad (32)$$

$$X = \operatorname{Im} Z = |Z| \cdot \sin \Delta\varphi \quad (33)$$

$$Z = R + j \cdot X \quad (34)$$

Verhält sich ein Elektrodensystem rein kapazitiv, kann die Kapazität C nach Gleichung (35) berechnet werden.

$$C = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot |Z|} \quad (35)$$

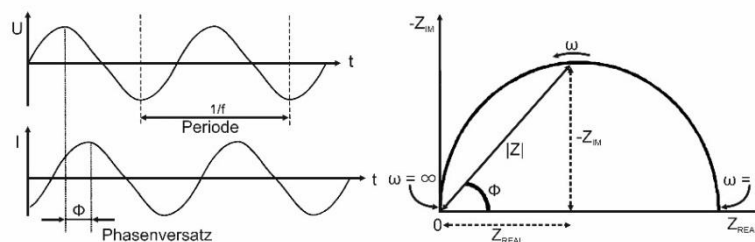


Abbildung 32: links) Spannungs- und Stromverlauf; rechts) Nyquist-Darstellung der Impedanz (Lvovich, 2012).

5.2 Die Elektroden

Speziell gefertigte interdigitale Kontakte und kommerziell erhältliche Elektroden wurden hinsichtlich ihrer Fähigkeit deponierte Partikel anhand einer Kapazitätsänderung zu detektieren untersucht. Im Folgenden werden beide Elektrodentypen beschrieben.

5.2.1 Feinste interdigitale Kontakte

Acht interdigitale Kontakte (IDK) aus Gold wurden vom Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) mit Elektronenstrahlolithographie auf einem Si-Wafer aufgebracht. Der Si-Wafer befindet sich in einem Chip-Carrier (DIL 16), der die elektrische Kontaktierung der IDK über Kontaktdrähte ermöglicht.

Abbildung 33 zeigt die IDK in verschiedenen Vergrößerungen. Die IDK unterscheiden sich in ihren Fingerbreiten (600 nm (3x), 800 nm (3x), 1000 nm (2x)), wobei die jeweilige Fingerbreite dem Abstand zwischen den Fingern entspricht. Bei einer Höhe von circa 70 nm sind die Finger 50 µm lang. Jede IDK belegt eine Fläche von 100 µm x 150 µm, die Entfernung zwischen den IDK beträgt horizontal 400 µm und vertikal 300 µm. Die IDK werden nach der Nummerierung ihrer Kontaktdrähte benannt, die Zuordnung von IDK und Strukturgröße ist in Tabelle 6 gegeben.

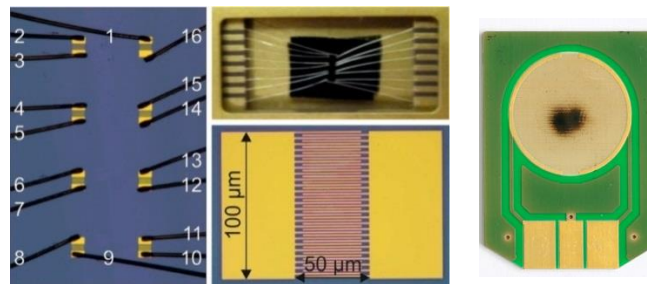


Abbildung 33: IDK auf Si-Wafer; links) Alle IDK mit Nummerierung der Kontaktdrähte; Mitte oben) Si-Wafer mit IDK und Kontaktdrähten im Chip-Carrier; Mitte unten) IDK (1000 nm) ohne Kontaktdrähte; rechts) kommerzielle Elektrode mit Pt belegt.

Um die Leerkapazität C_L der IDK nach Gleichung (35) berechnen zu können, wurde zunächst der kapazitive Charakter der IDK nachgewiesen. Kapazitives Verhalten wird in der Nyquist-Darstellung sichtbar, wenn der Betrag des Imaginär-Teils zunimmt und der Real-Teil, der für den ohmschen Widerstand steht, verhältnismäßig wenig ansteigt. Dies ist für die verwendeten IDK gegeben, wie Abbildung 34 beispielhaft an der IDK 08/09 zeigt.

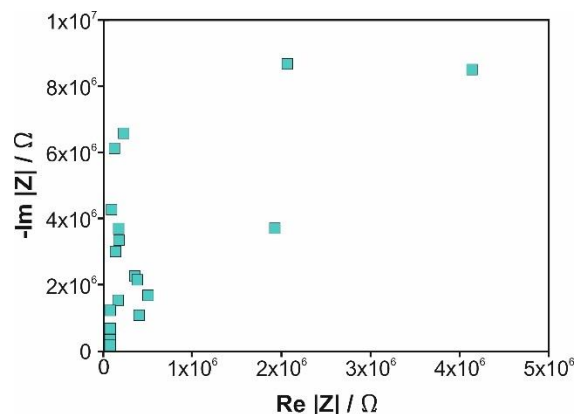


Abbildung 34: Impedanz-Messung an unbelegter IDK.

5.2.2 Kommerzielle interdigitale Elektroden

Die kostengünstige Alternative zu den IDK waren interdigitale Elektroden (IE) aus Gold (BDS 1410-15-75, Stückpreis 46 € netto, Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG) mit einer Fingerbreite von 50 µm und einem Fingerabstand von 75 µm (

Abbildung 33). Die Leerkapazität betrug nach Herstellerangaben 22 pF.

5.3 Partikeldeposition

5.3.1 Belegung der IDK mit Partikeln

Durch Trägheitsabscheidung im Niederdruckimpaktor wurden die IDK mit SiO_2 -Agglomeraten, Pt-Aggregaten und Pt-Einzelpartikeln belegt. Mit dem Ziel der präzisen Partikeldeposition auf den eng beieinanderliegenden IDK-Flächen, wurde eine Maske gefertigt und ein Verfahren zu ihrer Positionierung entwickelt. Die Arbeiten an der Maskenentwicklung und das experimentelle Vorgehen zur Partikeldeposition werden in den folgenden Unterkapiteln behandelt.

5.3.2 Die Maske zur zielgenauen Partikeldeposition

Für den Chip-Carrier, in dem sich das Siliziumsubstrat mit den IDK befindet, wurde eine Halterung entworfen, auf der die Maske nach sorgfältiger Positionierung fixiert wird. Die Halterung besteht aus einem Aluminiumzylinder des Durchmessers 40 mm und einer Höhe von 15 mm (Abbildung 35), in dessen Mitte ein rechteckiger Block herausgearbeitet wurde. Auf diesem wurde der Chip-Carrier aufgebockt und anschließend mit wasserlöslichem Flüssigkleber und Klebstoff-Knetmasse gesichert. In der aufgesteckten Position ragt der Chip-Carrier nicht über den Rand seiner Halterung heraus, sodass die Maske berührungslos aufgelegt werden kann.

Die Maske besteht aus einer Aluminiumscheibe der Höhe 3,8 mm und einem Durchmesser von 38 mm (Abbildung 35). Mittig ist eine kreisrunde Vertiefung geätzt, in der acht Bohrungen die reduzierte Scheibendicke von 0,2 mm durchbrechen. Die Bohrungen haben einen Durchmesser von 80 μm und sind entsprechend der Abstände der IDK auf ihrem Substrat angeordnet. Da in der angestrebten Maskenposition die Bohrungen mittelpunktzentriert über den IDK-Flächen liegen, ist diese Anordnung grundlegende Voraussetzung. Weiterhin befinden sich seitlich an der Maskenscheibe zwei Langlöcher, durch die Schrauben geführt werden, mit denen Maske und Chip-Carrier-Halterung verbunden werden. Vor der Fixierung der Maske durch die Schrauben ermöglichen die Langlöcher die Verdrehung der Maske bis in die gewünschte Position. Um in einem Depositionsvorgang maximal drei IDK (je eine Strukturgröße) mit Partikeln zu belegen, wurden die nicht benötigten Bohrungen mit Klebestreifen verschlossen.

Um die Deckungsgleichheit der Bohrungen und der IDK sicherzustellen, wurde ein Koordinatenmessgerät (VideoCheck HA, Werth Messtechnik GmbH) herangezogen. In einem ersten Schritt wurden die Koordinaten der IDK erfasst, anschließend die Maske aufgelegt und die Koordinaten der Bohrungen bestimmt. Da dieses Vorgehen iterativ ist, musste die mittelpunktzentrierte Ausrichtung von Bohrungen und IDK schrittweise durch behutsames Verschieben der Maske erarbeitet werden. Die Maskenpositionierung war abgeschlossen, wenn die Koordinaten der Bohrungen und der IDK übereinstimmten.



Abbildung 35: Links außen) Chip-Carrier-Halterung; links innen) Maske; rechts innen) Chip-Carrier in Halterung mit aufgelegter Maske; rechts außen) Chip-Carrier in Halterung, ohne Maske.

5.3.3 Experimente zur Partikeldeposition

Die acht IDK wurden mit SiO₂-Agglomeraten, Pt-Aggregaten und Pt-Einzelpartikeln belegt (Abbildung 36).

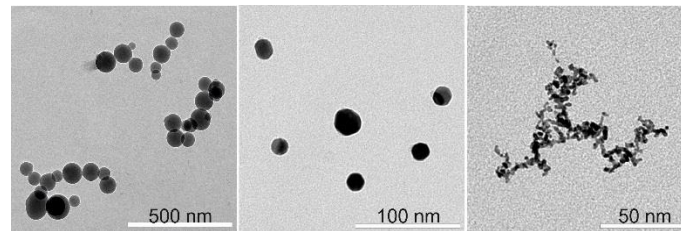


Abbildung 36: Die Partikeln der IDK-Belegung; links) SiO₂-Agglomerate; mittig) Pt-Einzelpartikeln; rechts) Pt-Aggregate.

Die Belegung mit SiO₂-Agglomeraten des Durchmessers $x_{me} = 150$ nm erfolgte zuerst, wobei die Partikeln via Gas-Phasen-Synthese hergestellt wurden (Kapitel 3.3.2). Für die Abscheidung im Niederdruck wurde der Aufbau aus Kapitel 3.1.1 leicht modifiziert (Abbildung 37). In der Impaktionskammer befanden sich anstelle der Prallplatte die maskierten IDK. Mit dem Ziel die IDK 08/09, 10/11 und 12/13 mit Partikeln zu belegen und die restlichen IDK partikelfrei zu halten, wurden alle Maskenbohrungen bis auf die eben genannten abgeklebt. Parallel zur Belegung der IDK erfasste ein CPC die Konzentration c_{Agglo} des klassierten Aerosols. Neben den offenen Bohrungen wurde ein TEM-Netz positioniert, auf dem Agglomerate gesammelt wurden.

Tabelle 6: Belegungsplan der IDK.

IDK	Stuktur / nm	SiO ₂ Agglo	PtAggre	PtEinzel
02/03	800		x	
04/05	800			x
06/07	1000			x
08/09	1000	x		
10/11	800	x		
12/13	600	x		
14/15	600			x
16/01	600		x	

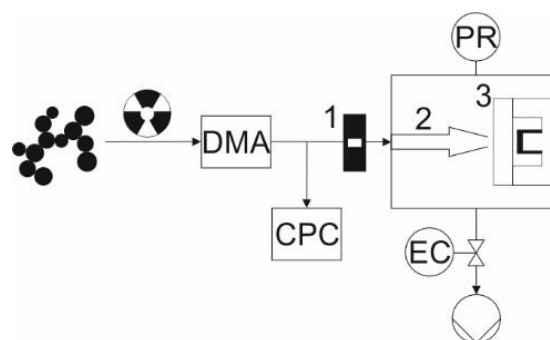


Abbildung 37: Versuchsaufbau zur IDK-Belegung mit SiO₂-Agglomeraten, 1) kritische Düse, 2) Beschleunigungsdüse, 3) Chip-Carrier in Halterung mit Maske (Abbildung 35).

Die Anzahl der Agglomerate n_{Agglo} , die während der Depositionszeit $t_{\text{Deposition}} = 420 \text{ min}$ dem Chip-Carrier zugeführt wurde, kann nach Gleichung (36) berechnet werden. Der Volumenstrom durch die kritische Düse $\dot{V}_{\text{Düse}} = 0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ und $c_{\text{Agglo}} = 7146 \text{ cm}^{-3}$ sind bekannte Größen.

$$n_{\text{Agglo}} = \dot{V}_{\text{Düse}} \cdot t_{\text{Deposition}} \cdot c_{\text{Agglo}} = 90,04 \cdot 10^4 \quad (36)$$

Die Analyse von TEM-Aufnahmen ergab die Summenverteilung $Q_0(n_{\text{PP}})$ der Primärpartikelanzahl n_{PP} der Agglomerate (Abbildung 38) sowie die modale Primärpartikelgröße $x_{50,0,\text{SiO}_2} = 73 \text{ nm}$. Mit der SiO_2 -Dichte $\rho_{\text{SiO}_2} = 2650 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ kann nach Gleichung (37) die deponierte Partikelmasse $m_{\text{Deposition}}$ errechnet werden.

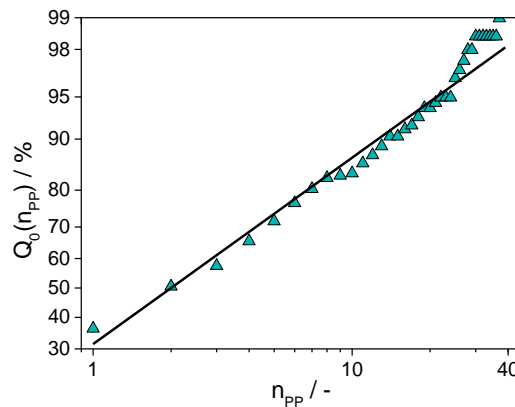


Abbildung 38: Summenverteilung $Q_0(n_{\text{PP}})$ der Primärpartikelanzahl n_{PP} der SiO_2 -Agglomerate.

$$m_{\text{Deposition}} = \frac{\pi}{6} \cdot x_{50,0,\text{SiO}_2}^3 \cdot \rho_{\text{SiO}_2} \cdot \sum_{n_{\text{min}}}^{n_{\text{max}}} q_0(n_{\text{PP}}) \cdot n_{\text{PP}} \cdot n_{\text{Agglo}} = 2,67 \cdot 10^{-12} \text{ kg} \quad (37)$$

Die zweite und die dritte Belegung erfolgte mit sphärischen Einzelpartikeln und Aggregaten aus Pt (Abbildung 36), die entsprechend Kapitel 3.3.1 mit einem Funkengenerator hergestellt wurden. Um die Deposition identischer Partikelmassen zu gewährleisten, wurden die Sammelzeiten der beiden Versuche aufeinander abgestimmt.

Die sphärischen Einzelpartikeln wurden aus unklassierten Aggregaten hergestellt, die im Ofen gesintert wurden (Abbildung 39). Der Modalwert der Größenverteilung dieser Einzelpartikeln war $x_{\text{mod}} = 30 \text{ nm}$, die Konzentration betrug 67773 cm^{-3} (Tabelle 7).

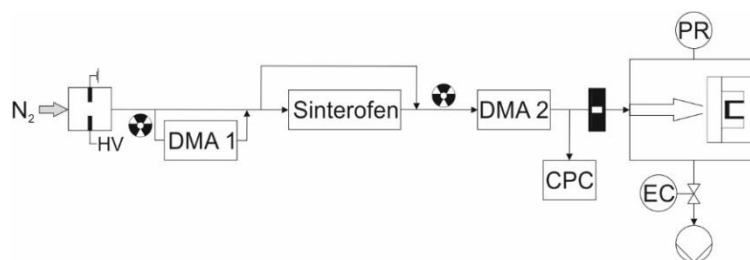


Abbildung 39: Versuchsaufbau zur IDK-Belegung mit Pt-Partikeln.

Für die Belegung mit Aggregaten wurde diese auf den mobilitäts-äquivalenten Durchmesser $x_{me} = 60$ nm klassiert. Mit einem Tandem-DMA (Rader & McMurry, 1986) wurde der kugel-äquivalente Durchmesser von $x_{ke} = 27$ nm bestimmt. Die Konzentration der klassierten Aggregate betrug $66 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$. Die Versuchsparameter der Belegung mit Pt-Partikeln sind in Tabelle 7 gegeben.

Tabelle 7: Versuchsparameter zur IDK-Belegung mit Pt-Partikeln.

	t_{sammel}	c	\dot{V}	x	m	Anzahl	Σm_p
	min	cm^{-3}	$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	nm	10^{-19} kg	10^8	10^{-10} kg
Einzelpartikel	371	67773	5	30	3,03	7,54	2,29
Aggregate_{60nm}	52	66000	5	27	2,21	10,34	

5.3.4 Belegung der IE mit Partikeln

Cu- und Pt-Partikeln wurden mit dem Funkengenerator erzeugt und im Niederdruckimpaktor auf den IE abgeschieden. Da es sich um eine prinzipielle Untersuchung zur Eignung der IE handelte, wurde auf eine quantitative Bestimmung der abgeschiedenen Partikelmasse verzichtet. Stattdessen fand eine Sichtkontrolle statt.

5.4 Verwendete Messtechnik

Die Impedanz-Messungen der IDK wurden mit einem Potentiostat (Model 7050, AMEL Instruments) und einem Frequency Response Analyser (FRA, Model 520, MaterialsMates) im Frequenzbereich von 10^2 Hz bis 10^6 Hz bei einer Signalamplitude von 100 mV durchgeführt.

Die IS an den IE wurde unter Umgebungsbedingungen mit einem IviumStat Instrument (Ivium Technologies) durchgeführt. Bei einer Signalamplitude von 10 mV lag der Frequenzbereich zwischen 10^2 Hz und 10^6 Hz.

5.5 Ergebnisse der kapazitiven Methoden

5.5.1 Einfluss der Partikeldeposition auf die Kapazität der IDK

Bereits nach dem ersten Belegungsversuch mit SiO_2 -Agglomeraten wurden die Impedanz-Spektren aller IDK aufgenommen. Diese Zwischencharakterisierung sollte klären, ob die Belegung tatsächlich ausschließlich auf den gewünschten IDK stattgefunden hatte und ob die restlichen IDK noch die Leerkapazität der Eingangsscharakterisierung zeigten. In Abbildung 40 sind die Messpunkte sowie die Anpassungsfunktion, die mithilfe eines Ersatzschaltbilds in Form einer R_1 - R_2 CPE-Reihenschaltung erstellt wurde, aufgetragen. Im Bereich niedriger Frequenzen ($\sim 3 \cdot 10^3$ Hz) werden Schwankungen im Impedanz-Spektrum deutlich (Abbildung 40, links) und die Messpunkte in der Nyquist-Darstellung weichen vom idealen Messkreis ab. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Impedanz im Größenbereich des Innenwiderstands des Potentiostats lag und dadurch die Messgrenze des Geräts erreicht wurde. Deshalb wurden diese Daten bei der Auswertung der Impedanz-Spektren verworfen. In Abbildung 41 sind die Leerkapazitäten C_L und die Kapazitäten C_B nach dem ersten Depositionsversuch für alle IDK dargestellt.

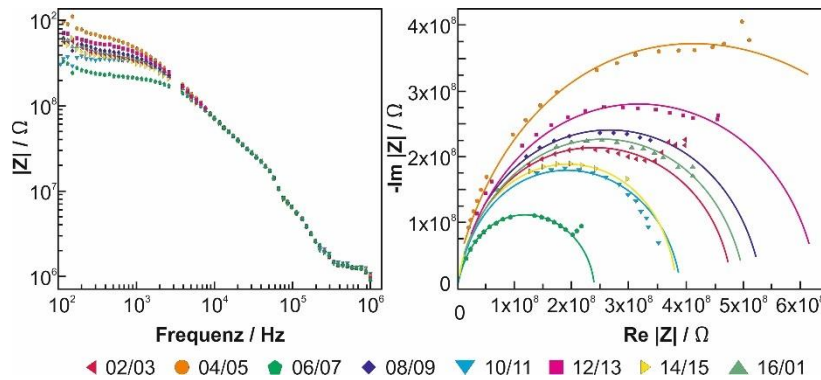


Abbildung 40: Impedanz-Spektren der IDK nach der Belegung mit SiO_2 -Agglomeraten; links) Bode-Auftragung; rechts) Nyquist-Darstellung mit angepassten Daten (durchgezogene Linien).

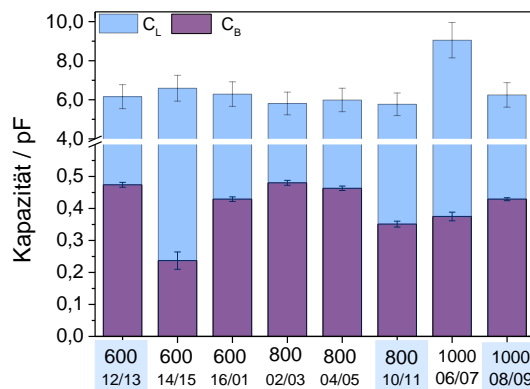


Abbildung 41: Kapazitäten der IDK.

Anhand der Leerkapazitäten von circa 6,1 pF waren die IDK vor der Belegung nicht voneinander zu unterscheiden. Die einzige Ausnahme bildete IDK 06/07, deren Leerkapazität von 9 pF einen Ausreißer nach oben darstellte. Die Leerkapazitätsmessung aller IDK ist mit 10 % fehlerbehaftet. Die Belegung mit SiO_2 -Agglomeraten sollte in der Kapazitätsänderung der IDK 08/09, 10/11 und 12/13 bemerkbar sein, während die restlichen IDK ihre Leerkapazität hätten beibehalten sollen. Stattdessen zeigt die IS-Messung die Abnahme aller Kapazitäten, wobei sich die Kapazitäten der belegten IDK unauffällig in das Feld der Messpunkte eingliedern. Die Messungen haben einen mittleren Messfehler von 1,95 %. Einen Messpunktausreißer nach unten zeigt IDK 14/15, bei der der Messfehler mit 11,46 % zudem verhältnismäßig hoch ist.

Mikroskopische Aufnahmen geben Aufschluss über den Zustand der IDK und dokumentieren ihren Zustand über den Zeitraum der Belegungsversuche. Abbildung 42 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Rasterelektronenmikroskop, REM) der IDK nach dem ersten Belegungsversuch. Auf allen IDK sind mikroskopische Partikel zu sehen, deren Art und Herkunft unklar sind. Vermutlich handelt es sich um Verschmutzungen aus der Umgebung, die sich mit der Zeit auf den Strukturen anlagerten. Die SiO_2 -Agglomerate des Belegungsversuchs sind mit dem REM aufgrund der begrenzten Vergrößerung nicht nachweisbar, wodurch ihre Anwesenheit jedoch nicht zwangsläufig ausgeschlossen ist. Das TEM bietet zwar die benötigte Vergrößerungsleistung, jedoch können ausschließlich TEM-Netze in das Mikroskop eingeschleust werden. Daher ist die Validierung der IDK-Belegung durch bildgebende Verfahren nicht möglich.

Das erste Fazit nach der Belegung mit SiO_2 -Agglomeraten und anschließender IS-Charakterisierung fällt unter diesen Bedingungen zwiespältig aus, denn die flächendeckende Anwesenheit von Fremdpartikeln führte zu einer gleichförmigen Reduktion der IDK-Kapazitäten. Unter der Annahme der erfolgreichen Be-

gung mit SiO₂-Agglomeraten bleibt ihr Einfluss auf die Kapazitätsabnahme unklar, da er anscheinend durch die Belegung mit Fremdpartikeln überlagert wird. Positiv ist die Tatsache zu bewerten, dass Partikeln auf den IDK die erwartete Kapazitätsänderung herbeiführen.

In

Abbildung 43 sind Konfokale-Laser-Scanning-Mikroskop-Aufnahmen (KLSM) des Si-Wafers und der IDK nach dem ersten, dem zweiten und dem dritten Belegungsversuch dargestellt. Die Bildreihe a) bis c) zeigt anhand des Bildausschnitts der IDK 02/03 und 16/01 beispielhaft die zunehmende Kontamination mit Fremdpartikeln. Besonders großflächig fällt die Verunreinigung in Bild f) auf IDK 14/15 aus, die nach dem zweiten Belegungsversuch gefunden wurde. Außerdem deckt Bild e) zerstörte Finger-Strukturen an IDK 12/13 auf. Da diese Aufnahme nach der IS-Messung entstanden ist, wird ein Zusammenhang zwischen Beschädigung und IS-Messung vermutet. Ein weiterer Defekt ist in Bild d) an IDK 04/05 zu sehen, von der sich ein Kontaktdraht löste und die infolge der IS-Charakterisierung nicht mehr zur Verfügung stand.

Die Verunreinigung des Si-Wafers und der IDK mit Fremdpartikeln, der Ausfall der IDK 04/05, sowie der fragliche Erkenntnisgewinn aus der ersten IDK-Charakterisierung stellten die Erfolgsaussicht einer zweiten IDK-Charakterisierung in Frage. Angesichts der Charakterisierungs-Kosten von 1.110 € - 2.360 € (netto) pro IDK und der geringen Chance auf wertvolle Messergebnisse, wurde von weiteren Charakterisierungsmessungen abgesehen.

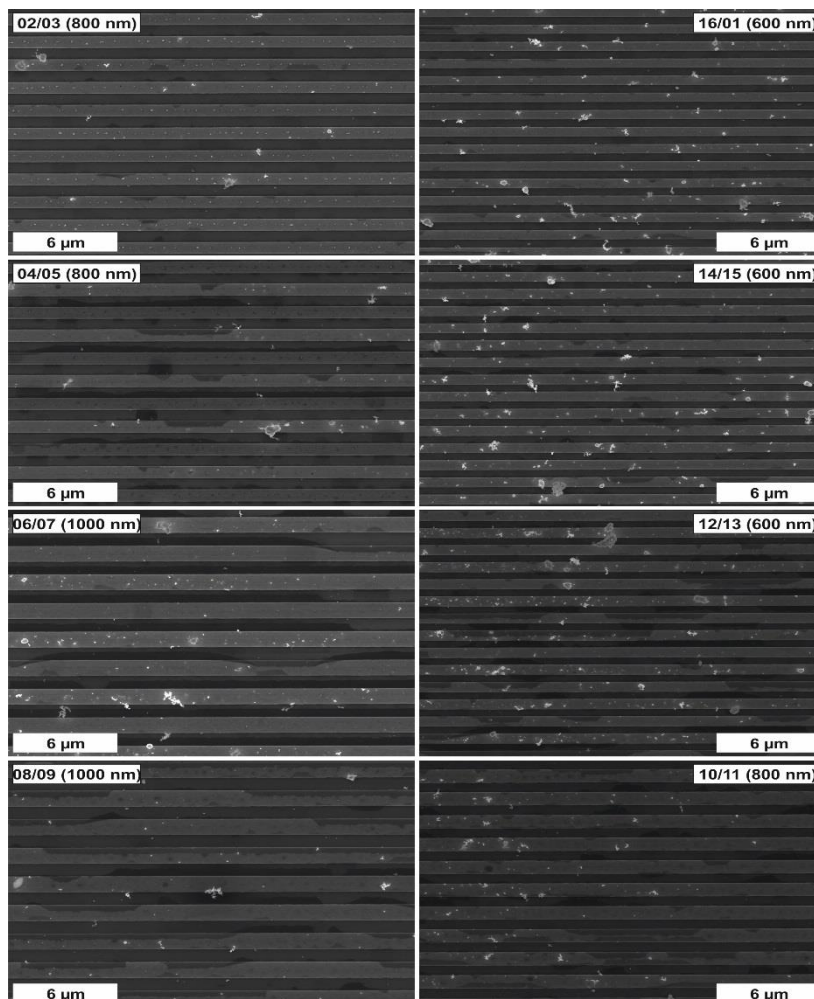


Abbildung 42: REM-Aufnahmen nach der ersten Belegung.

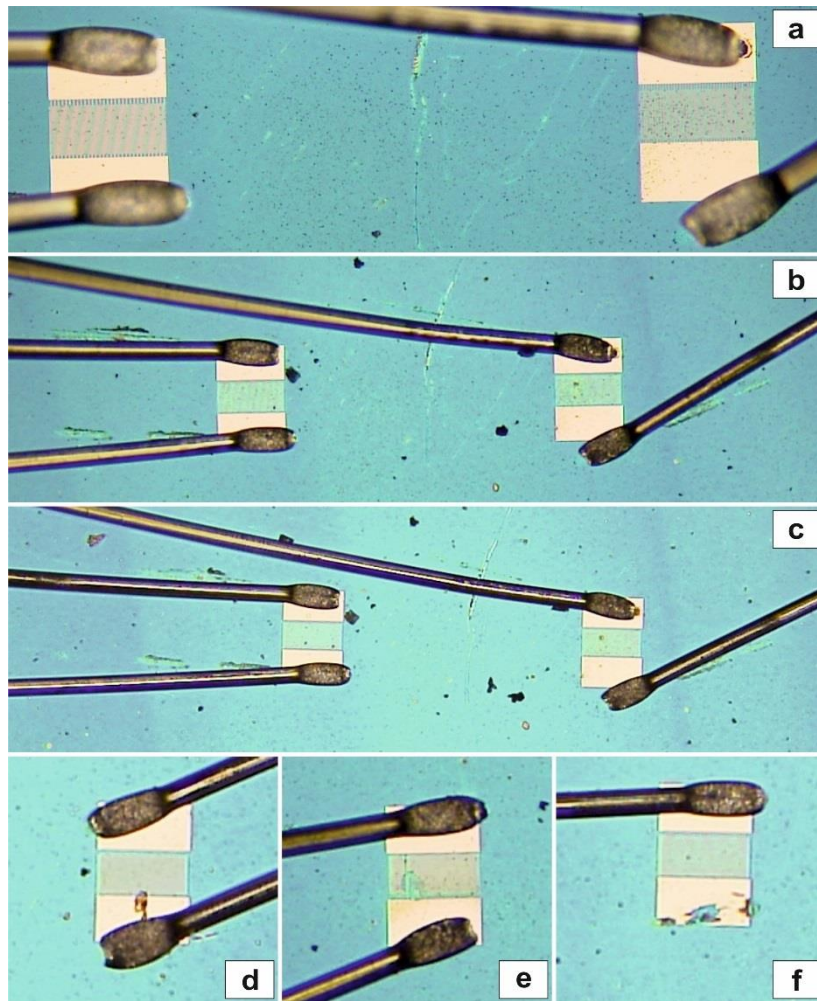


Abbildung 43: KLSM-Aufnahmen a) IDK 02/03 und 16/01 nach dem ersten Belegungsversuch, b) nach dem zweiten Belegungsversuch, c) nach dem dritten Belegungsversuch, d) größere Verschmutzung auf IDK 14/15, e) beschädigte Fingerstruktur der IDK 12/13, f) abgerissener Kontaktdraht an IDK 04/05 nach der dritten Belegung.

5.5.2 Einfluss der Partikeldeposition auf die Kapazität der IE

Die Bode-Darstellung in Abbildung 44 zeigt die Impedanz-Spektren der Leermessungen und der belegten IE. Die breite Streuung der Impedanz im niedrigen Frequenzbereich ($Cu: < 4 \cdot 10^4$ Hz, $Pt: < 10^4$ Hz) markiert die Messgrenze des Geräts. Der lineare Abschnitt des Spektrums enthält die Information über die Kapazität des Systems. Da die Spektren der Leer- und Belegungsmessung in diesem Bereich deckungsgleich verlaufen, kann keine Änderung der Kapazität detektiert werden.

Damit ist nachgewiesen, dass dieser kostengünstige und einfach durchzuführende Ansatz für die Partikeldektion ungeeignet ist. Von der Unterscheidung zwischen Agglomeraten und Einzelpartikeln mit diesem System ist daher gänzlich abzusehen.

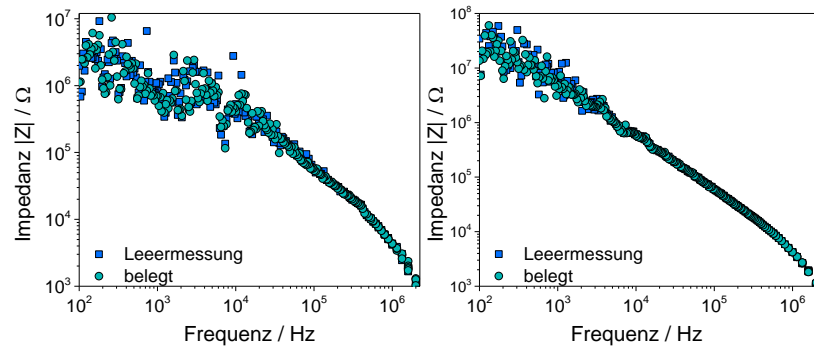


Abbildung 44: IS-Messung an kommerziellen IE; links) Cu; rechts) Pt.

5.6 Fazit zur Partikelcharakterisierung mittels IDK

Der Ansatz, den Agglomerationszustand von Nanopartikeln mithilfe von fein strukturierten IDK qualitativ zu bestimmen, konnte im Zuge der geführten Arbeiten nur unter Vorbehalt bewertet werden. Tatsächlich konnte eine Kapazitätsänderung infolge von deponierten Partikeln beobachtet werden, jedoch entsprach der Belegungszustand der IDK aufgrund von Fremdkontamination aus der Umgebung nicht der gewünschten Reinheit. Zusätzlich war die Anwesenheit der gewünschten Partikeln mikroskopisch nicht nachweisbar. Daher war es nicht möglich, die Ergebnisse der Kapazitätsmessungen auf den Einfluss der gezielten Partikeldeposition zurückzuführen.

Sollten IDK für die Partikel-Charakterisierung ein weiteres Mal getestet werden, muss Fremdkontamination verhindert werden. Vor allem beim Entwickeln der Halterung und der Maske sowie bei der Maskenpositionierung war der Chip-Carrier Umgebungsluft ausgesetzt. Diese Arbeitsschritte würden entfallen, wenn jeder IDK seinen eigenen Si-Wafer hätte.

Die verwendeten kommerziellen IE zeigten keine Kapazitätsänderungen und sind daher für die Unterscheidung von Agglomeraten und Einzelpartikeln ungeeignet.

6 Zusammenfassung

Diese Arbeit widmete sich der Fragmentierung von Nanopartikel-Agglomeraten unter Hochvakuumbedingungen und im Niederdruck. Außerdem wurde an einem neuartigen Ansatz zur Unterscheidung von Einzelpartikeln und Agglomeraten mithilfe von interdigitalen Elektroden gearbeitet.

Motivation der Fragmentierungsexperimente im Hochvakuum war der Vergleich zu Experimenten, die im Niederdruck durchgeführt wurden. Während im Hochvakuum der verwendeten Molekularstrahlapparatur (MSA) eine Laser-Lichtschanke die Impaktionsgeschwindigkeit präzise maß, wurde bei Letzteren die Impaktionsgeschwindigkeit nach Marple berechnet. Dadurch ergab sich eine Unsicherheit in der Impaktionsenergie, deren Einfluss auf die Ergebnisse bis zum jetzigen Zeitpunkt unklar blieb und untersucht werden sollte.

Für diese Aufgabe wurde eine Laser-Lichtschanke entwickelt, die anhand der Flugzeit von Partikeln deren Geschwindigkeit erfasst. Der Einfluss der Kapillarlänge auf den kritischen Volumenstrom in die Molekularstrahlapparatur wurde experimentell untersucht. Außerdem wurde der massenbezogene Transferfaktor in die Molekularstrahlapparatur in Abhängigkeit der Kapillarlänge gemessen, denn durch die Expansion des Trägergases am Austritt der Kapillaren treten bedeutende Partikelverluste auf.

Für Cu- und Pt-Agglomerate konnte die Einsatzenergie bestimmt werden, sie lag über der vdW-Bindungsenergie. Außerdem zeigte der Vergleich der Pt-Agglomerat-Fragmentierung der vorliegenden Arbeit mit der Literatur, dass die Marple-Abschätzung für die Festigkeitsuntersuchungen von Agglomeraten im Niederdruck geeignet ist.

Die Experimente im Niederdruckimpaktor sollten Aufschluss geben über die Zusammenhänge der Deagglomeration, der Penetration und des Ladungstransfers. Dazu wurden Pt-Aggregate, Pt-Agglomerate und SiO₂-Agglomerate auf TEM-Netzen impaktiert. Deagglomeration und Partikel-Abscheidung setzten bei jeweils bei gleicher Impaktionsenergie ein. Für die Agglomerate konnte anhand der negativen Penetration das Abspringen von Partikeln und eine Ladungsumkehr festgestellt werden, die bei SiO₂-Partikeln besonders ausgeprägt war. Um dieses Phänomen weiter zu betrachten, wurden sphärische SiO₂-Einzelpartikel und Agglomerate auf einer Cu-Prallplatte und einem Si-Wafer impaktiert. Das Material der Prallplatte beeinflusste den Verlauf der Penetration, und nach Kontakt mit der Cu-Prallplatte konnte wieder ein Ladungstransfer beobachtet werden. Das positive Vorzeichen der Penetration ließ in diesem Fall jedoch auf eine gleichnamige Aufladung schließen.

Für den Ansatz den Agglomerationszustand von Partikeln mit feinsten interdigitalen Kontakten (IDK) zu bestimmen, musste eine Methode zur zielgenauen Partikeldeposition entwickelt werden. Dafür wurde eine Halterung für den Chip-Carrier mit Maske entworfen und ein Verfahren zur Maskenpositionierung erprobt. Die Deposition von SiO₂- und Pt-Partikeln erfolgte im Niederdruckimpaktor, die elektrische Vor- und Nachcharakterisierung mit der Impedanz-Spektroskopie wurde am IUTA durchgeführt. Bereits die erste Partikelbelegung mit SiO₂-Agglomeraten ergab eine Kapazitätsreduktion aller IDK, die jedoch vermutlich auf die Verschmutzung der IDK mit Fremdpartikeln zurückzuführen war. Infolge wurde von weiteren Impedanzmessungen abgesehen. Zum jetzigen Zeitpunkt kann festgehalten werden, dass die IDK sensitiv auf deponierte Partikeln reagieren und daher grundsätzlich die Idee eines neuartigen Sensors weiter zu verfolgen ist.

7 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
CB	Carbon Black
CeO ₂	Ceroxid
CFD	computational fluid dynamics (berechnete Fluiddynamik)
CPC	Condensation Particle Counter (Kondensationskeim-Zähler)
Cu	Kupfer
CVS	Chemical Vapour Synthesis, chemische Gasphasensynthese
DMA	Differential Mobility Analyzer (Differentieller Mobilitätsanalysator)
DPPC	Dipalmitoylphosphatidylcholin
FCE	Faraday-Cup-Elektrometer
IDK	Interdigitale Kontakte
IE	Interdigitale Elektroden
IS	Impedanz-Spektroskopie
MSA	Molekularstrahlapparatur
NCA	Nanoparticle chain aggregate
NSMD	nanostructure manipulation device
Pt	Platin
QCM	Schwingquarzmikrowaage
Si	Silizium
SiO ₂	Siliziumdioxid
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer (Mobilitätsanalysator)
TEM	Transmissionselektronen-Mikroskop
TEOS	Tetraethylorthosilikat
vdW	van der Waals

Lateinische Symbole

a ₀	Minimaler Partikelabstand	nm
A	Parameter der Schlupf-Korrektur	-
A	Kontaktfläche (van der Waals)	nm ²
A(W)	Düsenquerschnittsfläche	m ²
A _K	Kapillarquerschnittsfläche	m ²
A _p	Projektionsfläche eines impaktierten Agglomerats	nm ²
A _{QCM}	Sensitive QCM-Fläche	m ²
A _{Ref}	Projektionsfläche eines intakten Referenzagglomerats	m ²
B	Parameter der Schlupf-Korrektur	-
B	Beladungsrate	ng·cm ⁻² ·s ⁻¹
c	Anzahl der interpartikulären Kontakte in einem Agglomerat	-
c	Konzentration	cm ⁻³
c _{CPC}	CPC-gemessene Konzentration	cm ⁻³
C	Parameter der Schlupf-Korrektur	-
C	Kapazität	F
C _B	IDK Kapazität nach Partikeldeposition	pF
C _L	IDK Kapazität vor Partikeldeposition	pF
C _{slip}	Schlupf-Korrektur-Faktor	-
D	Diffusionskoeffizient	m ² ·s ⁻¹
d _{CB}	Durchmesser Carbon Black Abscheidung	m
d _L	Abstand der Laserstrahlen	m
d _S	Skimmerdurchmesser	m
D _f	Fraktale Dimension	-
E _{Funk}	Funkenenergie	J
E _{kin}	Kinetische Energie	J

$E_{kin,m}$	Massenspezifische kinetische Energie	$m^2 \cdot s^{-2}$
E_{vdW}^l	Bindungsenergie nach van der Waals (Fläche-Fläche)	J
E_{vdW}^o	Bindungsenergie nach van der Waals (Kugel-Kugel)	J
f	Frequenz	Hz
f_{Funk}	Funkenfrequenz	Hz
f(N)	Einflussfunktion der Primärpartikelanzahl	-
I	Elektrischer Strom	A
Im Z	Imaginär-Teil der Impedanz	Ohm
L	Kapillarlänge	m
m	Primärpartikelmasse	kg
$m_{Deponiert}$	Deponierte Partikelmasse	kg
\dot{m}	Massenstrom	$kg \cdot s^{-1}$
M	Molare Masse	$kg \cdot mol^{-1}$
n_{Agglo}	Agglomeratanzahl	-
n_{PP}	Primärpartikelanzahl	-
N(ϵ)	Anzahl der „Boxen“ (siehe Methode „box counting“)	-
p_i	Dampfdruck	torr
p_{Imp}	Druck in der Impaktionskammer (LPI)	Pa
p_0	Umgebungsdruck	Pa
p^*	Austrittsseitiger Druck (kritische Düse)	Pa
P	Penetration	-
q_0	Anzahlgewichtete Dichteverteilung	nm^{-1}
Q_0	Anzahlgewichtete Summenverteilung	-
R	Wirkwiderstand	Ohm
Re Z	Real-Teil der Impedanz	Ohm
s	Stopp-Distanz	m
S	Fragmentierungsgrad	%
t	Zeit	s
tof	Time of flight (Flugzeit)	s
T	Temperatur	Kelvin
TF	Transferfaktor	‰
u	Gasgeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
U	Spannung	V
U_{FCE}	FCE-gemessene Spannung	V
v	Impaktionsgeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
v_{min}	Einsatzgeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
v_{Schub}	Vorschub des Bürstendosierers	$m \cdot s^{-1}$
V_d	Entladespannung	V
\dot{V}	Volumenstrom	$l \cdot min^{-1}$
$\dot{V}_{Düse}$	Volumenstrom durch kritische Düse	$l \cdot min^{-1}$
$V_{1/2}$	Kontakt-Potential-Differenz	-
W	Düsendurchmesser	m
x	Partikeldurchmesser	nm
x_{me}	Mobilitäts-äquivalenter Durchmesser	nm
x_{mod}	Modalwert	nm
x_{ke}	Kugel-äquivalenter Durchmesser	nm
$x_{50,0}$	Anzahlgewichteter Medianwert	nm
X	Blindwiderstand	Ohm
Z	Impedanz	Ohm
Z	Betrag der Impedanz	Ohm

Griechische Symbole

$\Delta\varphi$	Phasenwinkelversatz	°
ϵ	Seitenlänge der Gitterstruktur (Methode „box counting“)	m

η	dynamischen Gasviskosität	Pa·s
κ	Isentropenexponenten	-
λ	Mittlere freie Weglänge	nm
μ	Depositions-Parameter	-
ρ_P	Partikeldichte	kg·m ⁻³
ρ_{Stopf}	Stopfdichte (Bürstendosierer)	kg·m ⁻³
τ	Verweilzeit	s
Φ_1	effektive Austrittsarbeit	eV
$\Phi_{M1(M2)}$	Austrittsarbeit aus Metallen	eV
ω	Winkelgeschwindigkeit	rad·s ⁻¹

Konstanten

e	Elementarladung	1,602·10 ⁻¹⁹ C
H	Hamaker-Konstante	J
j	Imaginäre Einheit	-
k	Boltzmann-Konstante	1,38·10 ⁻²³ J·K ⁻¹
R	Allgemeine Gaskonstante	8,314 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹

Dimensionslose Kennzahlen

Kn	Knudsen-Zahl
St	Stokes-Zahl

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema eines Niederdruckimpaktors, 1) kritische Düse, 2) Beschleunigungsdüse; nur relativ leichte Partikeln werden vom Gasstrom umgelenkt und entgehen der Prallplattenabscheidung.	7
Abbildung 2: Schema des Versuchsaufbaus „Impaktion im Niederdruck“, 1) kritische Düse, 2) Beschleunigungsdüse, 3) Prallplatte.	9
Abbildung 3: links) Skizze der MSA mit vorgeschaltetem Niederdruck zur Einstellung der Impaktionsgeschwindigkeit, 1) Einlass-Kapillare, 2) Expansionskammer, 3) Skimmer, 4) Impaktionskammer, 5) Photomultiplier, 6) Messzelle mit Lichtschranke und Prallplatte; rechts) Foto der MSA, ohne Messzelle.	10
Abbildung 4: Aufbau der Laser-Lichtschranke zur Messung der Partikelgeschwindigkeit.	11
Abbildung 5: Optik der Laser-Lichtschranke: links) technische Zeichnung, 1) Laser, 2) Polarisationsdreher, 3) optische Blende, 4) Konvexlinse, 5) Strahlteiler, 6) Fenster mit Antireflexbeschichtung, 7) Hohlspiegel, 8) Strahlenfalle, 9) Kondensorlinsen, 10) Photomultiplier; rechts) Foto des Aufbaus ohne optische Komponenten.	11
Abbildung 6: links) beispielhaftes Streulichtsignal; rechts) verarbeitetes Streulichtsignal.	12
Abbildung 7: Aerosole aus dem Funkengenerator: schematischer Versuchsaufbau oben; TEM-Aufnahmen zeigen die Entwicklung der Partikeln am Beispiel von Pt: a) Aggregat nach dem FG, b) Einzelpartikeln nach dem Sinterofen, c) Agglomerat nach dem Verweilzeitank.	15
Abbildung 8: Größenverteilung der Agglomerate und Aggregate aus dem Funkengenerator.	15
Abbildung 9: Experimenteller CVS-Aufbau, Entwicklung der SiO ₂ -Partikeln: a) Aggregat nach dem CVS-Ofen, b) Einzelpartikeln nach dem Sinterofen, c) Agglomerat nach dem Verweilzeitank.	16
Abbildung 10: PGV der SiO ₂ -Einzelpartikeln und Agglomerate.	16
Abbildung 11: PGV des Polystyrol-Aerosols.	17
Abbildung 12: Links) Summenverteilung der Al ₂ O ₃ -Partikeln; rechts) TEM-Aufnahme einer intakten Referenzpartikel.	17
Abbildung 13: TEM-Bruchbilder.	18
Abbildung 14: Summenverteilung der Primärpartikeln.	19
Abbildung 15: Fragmentierung und Penetration für Pt-Aggregate.	22
Abbildung 16: Fragmentierung und Penetration für Pt-Agglomerate.	23
Abbildung 17: TEM-Aufnahmen von Pt- und SiO ₂ -Fragmenten; links) zwei Pt-Partikeln (~ 6 nm); mittig) „Satelliten“-Konstellation (Pt); rechts) SiO ₂ -Dubletten.	23
Abbildung 18: Fragmentierung und Penetration für SiO ₂ -Agglomerate.	24
Abbildung 19: Spannungssignale für positiv und negativ geladene Partikeln.	25
Abbildung 20: Penetration von sphärischen SiO ₂ -Einzelpartikeln.	25
Abbildung 21: Penetration für SiO ₂ -Agglomerate.	26
Abbildung 22: Der kritische Volumenstrom als Funktion der Kapillarlänge.	27
Abbildung 23: Druckverlauf über die Kapillarlänge.	28
Abbildung 24: Der Transferfaktor verschiedener Kapillarlängen.	28
Abbildung 25: Partikelgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Vordrucks.	29
Abbildung 26: Der Fragmentierungsgrad von Cu- und Pt-Agglomeraten.	30
Abbildung 27: Auftragung von S über v ² zur Bestimmung der Einsatzgeschwindigkeit.	31
Abbildung 28: von links nach rechts) Riss im C-Film eines TEM-Netzes, Cu-Agglomerat mit Oxidschicht, Pt-Agglomerat, Pt-Partikel-„Trauben“.	32
Abbildung 29: Summenverteilung der Primärpartikeln von Referenzproben und impaktierten Agglomeraten (gefettet/nicht gefettete TEM-Netze).	32

Abbildung 30: Der Fragmentierungsgrad von Al_2O_3 -Partikeln.....	33
Abbildung 31: links) Finger-Elektrode der Länge 100 μm , Fingerbreite 2 μm , Abstand 1 μm ; rechts) Kapazität als Funktion der Partikelanzahl.	35
Abbildung 32: links) Spannungs- und Stromverlauf; rechts) Nyquist-Darstellung der Impedanz (Lvovich, 2012).....	36
Abbildung 33: IDK auf Si-Wafer; links) Alle IDK mit Nummerierung der Kontaktdrähte; Mitte oben) Si-Wafer mit IDK und Kontaktdrähten im Chip-Carrier; Mitte unten) IDK (1000 nm) ohne Kontaktdrähte; rechts) kommerzielle Elektrode mit Pt belegt.	37
Abbildung 34: Impedanz-Messung an unbelegter IDK.	37
Abbildung 35: Links außen) Chip-Carrier-Halterung; links innen) Maske; rechts innen) Chip-Carrier in Halterung mit aufgelegter Maske; rechts außen) Chip-Carrier in Halterung, ohne Maske.	38
Abbildung 36: Die Partikeln der IDK-Belegung; links) SiO_2 -Agglomerate; mittig) Pt-Einzelpartikeln; rechts) Pt-Aggregate.	39
Abbildung 37: Versuchsaufbau zur IDK-Belegung mit SiO_2 -Agglomeraten, 1) kritische Düse, 2) Beschleunigungsdüse, 3) Chip-Carrier in Halterung mit Maske (Abbildung 35).	39
Abbildung 38: Summenverteilung $Q_0(n_{\text{PP}})$ der Primärpartikelanzahl n_{PP} der SiO_2 -Agglomerate.	40
Abbildung 39: Versuchsaufbau zur IDK-Belegung mit Pt-Partikeln.	40
Abbildung 40: Impedanz-Spektren der IDK nach der Belegung mit SiO_2 -Agglomeraten; links) Bode-Auftragung; rechts) Nyquist-Darstellung mit angepassten Daten (durchgezogene Linien).	42
Abbildung 41: Kapazitäten der IDK.	42
Abbildung 42: REM-Aufnahmen nach der ersten Belegung.....	43
Abbildung 43: KLSM-Aufnahmen a) IDK 02/03 und 16/01 nach dem ersten Belegungsversuch, b) nach dem zweiten Belegungsversuch, c) nach dem dritten Belegungsversuch, d) größere Verschmutzung auf IDK 14/15, e) beschädigte Fingerstruktur der IDK 12/13, f) abgerissener Kontaktdraht an IDK 04/05 nach der dritten Belegung.....	44
Abbildung 44: IS-Messung an kommerziellen IE; links) Cu; rechts) Pt.	45

9 Literaturverzeichnis

- Allen, M. D., Raabe, O. G. (1985). Slip Correction Measurements of Spherical Solid Aerosol Particles in an Improved Millikan Apparatus. *Aerosol Science and Technology*, 4(3), 269–286.
- Arffman, A., Kuuluvainen, H., Harra, J., Vuorinen, O., Juuti, P., Yli-Ojanperä, J., Mäkelä, J. M., Keskinen, J. (2015). The critical velocity of rebound determined for sub-micron silver particles with a variable nozzle area impactor. *Journal of Aerosol Science*, 86, 32–43.
- Baron, P. A., Willeke, K. (2001). *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications* (Second Edi.). John Wiley Sons.
- Barone, T. L., Lall, A. A., Zhu, Y., Yu, R. C., Friedlander, S. K. (2006). Inertial deposition of nanoparticle chain aggregates: Theory and comparison with impactor data for ultrafine atmospheric aerosols. *Journal of Nanoparticle Research*, 8(5), 669–680.
- Dahneke, B. (1971). The capture of aerosol particles by surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 37(2), 342–353.
- Derjaguin, B. V., Rabinovich, Y. I., Churaev, N. V. (1978). Direct measurement of molecular forces. *Nature*, 272, 313–318.
- Faust, M. (2015). Zusammenhang von Katalysatorstruktur und Aktivität von maßgeschneiderten Pt/Metall-oxid-Nanopartikeln bei der Wassergas-Shift-Reaktion. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie.
- Fernández de la Mora, J., Rao, N., McMurry, P. H. (1990). Inertial impaction of fine particles at moderate reynolds numbers and in the transonic regime with a thin-plate orifice nozzle. *Journal of Aerosol Science*, 21(7), 889–909.
- Froeschke, S., Kohler, S., P. Weber, A., Kasper, G. (2003). Impact fragmentation of nanoparticle agglomerates. *Journal of Aerosol Science*, 34(3), 275–287.
- Gensch, M., Weber, A. P. (2014). Fragmentierung von gasgetragenen Nanopartikel-Agglomeraten bei schräger Impaktion. *Chemie Ingenieur Technik*, 86(3), 270–279.
- Harper, W. R. (1951). The Volta Effect as a Cause of Static Electrification. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 205(1080), 83–103.
- Heel, A., Kasper, G. (2005). Catalyst Nanoparticles from a Continuous MOCVS/MOCVD Aerosol Process at Atmospheric Pressure. *Aerosol Science and Technology*, 39(11), 1027–1037.
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol Technology Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. JOHN WILEY SONS, INC.
- Hülser, T. P., Wiggers, H., Kruis, F. E., Lorke, A. (2005). Nanostructured gas sensors and electrical characterization of deposited SnO₂ nanoparticles in ambient gas atmosphere. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 109(1), 13–18.
- Israelachvili, J. N. (2011). *Intermolecular and surface forces: revised third edition*. Academic press.
- Jain, S., Petrucci, G. a. (2015). A New Method to Measure Aerosol Particle Bounce Using a Cascade Electrical Low Pressure Impactor. *Aerosol Science and Technology*, 49(6), 390–399.
- Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K. a., Kolb, C. E., Worsnop, D. R. (2000). Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles. *Aerosol Science and Technology*, 33(1-2), 49–70.
- John, W., Reischl, G., Devor, W. (1980). Charge transfer to metal surfaces from bouncing aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 11(2), 115–138.
- Keskinen, J., Pietarinen, K., Lehtimäki, M. (1992). Electrical low pressure impactor. *Journal of Aerosol Science*, 23(4), 353–360.
- Kuuluvainen, H., Arffman, A., Saukko, E., Virtanen, A., Keskinen, J. (2013). A new method for characterizing the bounce and charge transfer properties of nanoparticles. *Journal of Aerosol Science*, 55, 104–115.
- Lee, K.-S., Cho, S.-W., Lee, D. (2008). Development and experimental evaluation of aerodynamic lens as an aerosol inlet of single particle mass spectrometry. *Journal of Aerosol Science*, 39(4), 287–304.
- Lee, S., Lee, S., Park, J. (2003). Interaction Forces Between Silica Particles and Wafer Surfaces during Chemical Mechanical Planarization of Copper. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(5), 327–332.
- Lide, D. R., Data, S. R., Board, E. A., Baysinger, G., Chemistry, S., Library, C. E., Zwillinger, D. (2005). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (D. R. Lide, Ed.) (Internet V.). CRC Press, Boca Raton, FL.
- Limbach, L. K., Li, Y., Grass, R. N., Brunner, T. J., Hintermann, M. a, Muller, M., Stark, W. J. (2005). Oxide nanoparticle uptake in human lung fibroblasts: effects of particle size, agglomeration, and diffusion at low concentrations. *Environmental Science & Technology*, 39(23), 9370–6.
- Lvovich, V. F. (2012). *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. Hoboken, N.J: Wiley.
- Marple, V. A. (1970). A fundamental study of inertial impactors. University of Minnesota.
- Matsusaka, S., Maruyama, H., Matsuyama, T., Ghadiri, M. (2010). Triboelectric charging of powders: A review. *Chemical Engineering Science*, 65(22), 5781–5807.
- Merkel, M., Thomas, K.-H. (2008). *Taschenbuch der Werkstoffe*. Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verlag.

- Meuller, B. O., Messing, M. E., Engberg, D. L. J., Jansson, A. M., Johansson, L. I. M., Norlén, S. M., Tureson, N., Deppert, K. (2012). Review of Spark Discharge Generators for Production of Nanoparticle Aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 46(11), 1256–1270.
- Okuyama, K., Kousaka, Y., Tohge, N., Yamamoto, S., Wu, J. J., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. (1986). Production of ultrafine metal oxide aerosol particles by thermal decomposition of metal alkoxide vapors. *AIChE Journal*, 32, 2010–2019.
- Rader, D. J., McMurry, P. H. (1986). Application of the tandem differential mobility analyzer to studies of droplet growth or evaporation. *Journal of Aerosol Science*, 17(5), 771–787.
- Reinmann, R., Akram, M. (1997). Temporal investigation of a fast spark discharge in chemically inert gases. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30(7), 1125–1134.
- Rennecke, S., Weber, A. P. (2013). A novel model for the determination of nanoparticle impact velocity in low pressure impactors. *Journal of Aerosol Science*, 55, 89–103.
- Rennecke, S., Weber, A. P. (2014). Charge Transfer to Metal Nanoparticles Bouncing from Conductive Surfaces. *Aerosol Science and Technology*, 48(10), 1059–1069.
- Reuter-Hack, K., Weber, A. P., Rösler, S., Kasper, G. (2007). First LDA Measurements of Nanoparticle Velocities in a Low-Pressure Impacting Jet. *Aerosol Science and Technology*, 41(3), 277–283.
- Rong, W., Pelling, A. E., Ryan, A., Gimzewski, J. K., Friedlander, S. K. (2004). Complementary TEM and AFM force spectroscopy to characterize the nanomechanical properties of nanoparticle chain aggregates. *Nano Letters*, 4, 2287–2292.
- Seipenbusch, M., Froeschke, S., Weber, A. P., Kasper, G. (2002). Investigations on the fracturing of nanoparticle agglomerates - first results. *Journal of Process Mechanical Engineering*, 216, 219–226.
- Seipenbusch, M., Heel, A., Weber, A. P., Kasper, G. (2002). Determination of coating thickness of DEHS on submicron particles by means of low pressure impaction. *Chemical Engineering and Technology*, 25(1), 77–82.
- Seipenbusch, M., Rothenbacher, S., Kirchhoff, M., Schmid, H.-J., Kasper, G., Weber, A. P. (2009). Interparticle forces in silica nanoparticle agglomerates. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(6), 2037–2044.
- Seipenbusch, M., Toneva, P., Peukert, W., Weber, A. P. (2007). Impact Fragmentation of Metal Nanoparticle Agglomerates. *Particle & Particle Systems Characterization*, 24(3), 193–200.
- Suh, Y. J., Prikhodko, S. V., Friedlander, S. K. (2002). Nanostructure manipulation device for transmission electron microscopy: application to titania nanoparticle chain aggregates. *Microscopy and Microanalysis: The Official Journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada*, 8(6), 497–501.
- Tabrizi, N. S., Ullmann, M., Vons, V. A., Lafont, U., Schmidt-Ott, A. (2009). Generation of nanoparticles by spark discharge. *Journal of Nanoparticle Research*, 11, 315–332.
- Vielkind, M., Kampen, I., Kwade, A. (2013). Zinc Oxide Nanoparticles in Bacterial Growth Medium: Optimized Dispersion and Growth Inhibition of *Pseudomonas putida*. *Advances in Nanoparticles*, 02(04), 287–293.
- Virtanen, A., Kannosto, J., Kuuluvainen, H., Arffman, A., Joutsensaari, J., Saukko, E., Hao, L., Yli-Pirilä, P., Tiitta, P., Holopainen, J. K., Keskinen, J., Worsnop, D. R., Smith, J. N., Laaksonen, A. (2011). Bounce behavior of freshly nucleated biogenic secondary organic aerosol particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(16), 8759–8766.
- Wallace, W. E., Keane, M. J., Murray, D. K., Chisholm, W. P., Maynard, A. D., Ong, T. (2006). Phospholipid lung surfactant and nanoparticle surface toxicity: Lessons from diesel soots and silicate dusts. *Journal of Nanoparticle Research*, 9(1), 23–38.
- Weber, A. P., Wu, T. (2009). Kontaktauflaufung von Nanopartikeln bei Impaktion. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 81(6), 791–795.
- Weir, G., McGavin, P. (2008). The coefficient of restitution for the idealized impact of a spherical, nano-scale particle on a rigid plane. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 464(2093), 1295–1307.
- Weis, F., Seipenbusch, M., Kasper, G. (2015). Coating thickness measurements on gas-borne nanoparticles by combined mobility and aerodynamic spectrometry. *Journal of Nanoparticle Research*, 17(1).
- Wenzel, V., Moeller, R. S., Nirschl, H. (2014). Influence of Mixing Technology and the Potential to Modify the Morphological Properties of Materials used in the Manufacture of Lithium-Ion Batteries. *Energy Technology*, 2(2), 176–182.
- Zhao, Y., Wang, M., Hammond, R. B. (2013). Characterisation of Nano-Particles in Colloids: Relationship Between Particle Size and Electrical Impedance Spectra. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(2), 808–812.
- Zierep, J., Bühler, K. (2008). *Grundzüge der Strömungslehre. Grundlagen Statik und Dynamik der Fluide*. 7. Auflage. B.G. Teubner Verlag.