Herstellung von Partikeln durch elektrostatische Zerstäubung von Flüssigmetallen in gasförmiger Umgebung

Vom Fachbereich Maschinenbau der
Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEUR

genehmigte Dissertation

von

Martin Lohmann

aus
Bottrop

Referent: Prof. Dr. sci. tech. A. Schmidt-Ott
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. R. Weichert

Tag der mündlichen Prüfung: 27. November 2000

Vorwort

Der Inhalt der vorliegenden Dissertation wurde während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Verbrennung und Gasdynamik der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg erarbeitet. Die Ergebnisse basieren im wesentlichen auf experimentellen und numerischen Untersuchungen aus einem Forschungsprojekt, das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „Feinste feste Partikeln – Erzeugen, Klassieren und Messen“ gefördert wurde. Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Zunächst möchte ich mich herzlich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. sci. tech. Andreas Schmidt-Ott bedanken, der mir die Möglichkeit zur Promotion gegeben hat, sowie bei Herrn Prof. Dr.-Ing. R. Weichert von der Technischen Universität Clausthal für die bereitwillige Übernahme des Korreferats.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen (ehemaligen) Kollegen H. Kirsch, H. Kleinwechter, K. Liedtke, T. Kauffeldt, A. Luczak und W. Fendel aus der Arbeitsgruppe „Aerosole“. Ihre fachliche Unterstützung bei wissenschaftlichen Fragestellungen war für meine Arbeit ebenso wichtig wie der Spaß, den mir unsere Zusammenarbeit gemacht hat.

Wertvolle Diskussionsbeiträge und Unterstützungen, die den Fortschritt meiner Arbeit geprägt haben, verdanke ich Herrn Dr. A.V. Filippov und Herrn Prof. Dr. J. Fernandez de la Mora von der Yale University/USA sowie Herrn Prof. Dr. J. Marijnissen und seinen Mitarbeitern von der TU Delft/Niederlande.

Mein Dank gilt auch den Institutskollegen J. Albrecht und L. Jerig sowie Herrn U. Visser, stellvertretend für die mechanische Werkstatt. Ihre fachliche Kompetenz bei technischen Fragestellungen und die präzise Anfertigung mechanischer Apparaturen war eine große Hilfe für die erfolgreiche Durchführung der Experimente.

Herrn B. Rellinghaus und M. Thielen aus dem Fachgebiet für Tieftemperaturphysik danke ich für die Bereitstellung des Transmissionselektronenmikroskops und die Hilfe bei der Auswertung der Partikelproben.

Ein herzliches Dankeschön gilt all den Studentinnen und Studenten, die mit viel Einsatz und Interesse mit ihren Studien- und Diplomarbeiten und als studentische Mitarbeiter(innen) einen unverzichtbaren Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Allen anderen Kolleginnen, Kollegen, Studentinnen und Studenten aus dem Institut, die hier nicht genannt wurden, danke ich für die positive und kollegiale Arbeitsatmosphäre.

Bottrop, im Januar 2001

Inhaltsverzeichnis

Vorwort ..... **i**

Inhaltsverzeichnis ..... **i**

1 Einleitung und Aufgabenstellung **1**

2 Grundlagen der elektrostatischen Zerstäubung **7**
2.1 Zerstäubungsformen 7
2.2 Tropfenbildung und -zerfall 9

3 Besonderheiten der elektrostatischen Flüssigmetallzerstäubung **20**
3.1 Stromleitung in Flüssigmetallen 20
3.2 Ionen- und Elektronenemission 21
3.3 Partikelemission 23
3.4 Anforderungen und physikalische Grenzen 24

4 Aufbau des Flüssigmetallzerstäubers **27**
4.1 Druckkammer 27
4.2 Zerstäubersystem 28

5 Versuchsaufbau und Analysegeräte **33**

6 Untersuchungen zur Produktion fester metallischer Partikel **39**
6.1 Morphologie 39
6.2 Materialzusammensetzung 43
6.3 Größenverteilung 46
6.4 Ladungszustand 49
6.5 Analyse der Partikelemissionsquelle 53

7 Prozessbeobachtung und -stabilität **56**
7.1 Einfluss der Prozessgase auf die Zerstäubung 56
7.2 Strom-Spannungs-Kennlinien 58
7.3 Emissionsfrequenz-Spektren 60
7.4 Mobilitätsverteilungen 61

8 Erzeugung granularer Filme **65**

9 Numerisches Modell zur Beschreibung der Partikeldynamik im stationären Sprühzustand ... 70
9.1 Herleitung des numerischen Modells ... 70
9.1.1 Numerische Feldberechnung ... 70
9.1.2 Partikeltransport in Gasen ... 75
9.1.3 Berechnung der Partikeltrajektorien ... 79
9.1.4 Simulationsablauf ... 81
9.2 Modellierung der Sprühwolke ... 83
9.2.1 Partikeltransportgeschwindigkeiten ... 83
9.2.2 Spraygeometrie ... 86
9.2.3 Partikelgrößenverteilung in der Sprühwolke ... 90
9.3 Abschätzung des induzierten Kollektorstromes ... 90

10 Prozessoptimierung ... 94
10.1 Elektrostatische Fokussierung ... 94
10.2 Partikelklassierung ... 95
10.3 Partikelneutralisation ... 96

11 Zusammenfassung und Ausblick ... 98

Nomenklatur ... 101

Literaturverzeichnis ... 104

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Metallpartikel, welche hier „kleine Teilchen“ mit einem Durchmesser unter 10 µm bezeichnen, sind für viele Bereiche in der Forschung und Technologie interessant. Anwendungen finden sich hier sowohl in der Mechanik, wie der Pulvermetallurgie, als auch in der Elektronik, wobei die Partikel als Ausgangsmaterial für die Herstellung neuer Werkstoffe, als Schutzschichten, elektrisch leitende Kontakte oder auch als ultrafeine Partikel mit neuen physikalischen Eigenschaften dienen. Einige wichtige Anwendungsgebiete für den Einsatz metallischer Partikel sind im Folgenden kurz dargestellt.

Materialsynthese

Die Materialsynthese kann entweder homogen, d.h. aus dem gleichen Pulvermaterial, oder heterogen, d.h. als Verbundwerkstoff aus unterschiedlichen Materialien, erfolgen. Als Beispiel seien hier die sogenannten Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe genannt, bei denen Metallpartikel als Matrix in ein Bindemittel eingebettet sind, als auch die Sinterwerkstoffe, die aus dispersen homogenen oder heterogenen Pulvergemischen hergestellt werden. Die eigentliche Werkstoffsynthese bezeichnet hierbei das Kompaktieren der Pulver zu einem sogenannten „Grünling“, der unter hohem Druck in eine bestimmte Form gepresst wird und die anschließende Sinterung, d.h. lokale chemische Verschmelzung der einzelnen Partikel untereinander durch Wärmezufuhr. Erst jetzt erreicht der Werkstoff seine neuartigen mechanischen Eigenschaften, die ihn vom homogenen Festkörper gleichen Materials unterscheiden. Typische Produkte sind z.B. Sintermetalle aus Bronze oder Chrom-Verbindungen oder auch Verbundwerkstoffe aus Metallen und keramischen Zusätzen.

Granulare Filme

Neben der Werkstoffsynthese können die Metallpartikel auch zur Beschichtung von Oberflächen dienen. Hier ist zusätzlich zur definierten Partikelproduktion eine homogene Deposition der Partikel auf der Oberfläche entscheidend. Die Abscheidung der Partikel kann hierbei mit Hilfe elektrostatischer Felder erfolgen, wobei die Partikel vorher elektrisch aufgeladen werden und die Bewegungsbahnen durch Ablenkelektroden beeinflusst werden können. Anwendungen finden sich hier z.B. als Versiegelung von Blechen mit antikorrosiven Schutzschichten.

Elektrische Verbindungstechnik

Während der Partikelverband bei der Materialsynthese und Oberflächenbeschichtung als Kontinuum angesehen werden kann, gibt es auch Anwendungen, bei denen die Metallpartikel individuell oder zumindest in mikroskopischen Mengen eingesetzt werden. Bei der Herstellung elektronischer Schaltungen müssen z.B. Halbleiter über metallische Kontaktflächen miteinander (Multilayer-Chips) oder mit Leiterbahnen auf einer Platine (Lötbestückung) verbunden werden. Die Forderung nach immer kleineren elektronischen Bauteilen mit noch höherer Packungsdichte führte zur Oberflächenmontage in der Fertigung

elektronischer Geräte (SMD Technik). Die Kontaktierung der sehr kleinen Flächen erfolgt hier häufig durch das sogenannte Reflow-Löten. Hierbei werden Lotpasten eingesetzt, die meist aus 10% leicht löslichen organischen Bindemitteln und 90% Metallpulver bestehen. Diese Lotpaste wird auf die Kontaktflächen gebracht und nach Kontaktierung der beiden Halbleiter wird das Bindemittel verdampft und die Lotkugeln zur Schmelze gebracht, so dass eine chemische Verbindung mit einem elektrisch leitenden Kontakt zwischen den Bauteilen entsteht. Das Reflow-Löten ist ein effektiver und weitverbreiteter Prozess in der Elektronik-Industrie, sofern gewisse Anforderungen an die Lötanlage erfüllt sind. Zum einen muss die Lotpaste gezielt und wohldosiert auf die Kontaktfläche aufgebracht werden und dort für einige Zeit adhäsiv haften bleiben, zum anderen sollte das Lösungsmittel beim Lötprozess rückstandsfrei verdampfen. Hier sind somit hohe Reinheitsanforderungen an die Dosiereinheit und die Lotpaste gestellt.

Partikelproduktionsprozesse

Die oben genannten Anwendungsbereiche schließen die Herstellung der Partikel als eigenen Prozessschritt aus und fordern lediglich das gewünschte Pulver als Ausgangsmaterial. Der Herstellungsprozess hat aber einen entscheidenden Einfluss auf die Güte und Reinheit der Partikel. Es existiert eine hohe Anzahl an Verfahren zur Partikelproduktion (Abbildung 1.1), die sich prinzipiell in zwei Gruppen einteilen lassen,

- Partikelerzeugung aus der Gasphase (Verdampfung und Kondensation) und
- Partikelerzeugung durch Dispergierung von Festkörpern und Flüssigkeiten.

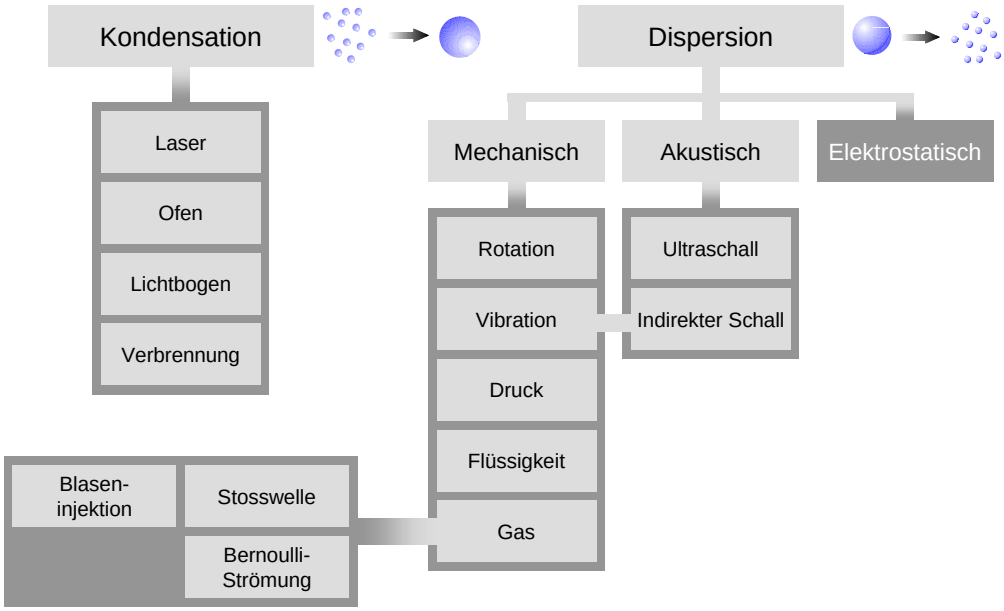


Abbildung 1.1 Übersicht von Verfahrensvarianten zur Partikelherstellung aus der Gasphase (Verdampfung und Kondensation) und durch Dispergierung von Feststoffen und Flüssigkeiten

Die erste Gruppe beinhaltet Prozesse der Entstehung von Partikeln durch Nukleation und Kondensation aus einem Gas-Dampf-Gemisch, d.h. durch Wachstum aus molekularen Bausteinen. Dieser Prozess hat zur Zeit die größte Bedeutung zur Herstellung von sehr kleinen Partikeln, wenige Nanometer im Durchmesser. Da die Partikel hier feinverteilt in einem gasgetragenen Zustand vorliegen, bezeichnet man diese Form auch als Aerosol. Die Schwierigkeit dieses Verfahrens liegt jedoch in der Steuerbarkeit der thermodynamischen Prozessgrößen, was eine Vorhersage der Partikelgrößenverteilung im Aerosol kaum ermöglicht. Es existiert eine obere Partikelgröße, bis zu der Partikel mit einer definierten sphärischen Form aus der Gasphase hergestellt werden können. Die Verdampfungstemperatur der Schmelze bestimmt die Dampfmasse und damit die zu Partikeln kondensierbare Masse. Es kann allerdings nicht verhindert werden, dass der Dampf zu kleineren Partikeln hoher Konzentration kondensiert, die sich zu größeren Agglomeraten zusammensetzen. Ein entscheidender Nachteil dieses Prozesses ist, dass zur Erzeugung größerer Partikel von mehreren hundert Nanometern im Durchmesser weitere Prozessschritte zur Nachbehandlung erforderlich sind.

Die zweite Gruppe beinhaltet alle Verfahren der Dispergierung von Festkörpern oder Schmelzen. Diese Verfahren sind in der Regel mechanischer Natur, wobei sich der Energieaufwand hin zur Erzeugung kleinerer Partikel drastisch erhöht. Typische Methoden sind die Zerstäubung von Festkörpern mit Mühlen oder die Zerstäubung von Schmelzen mit Hilfe von Gasen oder Flüssigkeiten hoher Geschwindigkeit (Verdüsung), durch Zentrifugalkräfte oder auch durch mechanisch erzeugte Schwingungen (Ultraschallgenerator). Die Herstellung fester Partikel aus der Schmelze beinhaltet das Erwärmen, Zerteilen und Erstarren der jeweiligen Substanz als individuelle Prozessschritte, die entweder im Vakuum oder zumindest in einer Inertgasatmosphäre stattfinden.

Die typischen mittleren Partikelgrößen, die mit diesen Verfahren erreichbar sind, liegen allerdings fast immer im Mikrometer-Bereich, wobei die Morphologie und die Größenverteilung der erzeugten Partikel stark von der Dispergierungsmethode abhängig ist. Abbildung 1.2 zeigt eine Übersicht der gebräuchlichsten Dispersionsverfahren und die daraus resultierenden Primärpartikelgrößen.

Bei der mechanischen Zerstäubung von Flüssigmetallen zur Herstellung von Metallpulvern liegt der mittlere Partikeldurchmesser im Bereich von 50-500 µm, abhängig vom verwendeten Metall. Das bedeutet aber, dass für den Größenbereich zwischen 100 nm und 1 µm keine effektiven Produktionsverfahren existieren, mit denen die Herstellung definierter Partikel möglich ist. Hier besteht die Notwendigkeit nach neuen oder verbesserten Produktionsverfahren.

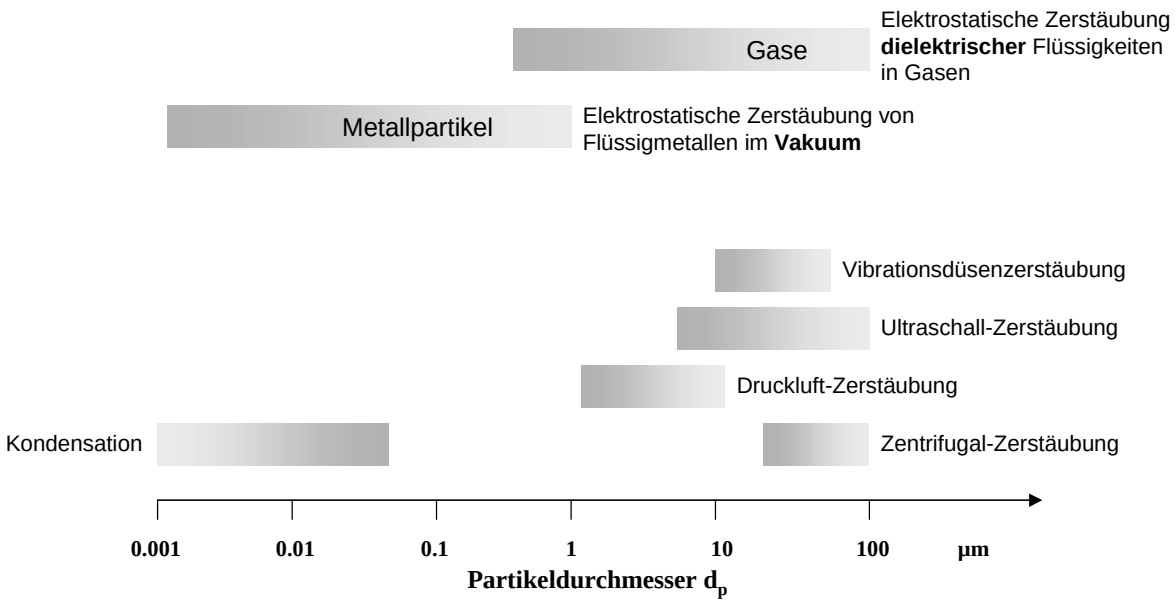


Abbildung 1.2 Verfahren zur Herstellung von Metallpartikeln und die daraus resultierenden Primärpartikelgrößenbereiche /Hinds, 1982; Forbes und Ljepojevic, 1991; Beddow, 1978/

Ein Dispersionsverfahren, das das nötige Potential zur Herstellung definierter submikroner Partikeln besitzt und sich in den letzten Jahrzehnten ein enormes Wachstumspotential erschlossen hat, ist die elektrohydrodynamische Zerstäubung. Der entsprechende Fachterminus *elektrohydrodynamische Zerstäubung* (EHDZ), oftmals auch *elektrostatische Zerstäubung* (ESZ) oder *Elektrospray* (ES) genannt, bezeichnet die Zerstäubung von Flüssigkeiten nur mit Hilfe eines starken elektrischen Feldes. Häufig werden Hybridsysteme, die die Flüssigkeit mechanisch zerstäuben und bei denen das elektrische Feld lediglich zur Aufladung der Tropfen dient, ebenfalls als elektrostatische Zerstäubung oder Elektrospray bezeichnet. Im Folgenden werden diese Hybridsysteme jedoch außer Betracht gelassen und der Terminus elektrostatische Zerstäubung (ESZ) für die Dispergierung ohne mechanische Hilfsenergie verwendet.

Die ESZ birgt gegenüber den herkömmlichen mechanischen Verfahren viele Vorteile: der Zerstäubungsprozess und die damit verbundene Partikelgröße sind leicht über ein elektrisches Feld zu steuern, die Umsetzung der Ausgangssubstanz in die Partikelphase ist sehr effizient und nur mit geringen Verlusten verbunden, die erforderliche Energie zur Zerstäubung ist sehr gering und es ist eine Partikelproduktion von definierten, monodispersen Partikeln vom mikronen Bereich bis hinunter zu Nanopartikeln möglich. Flüssigmetalle entziehen sich aber bisher aufgrund ihrer hohen Leitfähigkeit und Oberflächenspannung der ESZ insoweit, als dass die hohen erforderlichen elektrischen Felder zu störenden Gasentladungen führen. Aus diesem Grund wurde bisher die ESZ für nichtmetallische Substanzen in einer Inertgasatmosphäre und für Metalle im Vakuum durchgeführt. Die Verlagerung der

elektrostatischen Flüssigmetallzerstäubung in die Gasatmosphäre würde jedoch erhebliche Vereinfachungen für den Produktionsprozess mit sich bringen. Es könnte eine Online-Kontrolle des Zerstäubungsprozesses durch Anwendung aerosolmesstechnischer Analyseverfahren der gasgetragenen Partikel erfolgen, was durch Änderung bestimmter Prozessparameter die schnelle und effektive Optimierung der Partikelproduktion ermöglichen würde. Abbildung 1.3 zeigt eine Übersicht der verwendbaren Flüssigkeiten und deren Zielprodukte bzw. Anwendungsbereiche. Der in dieser Arbeit verwendete modifizierte Prozess zur Erzeugung fester Metallpartikel ist zur Verdeutlichung in der Abbildung dunkelgrau dargestellt.

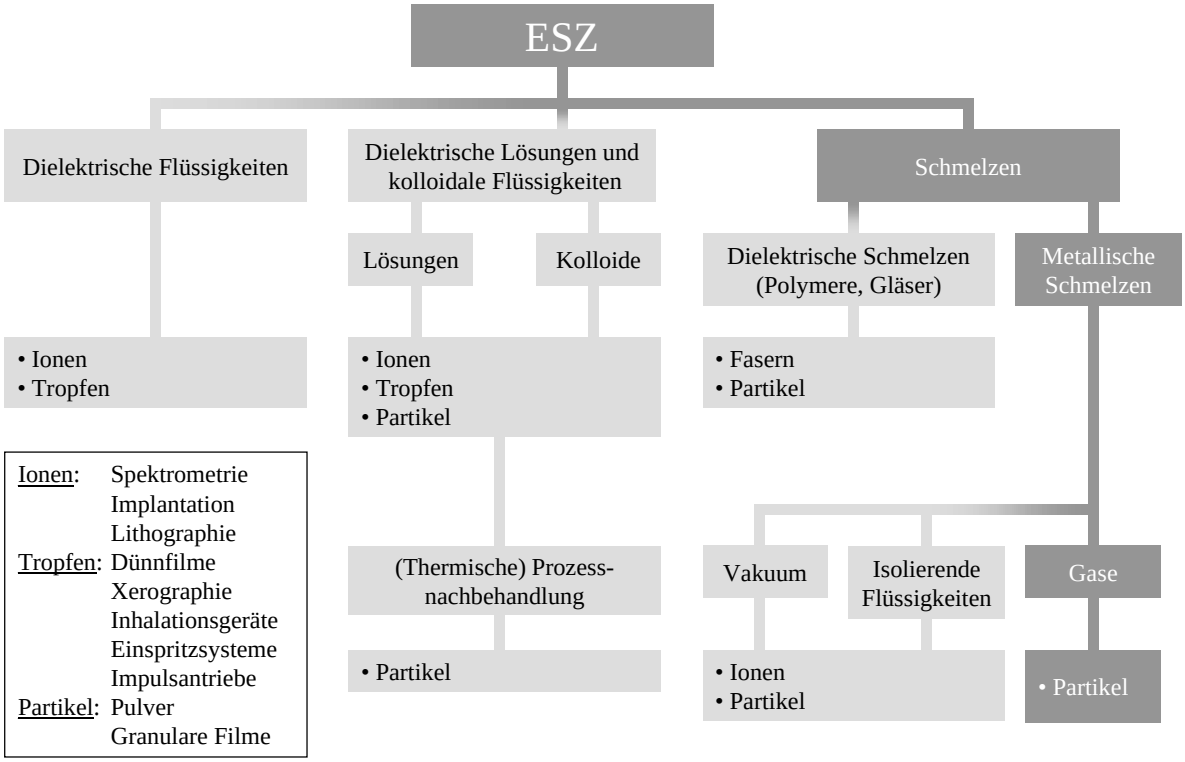


Abbildung 1.3 Verwendete Flüssigkeiten, Anwendungen und Zielprodukte der elektrostatischen Zerstäubung (ESZ)

Von den ersten Anwendungen Anfang des Jahrhunderts, als einfacher Flüssigkeitszerstäuber für den Laborbetrieb, findet die ESZ heutzutage zahlreiche und vielseitige Einsatzgebiete bis in den industriellen Hightech Bereich: Pulverproduktion, Lackierungen, Dünnfilmbeschichtungen, Kraftstoffeinspritzung, Tintenstrahldrucker, Ionenmikroskopie, Ionenimplantation bis hin zum Satellitensteuerantrieb für den Einsatz im Weltraum. Für die einzelnen Prozesse werden ebenso unterschiedliche Flüssigkeiten wie Umgebungsmedien eingesetzt. Dielektrische Flüssigkeiten wie Öle und wässrige Lösungen können in Luft unter Normalbedingungen zerstäubt werden. Auch existieren Anwendungen für die Zerstäubung von hochviskosen Flüssigkeiten in isolierenden flüssigen Medien, wie für die Herstellung von

Emulsionen. Flüssigmetalle dagegen konnten aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften bisher nur im Vakuum bei sehr geringen Drücken unter 10^{-4} mbar zerstäubt werden.

Aus diesen Betrachtungen heraus heben sich zwei Punkte deutlich hervor. Zum einen besteht die Notwendigkeit nach neuen Verfahren zur Herstellung definierter, fester metallischer Partikel im Durchmesserbereich von 100 nm bis 1 µm, zum anderen soll das Verfahren auch effektiv und wirtschaftlich eingesetzt werden können. Die ESZ besitzt das Potential, beide Anforderungen zu erfüllen. Dazu ist es allerdings notwendig, die Flüssigmetallzerstäubung vom Vakuum in eine gasförmige Umgebung zu verlagern, um den hohen materiellen und zeitlichen Aufwand zur Bereitstellung des Vakuums zu umgehen und die Verwendung effektiver Online-Analysemethoden zugänglich zu machen.

Die vorliegende Arbeit hat deshalb die Produktion metallischer Partikel durch elektrostatische Zerstäubung von Metallschmelzen in gasförmiger Umgebung zum Ziel gesetzt. Da diese Verfahrensvariante bisher neu ist, sollen auch Erkenntnisse allgemeinerer Art durch die Analyse des Produktionsprozesses gewonnen werden. Dazu ist es notwendig, die Umgebungsatmosphäre so zu modifizieren, dass die Erzeugung fester Partikel aus einer Metallschmelze möglich ist. Der Fokus liegt hier in der Produktion definierter Metallpartikel bei einer schmalen Größenverteilung. Daneben sollen die physikalischen Eigenschaften der Partikel wie Morphologie, Stoffzusammensetzung und elektrischer Ladungszustand untersucht werden. Zudem werden Experimente zur definierten Deposition der Partikel durch Modellierung der Partikelbewegung unterstützt. Dabei soll die Form des Sprühkegels und die räumliche Partikelverteilung unter Berücksichtigung der Raumladung untersucht werden. Die experimentellen und numerischen Ergebnisse werden für die Prozessoptimierung herangezogen, um die Ausbeute an definierten Partikeln zu erhöhen.

2 Grundlagen der elektrostatischen Zerstäubung

Die elektrostatische Zerstäubung beruht auf einem Effekt, der erstmals im Jahre 1600 beobachtet wurde. Der englische Naturforscher Gilbert entdeckte, dass sich ein Wassertropfen auf einer trockenen Oberfläche in der Nähe eines statisch aufgeladenen Bernsteins kegelartig verformte. Über zweihundert Jahre später modellierte der Physiker G. I. Taylor die kegelartige Verformung eines Flüssigkeitstropfens in einem elektrostatischen Feld unter Berücksichtigung der Material- und Feldeigenschaften. In einem bestimmten Zustand, bei dem sich ein Kräftegleichgewicht einstellt, das sich aus der Kraft aufgrund des hydrostatischen Drucks in dem Tropfen, der Gravitationskraft, der Kraft aufgrund der Oberflächenspannung und der elektrostatischen Kraft bestimmt, nimmt der Tropfen die Form eines stabilen Kegels mit dem Halbwinkel von 49.3° ein. Zu Ehren von Taylors Berechnung wurde dieser Zustand der Flüssigkeitsoberfläche *Taylor-Kegel* genannt.

2.1 Zerstäubungsformen

Während eine vom Taylor-Kegel abweichende Verformung bei vielen polaren und unpolaren Flüssigkeiten zu beobachten ist, tritt der Taylor-Kegel nur für Flüssigkeiten mit bestimmten elektrischen und mechanischen Eigenschaften auf. Die wichtigsten Größen sind die Oberflächenspannung und die elektrische Leitfähigkeit. Für das Erreichen der notwendigen Zerstäuberspannung ist zudem noch die Geometrie der freien Flüssigkeitsoberfläche entscheidend, die sich wiederum nach dem Flüssigkeitsträger richtet. In der Regel wird hierbei eine Kapillare als Emitterelektrode verwendet, die senkrecht zu einer ebenen Kollektorelektrode angeordnet ist und über ein Reservoir mit Flüssigkeit versorgt wird. Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen Zerstäuberapparatur.

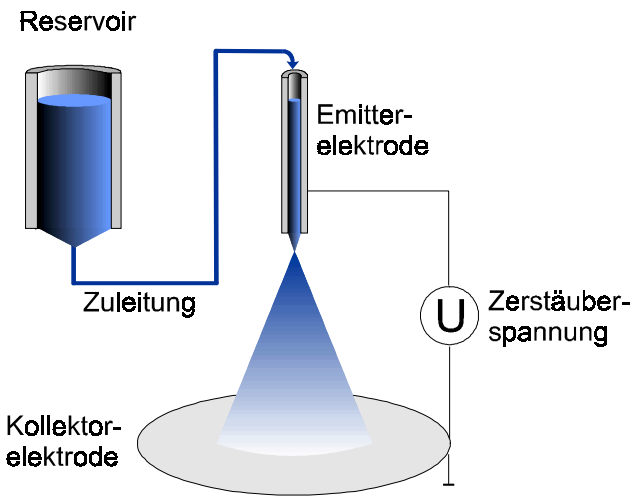


Abbildung 2.1 Schematischer Aufbau eines elektrostatischen Flüssigkeitszerstäubers

Die Flussrate der Zerstäuberflüssigkeit ist neben der Zerstäuberspannung ein wichtiger Parameter zur Beeinflussung des Zerstäubungsprozesses. Er kann z.B. durch Änderung der Höhe des Flüssigkeitsreservoirs gesteuert werden. Der sich ändernde hydrostatische Druck beeinflusst so die Flussrate, die durch die Kapillare austritt. Der wichtigste Parameter zur Steuerung des Zerstäubungsmodus ist jedoch das elektrische Feld bzw. die an die Elektroden angelegte Spannung. Abbildung 2.2 zeigt die möglichen Modi, die bei der Zerstäubung auftreten können.

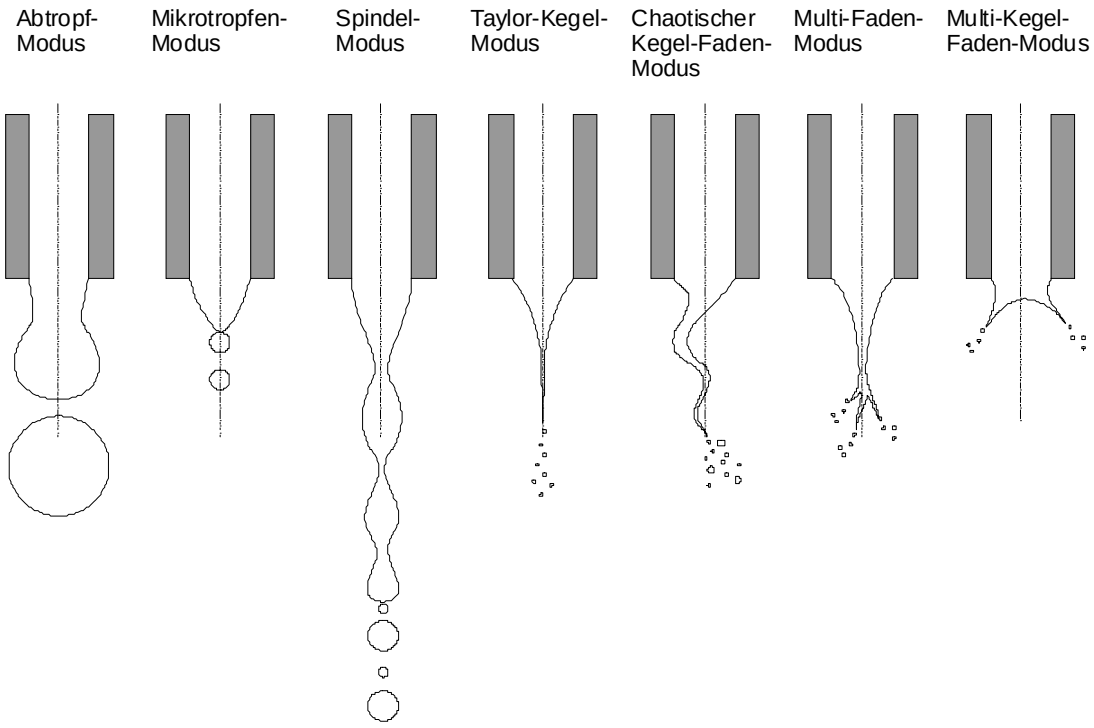


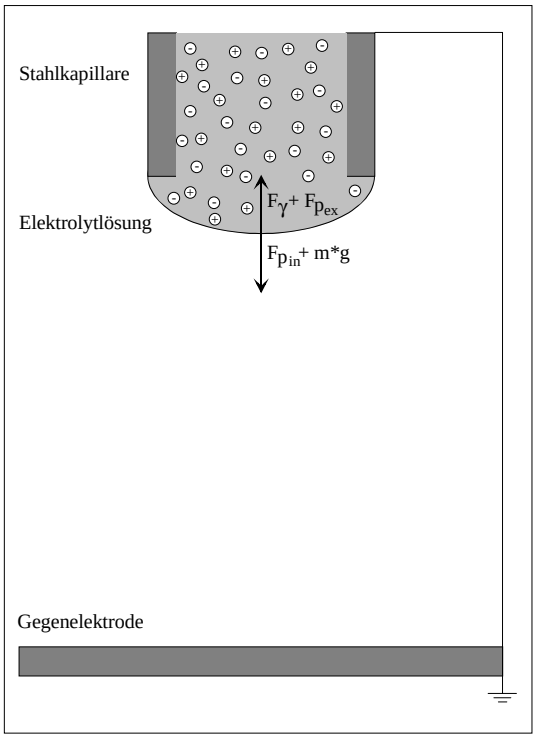
Abbildung 2.2 Zerstäubungsformen, wie sie mit zunehmender elektrischer Spannung (von links nach rechts) auftreten können

Die ersten drei dargestellten Modi sind diskontinuierlich und beschreiben pulsierende Tropfenbildungsvorgänge. Der *Abtropf-Modus* (dripping-mode) stellt sich bei sehr geringen Spannungen ein und bewirkt lediglich ein Abtropfen der angesammelten Flüssigkeit, wobei der Tropfendurchmesser deutlich größer als der Kapillardurchmesser sein kann. Die Abtropffrequenz kann hier bis 500 Hz betragen. Wird die Spannung weiter erhöht, so nimmt die Abtropffrequenz bis zu 10 kHz zu und der Tropfendurchmesser bis zu einigen Mikrometern im *Mikrotropfen-Modus* (micro-dripping-mode) ab. Im *Spindel-Modus* (spindle mode) wird ein Flüssigkeitsfaden emittiert, der unter Bildung zweierlei Tropfengrößen zerfällt. Dieser Vorgang wiederholt sich periodisch, wobei die Frequenz stark von der Viskosität der Flüssigkeit abhängt.

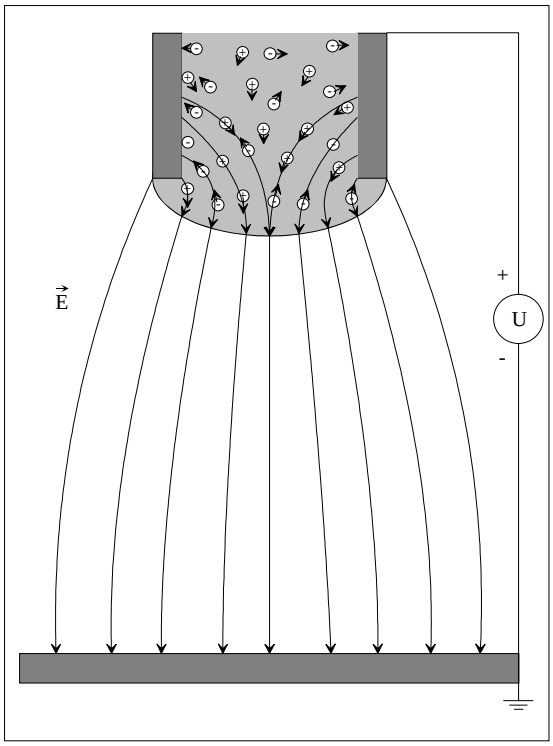
Wird eine kritische Spannung überschritten, so treten die kontinuierlichen Zerstäubungsmodi unter Bildung eines permanenten Flüssigkeitsfaden in Erscheinung, die auch als *Kegel-Faden-Modi* (cone-jet-mode) bezeichnet werden und in zahlreiche Unterformen eingeteilt werden. Der wohl wichtigste Modus für die technische Sprayerzeugung ist der *Taylor-Kegel-Modus,* der häufig auch als Synonym für den Kegel-Faden-Modus steht. Im ersten Blick scheint der Flüssigkeitskegel statisch zu sein. Tatsächlich aber herrschen starke Strömungen an der Flüssigkeitsoberfläche, die zur Emission des Flüssigkeitsfadens von der Spitze aus führen. Eine detailliertere Beschreibung des Entstehungsprozesses wird im nachfolgenden Kapitel 2.2 vorgestellt. Neben dem Taylor-Kegel-Modus treten für höhere Spannungen verschiedene Unterformen auf. Der *chaotische Kegel-Faden-Modus* (simple-jet-mode) wird durch den unkontrollierten Zerfall des Fadens in laterale Schwingungen versetzt, bei dem die resultierende Tropfengröße nicht mehr eindeutig bestimmbar wird. Der chaotische Kegel-Faden-Modus kann bei Erhöhung der Flussrate in den *Multi-Faden-Modus* (multi-jet-mode), bei sich der Faden von einem Kegel verzweigt, oder in den *Multi-Kegel-Faden-Modus* (ramified-jet-mode) übergehen, bei dem mehrere Kegel-Emissionsquellen auftreten. Diese befinden sich bei Kapillaremittern vorzugsweise auf dem Kapillarrand (rim-emission-mode) und sind symmetrisch in gleichen Abständen angeordnet. Wird mit der angelegten Spannung die Durchbruchfeldstärke des Umgebungsgases erreicht, so treten Gasentladungen auf, die eine weitere Zerstäubung verhindern können und im Extremfall eine Funkenentladung zur Folge haben.

2.2 Tropfenbildung und -zerfall

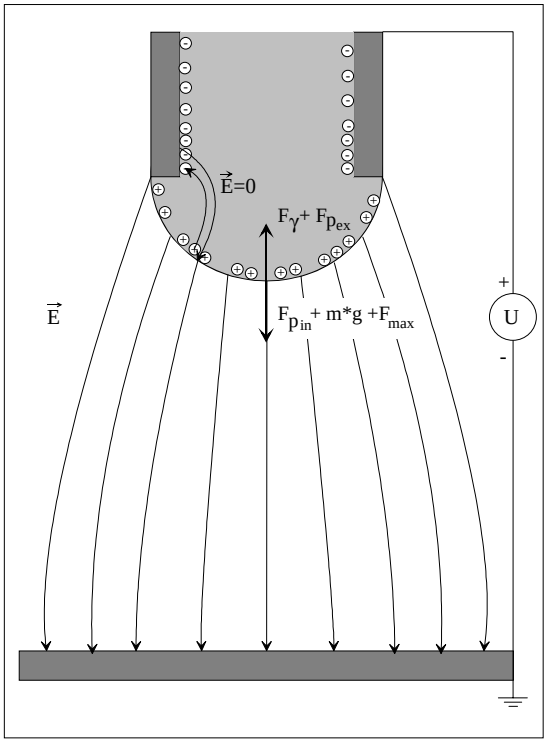
Der wohl wichtigste Zerstäubungsmodus zur Erzeugung monodisperser Partikel ist der Kegel-Faden-Modus, dessen physikalischer Entstehungsprozess anhand Abbildung 2.3 erklärt wird. Im Ruhezustand (a) nimmt die Flüssigkeitsoberfläche am Kapillarende eine sphärische Form ein. Die in der Flüssigkeit befindlichen freien Ladungsträger sind statistisch verteilt, so dass das resultierende elektrische Feld Null ist. Legt man eine Spannung an die Elektroden, so beginnen sich die Ladungsträger nach ihrer Polarität zu trennen (b), bis sich ein stationärer Zustand ausgebildet hat, bei dem das innere sekundäre Feld dem äußeren Feld entgegenwirkt. Das Resultat ist eine feldfreie Zone im Inneren des Tropfens. Die so gebildete Oberflächenladungsgrenzschicht erzeugt eine Coulomb-Kraft, die der Kraft aufgrund der Oberflächenspannung entgegenwirkt. Dies macht sich in Form einer gespannten Flüssigkeitsoberfläche bemerkbar.



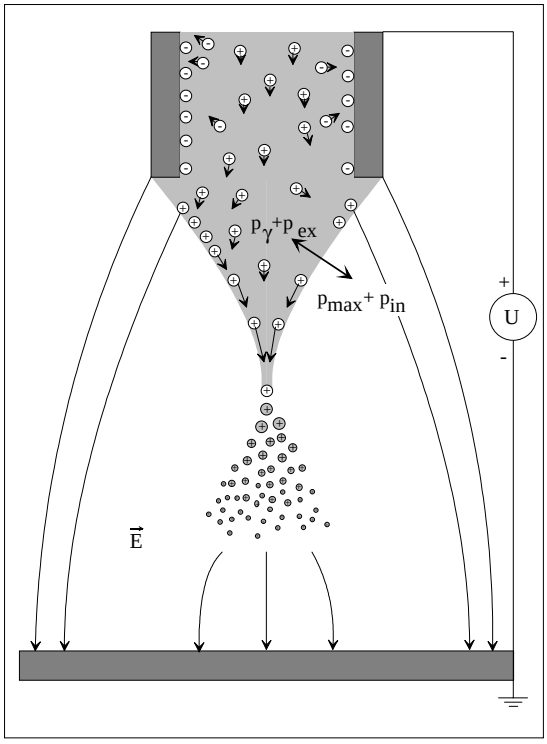
a) Ausgangszustand (U = 0):
Die Ladungsträger sind in der Flüssigkeit statistisch verteilt



b) Anlegen einer Spannung (U > 0):
Die Ladungsträger driften entlang der Feldlinien zur Oberfläche bzw. zur Kapillare



c) Ausbildung einer Ladungsgrenzschicht an der Oberfläche. Der Tropfen beginnt sich mit zunehmender Spannung zu verformen



d) Ausbildung des Taylor-Kegels. Ab einer kritischen Spannung Uc bildet sich der Faden unter Emission von Tropfen aus

Abbildung 2.3 Entstehungsprozess des Taylor-Kegels (Kegel-Faden-Modus)

Eine weitere Erhöhung der Spannung bewirkt einen Anstieg der Oberflächenladungsdichte und führt zu einer kegelartigen Verformung der Oberfläche (d). Durch die endliche elektrische Leitfähigkeit besitzt das elektrische Feld auf der Flüssigkeitsoberfläche eine Tangentialkomponente, welche eine Drift der Ladungsträger in zur Flüssigkeitsspitze zur Folge hat. Der Ladungstransport ist unmittelbar mit einem Flüssigkeitstransport verbunden, dessen Betrag der Geschwindigkeit mit der Entfernung von der Oberfläche stark abnimmt. Folglich bildet sich eine Grenzflächenströmung aus, die die Kegelspitze als Staupunkt hat. Überschreitet die Feldstärke einen kritischen Wert, so wird der Kegel instabil und es bildet sich ein dünner Flüssigkeitsfaden von der Spitze aus, dessen Länge maßgeblich von der Viskosität der Flüssigkeit abhängt und der unmittelbar nach der Emission in feine Tropfen zerfällt.

Der Zerfall des Flüssigkeitsfadens ist das Resultat einer Instabilität aufgrund der großen Fadenoberfläche, für deren Erhalt Energie aufgewendet werden muss. Dieser Prozess wird auch *Rayleigh-Zerfall* genannt und ist nicht mit dem Tropfen-Zerfall zu verwechseln, der aufgrund hoher Oberflächenladungen zustande kommt. Die Oberflächenspannungskräfte versuchen diese Oberfläche zu minimieren und es bilden sich wellenförmige Strukturen, deren Wellenlänge, d.h. die Länge eines Wellenbauches, in erster Näherung proportional zum Fadendurchmesser ist. Dieser Proportionalitätsfaktor wurde experimentell bestimmt /Cloupeau und Prunet-Foch, 1989; Tang und Gomez, 1994/ und ist weniger abhängig von der Ladungszahl als von der Viskosität, dem spezifischen Widerstand und der Flussrate. Ist der Ladungszustand des Fadens nicht zu hoch, so erfolgt der Zerfall wie bei einer rein mechanischen Zerstäubung. Das Anlegen höherer elektrischer Spannungen bewirkt eine höhere Oberflächenladungsdichte, die den Zerfall des Fadens beschleunigt aber auch unkontrolliert zerfallen lassen kann, was mit starken ungeordneten lateralen Bewegungen des Fadens verbunden ist. Ein weiterer Prozess der Tropfenemission ist die spontane explosionsartige Emission von Flüssigkeit von der Oberfläche, bei der primäre Tropfen unter Bildung weiterer Satellitentropfen sehr geringer Größe erzeugt werden. Bei diesem Prozess spricht man vom *Coulomb-Zerfall*.

Die emittierten Tropfen besitzen in beiden Fällen einen sehr hohen Ladungszustand, dessen Polarität von der angelegten Spannung abhängt. Die Emissionsgeschwindigkeit kann hierbei bis zu einigen Kilometern pro Sekunde im Vakuum betragen /Bailey, 1988/, wie bei Kolloidantrieben für Satelliten im Weltraum gemessen wurde. Die maximale elektrische Ladung, die ein Tropfen aufnehmen kann, ist nach Rayleigh /Rayleigh, 1882/ durch die Tropfengröße d_p und die Oberflächenspannung γ_p der Flüssigkeit vorgegeben und beträgt

$$q_R = \sqrt{8\pi^2 \varepsilon_0 \gamma_p d_p^3} \; . \qquad 2.1$$

ε_0 ist hierbei die Permittivität des Vakuums. In Experimenten konnte bisher nachgewiesen werden, dass die Tropfenladung bei der elektrostatischen Zerstäubung je nach Flüssigkeit, Zerstäubungsmodus und Tropfengröße üblicherweise zwischen 20% und 80% der Rayleigh-Grenze liegt /Kelly 1976/.

Jedoch ist die Tropfengröße wiederum stark abhängig von den physikalischen Bedingungen des Trägergases und damit stark variant. So können z.B. Änderungen der Temperatur, des Drucks und der Feuchte die Tropfen wachsen oder schrumpfen lassen. Bei der Schrumpfung verdampft Flüssigkeit in Form von Dampf von der Tropfenoberfläche, wobei die Ladung auf dem Tropfen annähernd erhalten bleibt. Dies führt zu einem Anstieg der Oberflächenladungsdichte. Überschreitet der Tropfen die kritische Rayleigh-Größe, so überwiegen die abstoßenden Coulomb-Kräfte den Oberflächenspannungskräften und der Tropfen zerfällt in kleinere Fragmente, wobei auch Ladungen in Form von Ionen emittiert werden können. Gomez und Tang /Gomez und Tang, 1994/ beobachteten in Experimenten, dass geladene Heptan-Tropfen bereits bei 70-80% der Rayleigh-Grenze zerfallen. Die emittierte Masse der Fragmente beträgt im Mittel 25% der primären Tropfenmasse bei einem Ladungsanteil von 30% der Primärladung /Doyle, Moffet und Vonnegut, 1964/. Nach dem Tropfenzerfall ist die Gesamtoberfläche der Fragmente vergrößert, so dass die Ladungen auf den Fragmenten neu verteilt sind und die resultierende Oberflächenladungsdichte wieder unter der kritischen Rayleigh-Grenze liegt. Dieser Vorgang kann sich bei weiterer Verdampfung so lange wiederholen, bis die Tropfen vollständig zu Molekülen bzw. Ionen zerfallen sind, sofern keine Feststoffe in der Flüssigkeit vorhanden sind.

Abbildung 2.4 zeigt schematisch den charakteristischen zeitlichen Verdampfungs- und Zerfallvorgang eines Tropfens anhand einiger wichtiger Prozessgrößen wie die Ladungszahl, der Durchmesser, das Massen-Ladungsverhältnis und die Anzahl der gebildeten Tropfen. Die relativ hohe Anzahlkonzentration hochgeladener Tropfen führt zu einer Aufweitung der Sprühwolke, die sich in Form des typischen Sprühkegels bemerkbar macht. Wird die Ladung, die durch die Partikel und Ionen transportiert wird, in Abhängigkeit der angelegten Spannung gemessen, so erhält man für jede Flüssigkeit eine charakteristische Strom-Spannungs-Kennlinie. Anhand des Stromes kann somit eine Aussage über den vorherrschenden Zerstäubungsmodus getroffen werden, der wiederum verantwortlich für eine dominierende Partikelgröße ist.

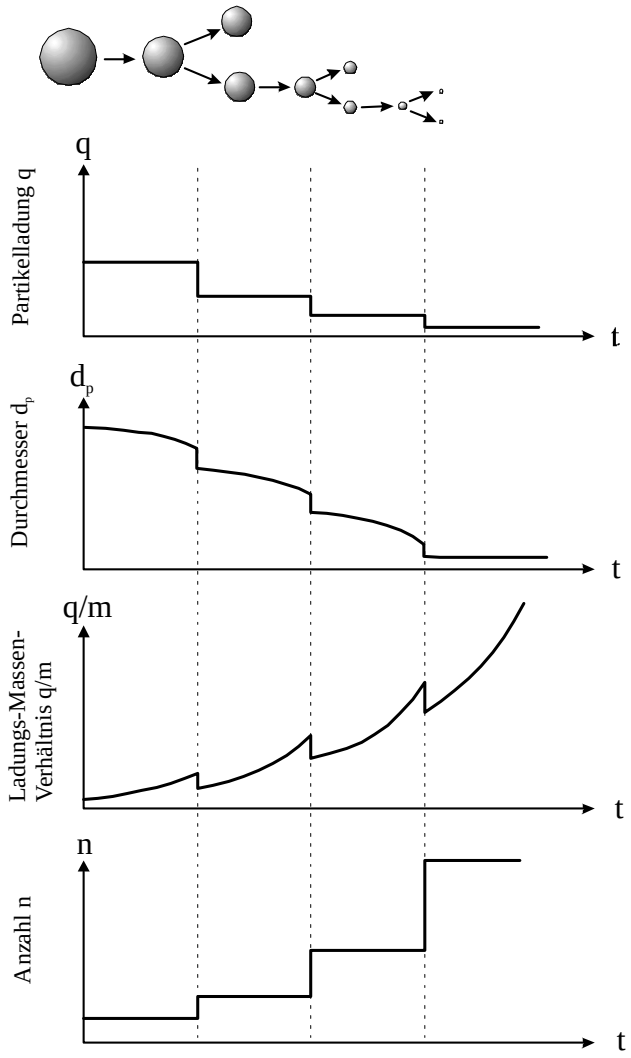


Abbildung 2.4 Qualitativer zeitlicher Verlauf wichtiger Prozessgrößen während eines mehrfachen Tropfenzerfalls (gestrichelte Linien)

Der gesamte Prozess der ESZ von der Ausbildung des Kegels, der Emission des Fadens bis hin zur Partikelbildung durch den Fadenzerfall und den nachfolgenden Partikeltransport ist hochkomplex und teilweise chaotischer Natur. Eine vollständige mathematische Beschreibung, die sowohl die hydrodynamischen, die elektrodynamischen als auch die Transportvorgänge implementiert, existierte bislang nicht. Ein erstes Modell, welches den gesamten Zerstäubungsprozess des Kegel-Faden-Modus für dielektrische Flüssigkeiten unter Einteilung in die drei Phasen 1. Kegel- und Fadenbildung, 2. Zerfall des Fadens und Tropfenbildung sowie 3. Tropfentransport unter teilweise vereinfachten Bedingungen beschreibt, wurde von Hartman /Hartman, 1999/ fast zeitgleich mit der vorliegenden Arbeit veröffentlicht. Die drei Prozessabschnitte wurden voneinander entkoppelt und anschließend zu einem mathematischen Gesamtmodell überlagert. Daneben existieren weitere Modelle, die sich hauptsächlich mit den hydrodynamischen Vorgängen zur Beschreibung der Kegel-Faden-Geometrie sowie den Zerfallsvorgängen befassen. Jedoch nur wenige Scale-up-Modelle

existieren zur Vorhersage der Tropfengröße, die zudem nur für Flüssigkeiten mit fest definierten elektrischen Eigenschaften gültig sind /Fernandez de la Mora, 1995/.

Viele hydrodynamische Modelle beziehen sich auf charakteristische zeitliche Größen, die bei Ausgleichsvorgängen auftreten, die durch mechanische und elektrische Änderungen hervorgerufen werden. Diese Größen können zudem durch Vergleich untereinander hilfreich für die Charakterisierung des Zerstäubungsvorganges sein. Nachfolgend werden die vier wichtigsten charakteristischen Zeiten kurz erläutert.

Ladungsrelaxationszeit τ_{eL}

Die Ladungsrelaxationszeit ist die Zeit, die zur kompletten Ausbildung der Oberflächenladung nach Einschalten bzw. Änderung der elektrischen Spannung benötigt wird. Sie ist nach /Pfeifer, 1973/ definiert als

$$\tau_{eL} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \rho_{eL}, \qquad 2.2$$

wobei ε_r die relative Permittivität und ρ_{eL} der spezifische elektrische Widerstand der Flüssigkeit ist. Die Gleichung ist nur gültig für dielektrische Flüssigkeiten. Für viele Flüssigmetalle, die als gute elektrische Leiter betrachtet werden können, gilt aber $\varepsilon_r \to \infty$ und $\rho_{eL} << 1$ µΩm. Das Verhältnis von spezifischem Widerstand zur Dielektrizitätszahl ist für Flüssigmetalle sehr klein gegenüber dem von Dielektrika und die Ladungsrelaxationszeit somit ebenfalls sehr klein, typischerweise $\tau_{el} << 1$ µs (siehe Tabelle 2.2). Absolute Werte konnten jedoch aufgrund der unbekannten Dielektrizitätszahlen für Flüssigmetalle nicht berechnet werden.

Tropfenbildungszeit τ_{dL}

Die Tropfenbildungszeit ist die Zeit, die zur Bildung von Tropfen der Masse m_p bei einer gegebenen Flussrate Q_L bzw. einem gegebenen Massenstrom $\dot{m}$ benötigt wird /Wiggers, 1997/. Sie ist definiert als

$$\tau_{dL} = \frac{m_p}{\dot{m}} = \frac{\pi d_p^3}{6 Q_L} \qquad 2.3$$

und bestimmt die Zeit für die Bildung eines Tropfens mit dem Durchmesser d_p, der aus der Kapillare heraustritt. Bei der Verwendung von Flüssigmetallen ist der Volumenstrom in der Regel extrem klein ($Q_L << 1$ µl/min) und deshalb nur schwierig zu messen. Insbesondere bei

Nadelemittern, die mit der Quellsubstanz benetzt sind, kann der Volumenstrom nur sehr grob über die emittierte Gesamtpartikelmasse für einen längeren Zeitraum abgeschätzt werden.

Zeit zum Ausgleich von Oberflächendeformationen τ_{sL}

Oberflächendeformationen treten auf, wenn äußere oder innere Kräfte auf die Flüssigkeit einwirken. Dies kann zum Beispiel die elektrische Kraft sein, die die freie Oberfläche zu einem Kegel spannt. Wird die Spannung abgeschaltet, so bildet sich der Kegel zurück zur ursprünglichen sphärischen Tropfenform. Die charakteristische Zeit, die dafür gebraucht wird, ist abhängig von der Größe der freien Oberfläche, im vorliegenden Fall vom Kapillardurchmesser D_c, von der spezifischen Dichte ρ_L und der Oberflächenspannung γ_L der Flüssigkeit

$$\tau_{sL} = \sqrt{\frac{\rho_L D_c^3}{\gamma_L}} \,. \qquad 2.4$$

Zeit zum Abbau von Schubspannungen τ_{vL}

Bewegt sich eine Flüssigkeit entlang einer Grenzschicht, so treten durch die innere Reibung Schubspannungen auf, die sich in Form eines bestimmten Geschwindigkeitsprofils zeigen. Bei der Emission von Tropfen kann dies die Luftreibung sein, die den Tropfen elliptisch verformt. Bei der ESZ erfolgt bei der Kegelbildung der Haupttransport der Flüssigkeit zur Spitze über eine Grenzschicht auf dem Kegelmantel. Dort herrschen hohe Strömungsgeschwindigkeiten in Richtung Kegelspitze, welche hierbei der Staupunkt ist. Im Inneren des Kegels ist die Strömung auf der Symmetrieachse entgegengerichtet. Folglich kommt es in dem Flüssigkeitskegel zu Schubspannungen, die abhängig vom Kapillardurchmesser D_c, von der spezifischen Dichte ρ_L und der Viskosität γ_L der Flüssigkeit sind. Diese Abbauzeit wird definiert als

$$\tau_{vL} = \frac{D_c^2 \rho_L}{\eta_L} \,. \qquad 2.5$$

Um die charakteristischen Zeiten vergleichen zu können, müssen sowohl die Flüssigkeitseigenschaften als auch die resultierenden Tropfengrößen bekannt sein. Tabelle 2.1 zeigt alle notwendigen physikalischen Parameter verschiedener Flüssigkeiten, die für die ESZ wichtig sind.

Schmelze/ Flüssigkeit	Schmelz-punkt T_m [°C]	Spez. Dichte ρ [g/cm^3]	Oberflächen-spannung γ [mN/m]	Dyn. Viskosität η [mPa s]	Spez. elektr. Widerstand ρ [$\mu\Omega$ m]	Dielektrizi-tätszahl ε_r [-]	Sättigungs-dampfdruck P [mbar]
Sn [a]	231.9	7.0	544	1.85	0.472	-	$1.2 \cdot 10^{-21}$
Pb [a]	327.5	10.7	468	2.65	0.946	-	$1.9 \cdot 10^{-8}$
Ga [a]	29.8	6.1	718	2.04	0.26	-	$1.8 \cdot 10^{-36}$
In [a]	156.6	7.0	556	1.89	0.323	-	$1.2 \cdot 10^{-19}$
$Sn_{60}Pb_{40}$ [a]	188.0	8.5	481 (260 °C)	1.68 (350 °C)	0.149	-	-
Woodsches Metall [a]	70.0	9.7	450	-	-	-	-
Ethanol [b]	-114	0.79	23	1.2	$1 \cdot 10^{11}$	26	350
Glyzerin [b]	18.4	1.26	65.7	1490	$2 \cdot 10^{11}$	41	< 1
Wasser [b]	0.0	1.0	72.7	1.0	$1 \cdot 10^{10}$	81	23.4

Tabelle 2.1 Physikalische Eigenschaften von Flüssigmetallen ([a]) und Elektrolyten ([b]). Die Daten der Flüssigmetalle beziehen sich auf deren Schmelzpunkte, während die Daten der Elektrolyte auf 20 °C bezogen sind /Nordling und Österman, *Physics Handbook*, 1980; Kaye und Laby, *Tables of Physical and Chemical Constants*, 1986; Smithells, *Smithells Metal Reference Book*, 1992/

Neben den elementaren Metallen sind die eutektischen Legierungen Lötzinn ($Sn_{60}Pb_{40}$) und das Woodsche Metall ($Bi_{44.5}Pb_{35.5}Sn_{10}Cd_{10}$) sowie einige dielektrische Flüssigkeiten als Vergleichssubstanzen mit aufgeführt. Diese verdeutlichen, dass für die ESZ von Flüssigmetallen nach

$$U_e = c\sqrt{d\gamma} \qquad 2.6$$

eine deutlich höhere Spannung für die Zerstäubung erforderlich ist /Taylor, 1964/. Hierbei ist U_e die kritische Spannung, die zur Stabilisierung des Flüssigkeitskegels erforderlich ist und bei deren Überschreiten die Ionenemission einsetzt, d der Abstand von der Emitterspitze zur Gegenelektrode und $c = 4.52 \cdot 10^{-5}$ $VN^{-1/2}$ eine Geometriekonstante.

Zur Abschätzung der Tropfenbildungszeit ist die Kenntnis der Partikelgröße unmittelbar nach der Emission sowie die Kenntnis der Flussrate erforderlich. Die Flussrate ist für extrem geringe Zerstäubungsmengen wie bei der Flüssigmetallzerstäubung nur sehr aufwendig zu messen. Auch die Tropfengröße ändert sich durch die thermodynamischen und elektrostatischen Effekte sehr schnell, so dass eine genauere Größenbestimmung nur durch

schnelle und lokale Online-Messungen möglich ist. Bei Flüssigmetallen besteht allerdings die Möglichkeit, die Partikel nach der Abscheidung mit mikroskopischen Methoden Offline zu untersuchen, da eine Schrumpfung der Metalltropfen durch ihren geringen Dampfdruck und die schnellen Erstarrungszeiten auszuschließen ist. Bei der Flüssigmetallzerstäubung im Vakuum konnten bisher Partikelgrößen in einem breiten Spektrum von Ionen bis zu einigen Mikrometern im Durchmesser bei extrem geringen Flussraten von $Q_L << 1$ µl/min gemessen werden. Bei dielektrischen Flüssigkeiten liegen die Partikeldurchmesser typischerweise im Bereich 1 µm < d_p < 100 µm bei Flussraten im Bereich von 10 nl/min < Q_L < 10 ml/min. Abbildung 2.5 zeigt die mittleren Partikeldurchmesser aus experimentellen Untersuchungen verschiedener Autoren. Zu beachten ist hier, dass in den Experimenten unterschiedliche Flüssigkeiten verwendet wurden, d.h. sowohl dielektrische als auch metallische Flüssigkeiten, die im Diagramm entsprechend gekennzeichnet sind.

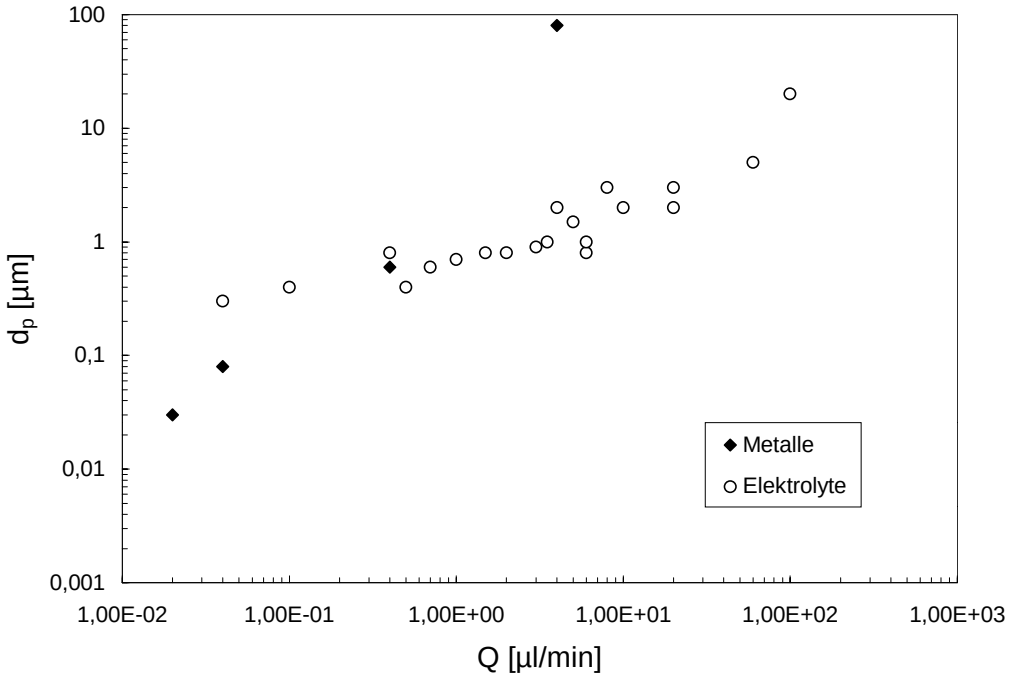


Abbildung 2.5 Übersicht experimentell ermittelter mittlerer Partikeldurchmesser in Abhängigkeit der verwendeten Flussrate. Die Übersicht wurde aus Publikationen verschiedener Autoren zusammengestellt.

Daten für die verwendeten Flussraten lagen bei allen Publikationen, die sich mit der Flüssigmetallzerstäubung beschäftigten, nicht vor. Sie konnten aber in einzelnen Fällen abgeschätzt werden. Mahoney /Mahoney, 1987/ arbeitete z.B. mit lokal erwärmten Drähten im Vakuum, die über eine Spindel kontinuierlich nachgeführt wurden. Die Vorschubgeschwindigkeit kann hier in eine äquivalente Flussrate umgerechnet werden. Häufig jedoch wurden benetzte Nadelemitter eingesetzt, bei der die Flussrate nur grob gravimetrisch bei Kenntnis der Zerstäubungsdauer bestimmbar ist.

In Tabelle 2.2 sind die charakteristischen Zeiten für unterschiedliche Flüssigkeiten mit ihren typischen Betriebsbedingungen, wie die Flussraten Q und der Kapillarinnendurchmesser D_c, angegeben. Sie verdeutlichen die starken Differenzen zwischen den dielektrischen und metallisch leitenden Flüssigkeiten. Die Differenz der Ladungsrelaxationszeiten ist am stärksten ausgeprägt, wobei die genauen Werte für die Flüssigmetalle aufgrund der fehlenden Daten für die relative Dielektrizitätszahl nicht berechnet werden konnten, aber mit Sicherheit um Größenordnungen unter denen der Elektrolyte liegen dürften. Die Tropfenbildungszeit berechnet sich aus der resultierenden Partikelgröße und der eingeprägten Flussrate und schwankt bei den aus Abbildung 2.5 eingesetzten Werten um mehrere Größenordnungen von 30 ns bis 50 µs.

Flüssigkeit	**Ladungs-relaxationszeit** τ_{eL} **[µs]**	**Tropfen-bildungszeit** τ_{dL} **[µs]** **Q = 1 µl/min** d_p **= 1 µm**	**Zeit zum Ausgleich von Oberflächen-deformationen** τ_{sL} **[ms]** D_c **= 500 µm**	**Zeit zum Abbau von Schubspannungen** τ_{vL} **[s]** D_c **= 500 µm**
Sn [a]	<< 1	31.4	1.3	0.95
Pb [a]	<< 1	31.4	1.7	1.00
Ga [a]	<< 1	31.4	1.0	0.75
In [a]	<< 1	31.4	1.3	0.93
$Sn_{60}Pb_{40}$ [a]	<< 1	31.4	1.5	1.27
Woodsches Metall [a]	<< 1	31.4	1.6	-
Ethanol [b]	23	31.4	2.1	0.17
Glyzerin [b]	73	31.4	1.6	0.0002
Wasser [b]	3	31.4	2.1	0.25

Tabelle 2.2 Charakteristische Zeiten bei der elektrostatischen Zerstäubung von metallischen ([a]) und dielektrischen ([b]) Flüssigkeiten bei typischen Betriebsbedingungen

Für eine zeitlich stabile Flüssigkeitszerstäubung muss die Kontinuität an nachgeführter Flüssigkeit gewährleistet sein. Die vorgegebene Flussrate beeinflusst entscheidend den Zerstäubungsmodus, welcher wiederum die emittierte Flussrate bestimmt. Im Idealfall ist die Menge an nachgeführter Flüssigkeit Q_I gleich der Menge an zerstäubter Flüssigkeit Q_E. Ist das Verhältnis von Q_E zu Q_I ungleich eins, so wird das Zerstäubungsverhalten zeitlich instabil. Zu unterscheiden sind zwei Fälle:

$Q_E > Q_I$

Die emittierte Flussrate kann nicht mehr vollständig durch die eingestellte Flussrate kompensiert werden. Mögliche Folgen sind, dass sich der anfangs eingestellte Zerstäubungsmodus nicht ändert und lediglich die emittierte Flussrate reduziert, dass sich der Zerstäubungsmodus ändert und/oder die Zerstäubung periodisch aussetzt. Letzterer Prozess ist auf die notwendige minimale Flussrate zurückzuführen, die für eine Zerstäubung benötigt wird. Bei einem kurzzeitigen Aussetzen sammelt sich nach einer gewissen Zeit wieder eine genügend große Menge Flüssigkeit am Kapillarende an, die für einen endlichen Zeitraum zerstäubt werden kann. Es stellt sich somit ein pulsierender Modus ein, dessen Frequenz abhängig von der eingestellten Flussrate ist.

$Q_E < Q_I$

Die emittierte Flussrate ist geringer als die zugeführte. Die möglichen Folgen sind in diesem Fall, dass sich der Zerstäubungsmodus nicht ändert und lediglich die emittierte Flussrate erhöht, oder aber der Zerstäubungsmodus wechselt. Der Wechsel kann stabil sein, wenn sich im neuen Modus die Flussraten kompensieren oder aber pulsieren, wenn die neue Flussrate höher als die zugeführte ist. Es existiert auch hier eine maximale flüssigkeitsspezifische Flussrate, ab der eine rein elektrostatische Zerstäubung nicht mehr möglich ist. Entscheidend ist hier die Ladungsrelaxationszeit, d.h. die Zeit, die benötigt wird, um Ladungsträger von der Metallelektrode in die Flüssigkeitsspitze zu fördern. Schlechtleitende Flüssigkeiten haben eine hohe Relaxationszeit, was einen frühzeitigen Abbruch der Tropfenemission bei Überschreitung der kritischen Flussrate zur Folge hat. Eine Zerstäubung erfolgt dann nur durch mechanische Kräfte, bei der die Ladungszufuhr lediglich einen Effekt der elektrischen Tropfenaufladung besitzt.

Um die Kontinuität der Flüssigkeitszufuhr zu gewährleisten und die Steuerung der Flussrate zu ermöglichen, ist somit ein ausreichender Flüssigkeitsvorrat erforderlich. Dies wird in der Regel durch ein Reservoir erreicht, welches über eine Leitung mit der Kapillare verbunden ist. Die Förderung erfolgt hier durch ein Pumpensystem oder einfach nur durch Änderung des hydrostatischen Druckes über die relative Höhenänderung des Reservoirs zur Spitze. Ist die Emissionsmenge sehr gering, wie bei Flüssigmetallen ($Q_E < 1$ µl/min), so kann auch eine Benetzung der Emitterelektrode mit der entsprechenden Metallschmelze für eine kurze Zeit ausreichen.

3 Besonderheiten der elektrostatischen Flüssigmetallzerstäubung

Die elektrostatische Zerstäubung von Flüssigmetallen nimmt aus physikalischer und technischer Sicht eine Sonderstellung ein und findet im Vakuum vorzugsweise Einsatz im Bereich der Ionenerzeugung. Diese sogenannten *Flüssigmetallionenquellen* (FMIQ bzw. LMIS = Liquid Metal Ion Sources) werden häufig zur Erzeugung von Ionenstrahlen geringer Energie für analytische Zwecke, wie der Ionenrastermikroskopie oder Massenspektrometrie, eingesetzt. Aber auch die Erzeugung von Ionen hoher Energie ist für materialabtragende Verfahren wie der Lithographie oder der maskenlosen Ionenimplantation in der Halbleiterherstellung mit Flüssigmetallionenquellen möglich. Werden zudem schwere Metalle verwendet, so besitzen die Ionen aufgrund ihrer hohen Masse und Emissionsgeschwindigkeiten bis zu 100 km/s sehr hohe Impulse, was für Steuerantriebe von Satelliten in der Raumfahrt ausgenutzt wird /Bailey, 1988/. In erster Linie kommen hier Elemente wie Gallium oder Indium zum Einsatz.

Es existieren allerdings nur sehr wenige Studien, die sich mit der Partikelproduktion durch die elektrostatische Zerstäubung von Flüssigmetallen beschäftigen, wobei dies ausschließlich im Vakuum geschieht. Die Gründe hierfür dürften wohl hauptsächlich in der limitierten Auswahl verwendbarer Metalle, dem hohen technischen und zeitlichen Aufwand zur Bereitstellung des Vakuums und der geringen Produktionsrate liegen, die für die kommerzielle Pulverherstellung wichtig ist. In den folgenden Kapiteln wird auf die Hintergründe dieser Problemstellung ausführlicher eingegangen.

3.1 Stromleitung in Flüssigmetallen

Für die ESZ können nur Flüssigkeiten mit einer bestimmten spezifischen elektrischen Leitfähigkeit verwendet werden. Für dielektrische Flüssigkeiten liegt diese im Bereich von 10^{-9} S/m - 10^{-4} S/m für schlecht leitende und von 10^{-4} S/m - 1 S/m für gut leitende Flüssigkeiten /von Münch, 1985/. In der Chemie wird zwischen leitenden Flüssigkeiten, den Elektrolyten, und nichtleitenden Flüssigkeiten unterschieden. In Elektrolyten sind die Träger des elektrischen Stromes Ionen, die beim Zerfall von Molekülen entstehen. Elektrolyte sind im wesentlichen wässrige Lösungen aus Salzen, Säuren und Laugen, die von dem sie durchfließenden Strom zersetzt werden. Sie sind für die ESZ gut geeignet. Allerdings ist auch die Zerstäubung isolierender Flüssigkeiten durch Ladungsinjektion unmittelbar an der gewünschten Emissionsstelle möglich /Bailey, 1988/.

Im Gegensatz dazu weisen Flüssigmetalle eine um Größenordnungen höhere Leitfähigkeit von bis zu 10^{6} S/m auf /von Münch, 1985/. Im festen Zustand sind die Metallatome in einer bestimmten Kristallstruktur an feste Gitterplätze gebunden und die elektrische Leitfähigkeit

beruht nur auf dem Vorhandensein freier Elektronen. Dadurch, dass das Leitungsband nur teilweise mit Elektronen bis zum Fermi-Niveau besetzt ist bzw. sich ein leeres Leitungsband mit dem Valenzband überlappt, existiert ein Überschuss an freien Elektronen, die in einem elektrischen Feld weitere Energie aufnehmen können und so mit zu der hohen Leitfähigkeit beitragen. Durch Zufuhr thermischer Energie nimmt die mittlere freie Weglänge der Elektronen durch zunehmende Gitterbewegungen ab, so dass eine Abnahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur festgestellt werden kann. Im Schmelzpunkt löst sich die Gitterstruktur auf und ein Teil der freien Elektronen bindet sich wieder an die Metallionen, so dass sich die Anzahlkonzentration der Ladungsträger reduziert und die der neutralen Metallatome erhöht. Dies macht sich in Form eines sprunghaften Abfalls der elektrischen Leitfähigkeit im Schmelzpunkt der Metalle bemerkbar.

3.2 Ionen- und Elektronenemission

Durch ihre hohe elektrische Leitfähigkeit und Oberflächenspannung verhalten sich Flüssigmetalle bei der ESZ anders als dielektrische Flüssigkeiten. Zur Abschätzung der resultierenden Tropfengröße und des Emissionsstroms wird bei dielektrischen Flüssigkeiten zwischen zwei Fällen unterschieden, dem mit niedriger ($\varepsilon_r \approx 1$) und dem mit hoher Dielektrizitätszahl ($\varepsilon_r >> 1$) /Fernandez de la Mora, 1995/. Dem gegenüber existieren (semi)empirische Modelle zur Abschätzung des Ionenstroms und der Kegel-Faden-Geometrie bei Flüssigmetallspitzen im Vakuum. Der physikalische Vorgang zur Ausbildung des Taylor-Kegels ist in beiden Fällen gleich, allerdings setzt bei Flüssigmetallen die Ionenemission vor der Partikelemission ein. Dies ist sowohl durch die extrem kleinen Spitzenradien, die zu einer sehr hohen lokalen Feldstärke an der Spitze führen, als auch durch die geringe Austrittsarbeit der Elektronen bzw. Ionen aus Metallen zu begründen. Eine Partikelproduktion kann somit nur unter Anwesenheit von Ionen- oder Elektronenemission stattfinden.

In gasförmiger Umgebung können zur Feldemission noch zusätzliche Ladungsträger durch Ionisierung des Gases erzeugt werden. Diese lokalen Entladungen, auch Korona genannt, entstehen in unmittelbarer Nähe der Kegelspitze. Die Produktionsrate ist stark von der Gaszusammensetzung, dem Gasdruck, der Gastemperatur und der Elektrodengeometrie abhängig und kann unter Umständen zu einer Funkenentladung führen, die zu einem völligen Zusammenbruch der Zerstäubung führt. Abbildung 3.1 zeigt die primären Ionisationsprozesse, die bei der Metallzerstäubung in Gasen auftreten können.

Neben der primären Ionisation können auch noch Sekundärionisationen auftreten, die durch Impaktion von Elektronen hoher Energie hervorgerufen werden. Die Partikelemission steht in ständiger Wechselwirkung mit den Ionisationsprozessen in der Näher der Spitze, kann aber auch durch die emittierten Ionen in der weiteren Partikelbewegung beeinflusst werden.

Anders als im Vakuum kann sich der Ladungszustand emittierter Partikel durch Anwesenheit von Ladungsträgern beider Polarität während der Emission drastisch ändern.

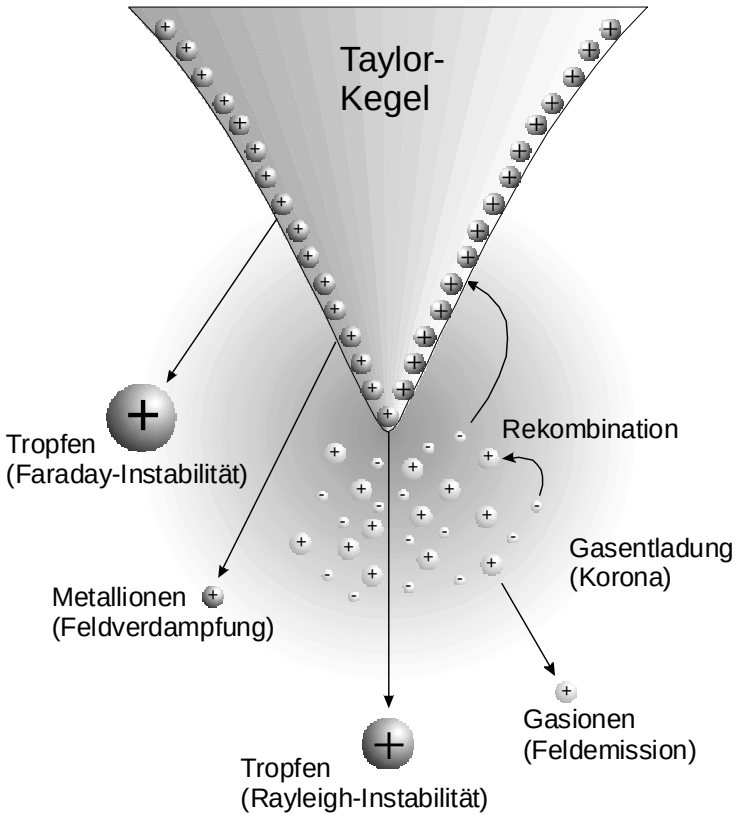


Abbildung 3.1 Primäre Ionisations- und Partikelemissionsprozesse bei der elektrostatischen Flüssigmetallzerstäubung

Gasentladungen dürften wohl der Grund sein, warum bis heute keine experimentellen Untersuchungen zur elektrostatischen Zerstäubung von Flüssigmetallen in Gasen existieren. Die hohe Oberflächenspannung der Flüssigmetalle erfordert sehr hohe elektrische Feldstärken zur Ausbildung des Taylor-Kegels und die gute elektrische Leitfähigkeit der Metalle sowie die extrem feinen Spitzenradien führen zu sehr hohen Feldstärken an der Spitze. Selbst bei Verwendung von Gasen hoher elektrischer Durchbruchfeldstärke ist eine Zerstäubung unter Normalbedingungen unmöglich. Ein Maß für die Ionisationswahrscheinlichkeit eines Gases ist das Verhältnis von der elektrischen Feldstärke E zum Gasdruck P. Bei Schwefelhexafluorid ist erst ab Werten von etwa E/P = 50 V/cm·mbar mit einer Ionisation zu rechnen.

Elektronen besitzen die Eigenschaft, durch Anlagerung an Atome und Moleküle negative Gasionen zu bilden. Die Elektronenanlagerung ist am ausgeprägtesten bei Elementen, die einen Mangel an Elektronen in ihrer äußeren Elektronenschale aufweisen. Daher sind auch Gase wie O_2, HF, SF_6 oder die Halogene Cl_2 und CCl_4 stark elektronegativ und somit

befähigt, in Gasentladungszonen freie Elektronen einzufangen. Schon die Anwesenheit geringer Mengen Gase hoher Elektronenaffinität kann die Durchbruchfeldstärke rapide erhöhen und die Anzahl freier Gasionen reduzieren oder sogar Gasentladungen vollständig unterdrücken.

Es gibt zwei wesentliche Voraussetzungen für die Existenz einer Korona. Erstens muss in der Nähe der Sprühelektrode eine ausreichende Ionisationsquelle bestehen und zweitens muss der Ionenstrom aus der aktiven Zone, d.h. aus dem Ionisationsgebiet, eine wirksame Raumladung in der passiven Zone der Entladung aufbauen. Diese wirksame Raumladungswolke begrenzt die Feldstärke im Ionisationsgebiet und verhindert eine Entladung in Form von Funkenstrecken. Die erste Forderung ist praktisch immer erfüllt, wenn nadelförmige Emitterelektroden mit feinen Spitzenradien verwendet werden. Die zweite Forderung ist bei der positiven Korona immer erfüllt. In diesem Fall sind die Ladungsträger des Stromes positive Ionen, die eine zu den Elektronen vergleichbare geringe Beweglichkeit besitzen. Durch die langsamere Driftgeschwindigkeit der positiven Gasionen steht genügend Zeit für den Aufbau einer effektiven Raumladungswolke zur Verfügung, welche die Korona stabilisiert. Bei der negativen Korona sind die Ladungsträger freie Elektronen. Die ca. 1000 mal höhere Beweglichkeit der Elektronen ist zum Aufbau einer wirksamen Raumladung in der passiven Zone zu hoch. Trotzdem ist bei vielen Gasen eine stabile oder zumindest pulsierende negative Korona zu beobachten, was auf eine Elektronenanlagerung an neutrale Moleküle zurückzuführen ist, deren Beweglichkeit deutlich geringer als die der freien Elektronen ist.

3.3 Partikelemission

Die bei Flüssigmetallionenquellen gewünschte Ionenproduktion ist für eine definierte Partikelproduktion von Nachteil, da die Raumladung der Ionen die Partikelemission massiv beeinflusst. So haben Vladimirov et al. /Vladimirov et al., 1992/ bereits in Vakuumexperimenten gezeigt, dass im Vakuum die Ionenproduktion vor der Partikelproduktion einsetzt. Vladimirov konnte zeigen, dass zwei Partikelemissionsprozesse auftreten, die unterschiedliche Partikelgrößen hervorrufen: eine Fraktion aus ultrafeinen Partikeln, die von der Kegelspitze emittiert wird und eine Fraktion aus mikronen Partikeln, die vom Kegelmantel aus emittiert werden. Abbildung 3.2 verdeutlicht die Unterschiede bei der ESZ von dielektrischen und metallischen Flüssigkeiten.

Die Tropfenemission von der Kegelspitze tritt in beiden Fällen auf und ist auf den bereits in Kapitel 2.2 beschriebenen Rayleigh-Zerfall zurückzuführen. Demnach werden diese Tropfen auch als Rayleigh-Tropfen bezeichnet. Bei dielektrischen Flüssigkeiten ist die treibende Kraft, die zur Bildung des Fadens führt, die hohe Grenzflächenströmung aufgrund der tangentialen Feldstärke auf der Kegeloberfläche. Flüssigmetalle sind gute elektrische Leiter

und ihre Oberfläche kann damit annähernd als Äquipotentialfläche angesehen werden, so dass keine tangentialen Feldstärken auftreten.

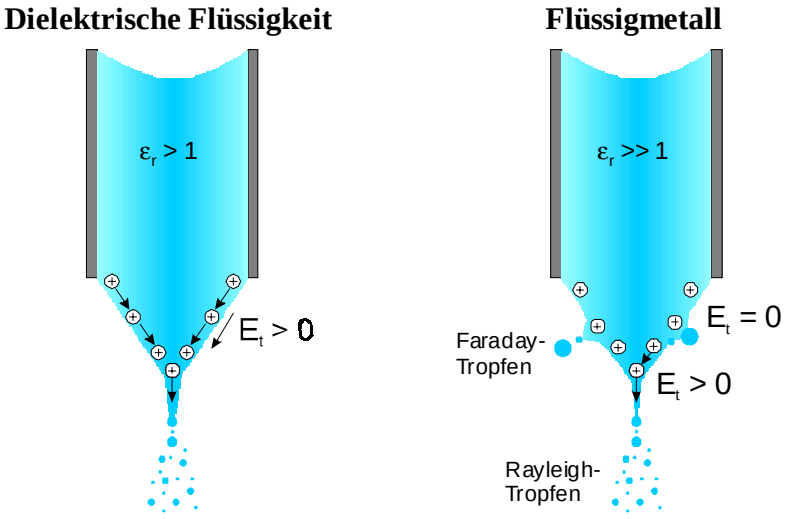


Abbildung 3.2 Partikelemissionsprozesse bei der elektrostatischen Zerstäubung von dielektrischen und metallischen Flüssigkeiten /Vladimirov, 1992/

Dennoch kann der Taylor-Kegel-Modus für Flüssigmetalle im Vakuum beobachtet werden. Allerdings treten ausreichende Strömungen nur in unmittelbarer Nähe der Spitze auf /Shtern und Barrero, 1994/, so dass die Kegelgeometrie auch bei höheren Emissionsströmen weitgehend erhalten bleibt und der Fadendurchmesser um Größenordnungen unter denen der dielektrischen Flüssigkeiten liegt.

Bei der Tropfenemission vom Kegelmantel handelt es sich vermutlich um Faraday-Instabilitäten. Hierfür verantwortlich sind Kapillarwellen, die sich durch die Impulse bei der Tropfenablösung von der Spitze entlang der Kegeloberfläche fortpflanzen. Dieser Emissionsprozess konnte bisher nur bei sehr hohen Emissionsströmen beobachtet werden und ist chaotischer Natur, was zu einer relativ breiten Partikelgrößenverteilung führt /Mahoney, 1988/. Auch die Emissionsfrequenzen konnten in experimentellen Untersuchungen abgeschätzt werden, wobei die Daten zum Teil erhebliche Differenzen aufwiesen /Vladimirov, 1992; Yu, 1995/.

3.4 Anforderungen und physikalische Grenzen

Um Gasentladungen zu minimieren, ist eine Betrachtung der Durchbruchfeldstärke der verwendbaren Gase bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen notwendig. Ein analytischer Zusammenhang zwischen Durchbruchfeldstärke und Druck oder Temperatur existiert nur für eng begrenzte Bereiche. Das Paschen-Gesetz beschreibt den Zusammenhang

zwischen der Durchbruchfeldstärke und dem Gasdruck für ein homogenes elektrisches Feld /Umrath, 1997/. Abbildung 3.3 zeigt den Verlauf für trockene Luft bei Normalbedingung.

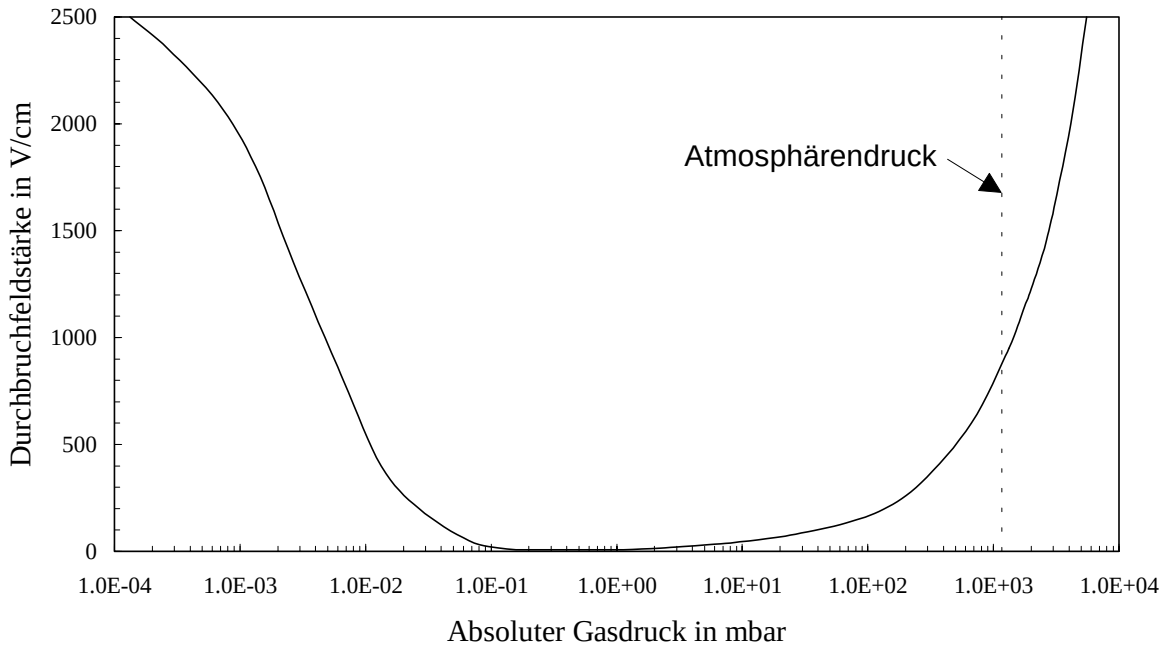


Abbildung 3.3 Durchbruchfeldstärke für Luft bei 300 K in Abhängigkeit des Luftdrucks /Umrath, 1997/

Die Abbildung macht deutlich, dass zur Erhöhung der Durchbruchfeldstärke der Gasdruck sowohl erhöht als auch verringert werden kann. Für die ESZ in gasförmiger Umgebung ist es notwendig, den Gasdruck soweit zu erhöhen, dass eine Zerstäubung von Flüssigmetallen möglich wird. Ein funktionaler Zusammenhang zwischen Durchbruchfeldstärke und Gasdruck konnte für SF_6 und CO_2 nicht ermittelt werden, jedoch besitzt SF_6 gegenüber Luft eine 3.5-fach und CO_2 eine 1.5-fach höhere Durchbruchfeldstärke bei Normalbedingung. Die Druckabhängigkeit aus Abbildung 3.3 dürfte jedoch qualitativ auf diese Gase übertragbar sein.

Zu beachten ist auch, dass nur solche Gase verwendet werden, die nicht mit der Metallschmelze reagieren, so dass ein ungestörter Zerstäubungsprozess gewährleistet wird. Dies ist umso wichtiger, je höher die Betriebstemperatur des Emitters ist. Durch die Wärmezufuhr und die hohe elektrische Feldstärke an der Spitze könnte das Gas unter Bildung reaktiver Komponenten zersetzt werden und die Oberfläche der Metallschmelze beeinflussen. Auch Restanteile von Sauerstoff können durch Wärmezufuhr und erhöhtem Druck zu einer schnelleren Oxidation der Metallschmelze führen.

Die maßgebende physikalische Größe, welche die Verwendbarkeit der Flüssigkeiten bestimmt, ist die Oberflächenspannung. Sie bestimmt die erforderliche elektrische Feldstärke,

die für die Partikelerzeugung notwendig ist und wird für den hier betrachteten Temperatur- und Druckbereich als konstant angenommen. Als maximale Betriebstemperatur wird der jeweilige Schmelzpunkt der Metalle herangezogen. Eine weitere Temperaturerhöhung sollte vermieden werden, da die Wahrscheinlichkeit der Partikelbildung durch Kondensation aus übersättigtem Metalldampf steigt.

4 Aufbau des Flüssigmetallzerstäubers

Die Konstruktion des elektrostatischen Flüssigmetallzerstäubers unterlag bestimmten Anforderungen, die für eine erfolgreiche und technisch störungsfreie Zerstäubung von Flüssigmetallen alle erfüllt sein müssen. Unbedingt gewährleistet werden sollte eine

- hohe Druckfestigkeit für den Betrieb mit Gasdrücken bis mindestens 10 bar,
- ausreichende elektrische Isolierungen für die notwendigen hohen Zerstäuberfeldstärken,
- ausreichende thermische Isolierungen für Zerstäubertemperaturen bis zu 400°C.

Hinzu kommen noch spezielle Anforderungen an das Zerstäubersystem, die eine flexiblere Durchführung der Experimente erlaubt. Dazu wurde ein Positioniersystem entwickelt, mit dem der Abstand zwischen Emitter und Kollektor von außen steuerbar ist und das ebenfalls einen Wechsel der Träger für die Partikelprobenahmen erlaubt, ohne die Druckkammer zu öffnen. Die notwendigen Randbedingungen hierfür waren

- Der Abstand zwischen Emitter- und Kollektor-, bzw. Extraktorelektrode soll in einem Bereich von 0 bis 50 mm variierbar sein.
- Die Konstruktion des Positioniersystems soll so beschaffen sein, dass keine Feldstörungen an der Emitterspitze hervorgerufen werden.
- Die Extraktorelektrode soll gegen ein automatisches Partikelprobenahmesystem austauschbar sein.
- Die Emitterheizung liegt auf Hochspannungspotential und darf ebenfalls keine Feldstörungen an der Emitterspitze hervorrufen.
- Die Emitterheizung soll möglichst lokal auf die Emitterspitze mit der Quellsubstanz wirken, damit andere Komponenten nicht zu stark erwärmt werden.

4.1 Druckkammer

Der Betrieb der Druckkammer muss den Sicherheitsrichtlinien, die durch die Druckkammerverordnung vorgegeben werden, genügen, um ein Bersten der Kammer oder angebauter Komponenten bei hohen Drücken zu verhindern. In diesem Fall wurde die sicherheitstechnische Grenze für das maximale Druck-Volumen-Produkt von 200 l·bar nicht überschritten, so dass die Druckkammer zwar nicht abnahmepflichtig ist, aber bestimmten konstruktiven Richtlinien unterliegt. Diese beinhalten z.B. die Materialauswahl, Wandstärken, Dichtungen oder Anbauteile. Abbildung 4.1 zeigt ein Foto der betriebsfertigen Druckkammer.

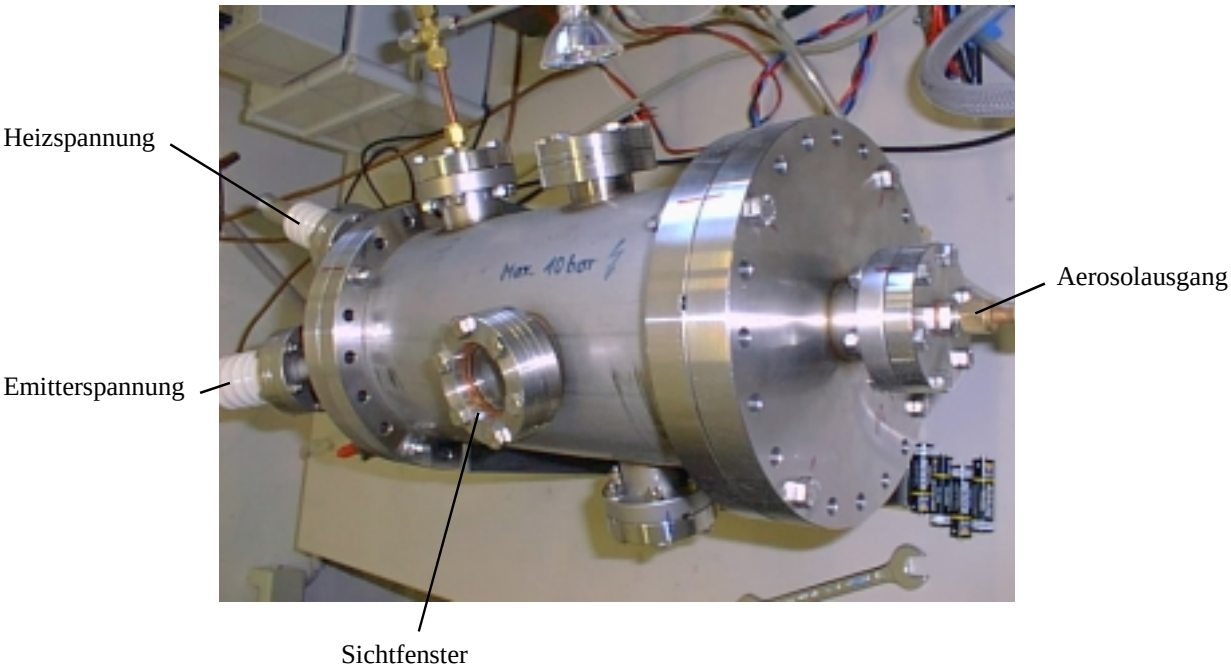


Abbildung 4.1 Druckkammer mit Anbauflanschen für Spannungsversorgung, Sichtfenster und Aerosolentnahme

Um den Zerstäuber sowohl im Über- als auch im Unterdruck betreiben zu können, wurden überwiegend Standardbauteile, wie CF-Flansche, aus der Vakuumtechnik verwendet. Die Druckkammer besteht aus einem Hohlzylinder mit einem Durchmesser von 160 mm und einer Länge von 325 mm. Dies entspricht einem Kammervolumen von etwa 7 l. Damit beträgt nach der Druckkammerverordnung der zulässige Maximaldruck 28 bar. Anbauteile, die dem hohen Druck ausgesetzt sind, wurden so ausgewählt, dass die maximale Druckgrenze möglichst erhalten bleibt. Die Verwendung keramischer Isolatoren für die Hochspannungszufuhr von bis zu 30 kV limitierte jedoch durch die garantierten Herstellerangaben den verwendbaren Druckbereich auf 10 bar. Um den Zerstäuber auch zur Aerosolerzeugung einzusetzen, können die produzierten Partikel aus der Druckkammer über eine Düse entnommen werden. Die Düse ist so ausgelegt, dass eine Druckminderung auf Normalatmosphäre erreicht wird und das Aerosol möglichst verlustfrei zu den weiteren Analysegeräten transportiert werden kann.

4.2 Zerstäubersystem

Das gesamte Zerstäubersystem ist nach Abbildung 4.2 in drei Ebenen aufgeteilt
- der Emitterelektrode mit dem Heizelement,
- der Extraktorelektrode (Lochelektrode, Saugelektrode) und
- der Kollektorelektrode, die auch zur Probenahme der Partikel eingesetzt werden kann.

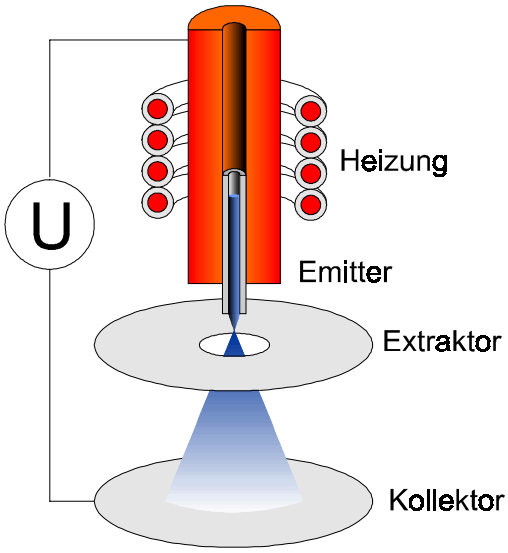


Abbildung 4.2 Schematische Darstellung des Zerstäubersystems

Das Dreielektrodensystem bietet den Vorteil, dass durch den Einsatz der Extraktorelektrode die notwendige Zerstäuberfeldstärke mit einer geringeren Spannung erreicht werden kann. Durch die zentrale Bohrung in der Extraktorelektrode können die emittierten Partikel eine längere Strecke bis zur Deposition auf der Kollektorelektrode zurücklegen. Damit kann in den Experimenten der Einfluss der Raumladung auf die Aufweitung der Sprühwolke und die Erstarrungszeitpunkte der Partikel besser untersucht werden.

Die Emitterelektrode kann in zwei Ausführungen betrieben werden: als Nadel und als Kapillare (Abbildung 4.3). Im Bereich der Ionenerzeugung wird vorzugsweise der Nadelemitter eingesetzt, der mit der Quellsubstanz benetzt ist. Die Kapillare wird überwiegend zur Zerstäubung dielektrischer Flüssigkeiten eingesetzt, damit die höheren Durchflussraten über einen längeren Zeitraum aufrecht erhalten werden können. Ihr Einsatz im Bereich der Flüssigmetallzerstäubung wurde bisher nur vereinzelt verwendet /Yu, 1995/.

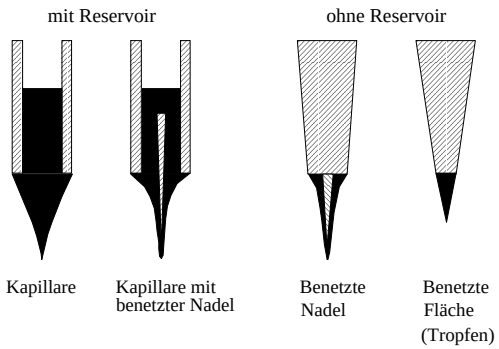
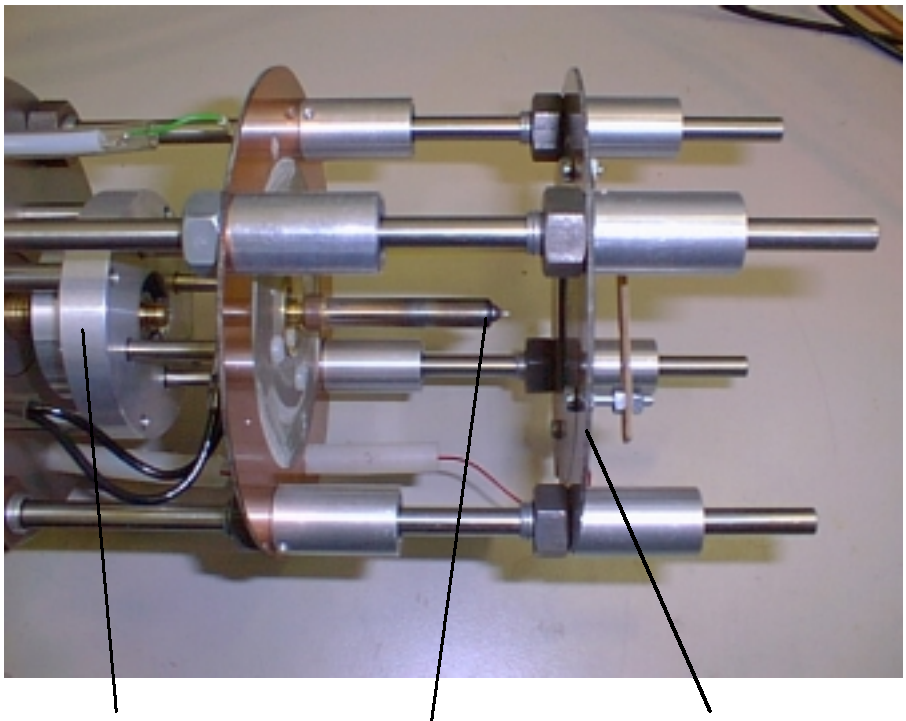


Abbildung 4.3 Verwendete Emittertypen: Kapillare (links) und Nadel (rechts)

Für den Nadelbetrieb ist die Wahl der Quellsubstanz und des Drahtmaterials von entscheidender Bedeutung. Eine schlechte Benetzbarkeit bedeutet, dass bei Anlegen der elektrischen Spannung die komplette Zerstäubersubstanz von der Nadel gleitet. In Voruntersuchungen wurden unterschiedliche Materialpaarungen ermittelt, die für den Einsatz in Frage kommen. Gute Trägermaterialien sind Gold, Silber und Wolfram. Eine gute Benetzbarkeiten wurde mit Wolframdraht erzielt, der durch anodisches Ätzen angespitzt und anschließend mit Gold bedampft wurde. Für den Kapillarbetrieb sind Stahlkapillaren aus der Medizintechnik weniger geeignet, da sie eine schlechte Benetzung mit den verwendeten Quellsubstanzen aufwiesen und häufig zu Gasentladungen am Kapillarrand neigten. Bessere Ergebnisse konnten mit Glaskapillaren erzielt werden, in die ein dünner Metalldraht für die Spannungskontaktierung implementiert wurde.

Als Heizquelle wurde eine kommerzielle Lötkolben-Heizpatrone eingesetzt. Die Heizleistung von 24 W ist ausreichend, um die Quellsubstanzen auf bis über 400 °C zu erwärmen und somit zur Schmelze zu bringen. Die Patrone besteht aus einer mehrlagigen Spule, die in einer keramischen Masse vergossen ist und keinen galvanischen Kontakt zur beheizten Aufnahme der Lötspitze hat. Das hat den Vorteil, dass die Heizung potentialfrei betrieben werden kann und die Emitterelektrode nur geringfügig von der Heizung beeinflusst wird. Die erforderliche Heizspannung von 12 V wird über einen Trenntransformator bereitgestellt, der eine potentialfreie Ausgangsspannung liefert, an die die Heizung angeschlossen wird. Bei Einschalten der Emitter-Hochspannung wird das Bezugspotential der Transformator-Ausgangsspannung mit auf das eingestellte Hochspannungspotential angehoben, wobei die Heizspannung von 12 V erhalten bleibt.

Die Elektroden können auf Führungsstangen in axialer Richtung verstellt werden (Abbildung 4.4). Die Position des Emitters ist dabei über einen Schrittmotor von außen elektrisch steuerbar. Zur Entnahme der emittierten Partikel können über einen weiteren Schrittmotor mehrere Probenträger über eine Bohrung in die Ebene der Kollektorelektrode gefahren werden. Damit können während des Zerstäuberbetriebes Partikelproben zu bestimmten Prozessbedingungen entnommen werden, ohne den Zerstäubungsprozess großartig zu unterbrechen.



Schrittmotor-Stellsystem

Heizbare Emitterelektrode

Extraktorelektrode

Abbildung 4.4 Zerstäubersystem mit Schrittmotorantrieb (links), Emitterelektrode (Mitte) und Extraktorelektrode (rechts)

Die Kollektorelektrode dient zur Deposition der Partikel und kann gleichzeitig als Sensor für die emittierten Ladungsträger verwendet werden. Über einen Schrittmotor kann die Kollektorelektrode während des Betriebes gewechselt werden, um bei Variation der Prozessparameter die Auswirkung auf die emittierte Partikelphase zu untersuchen. Als Probenträger dienen hier Aluminiumteller für die Rasterelektronenmikroskopie, in die auch über eine Bohrung kleinere Probenträger für die Transmissionselektronenmikroskopie aufgenommen werden können. Abbildung 4.5 zeigt einen Längsschnitt der Druckkammer mit dem integrierten Zerstäubersystem.

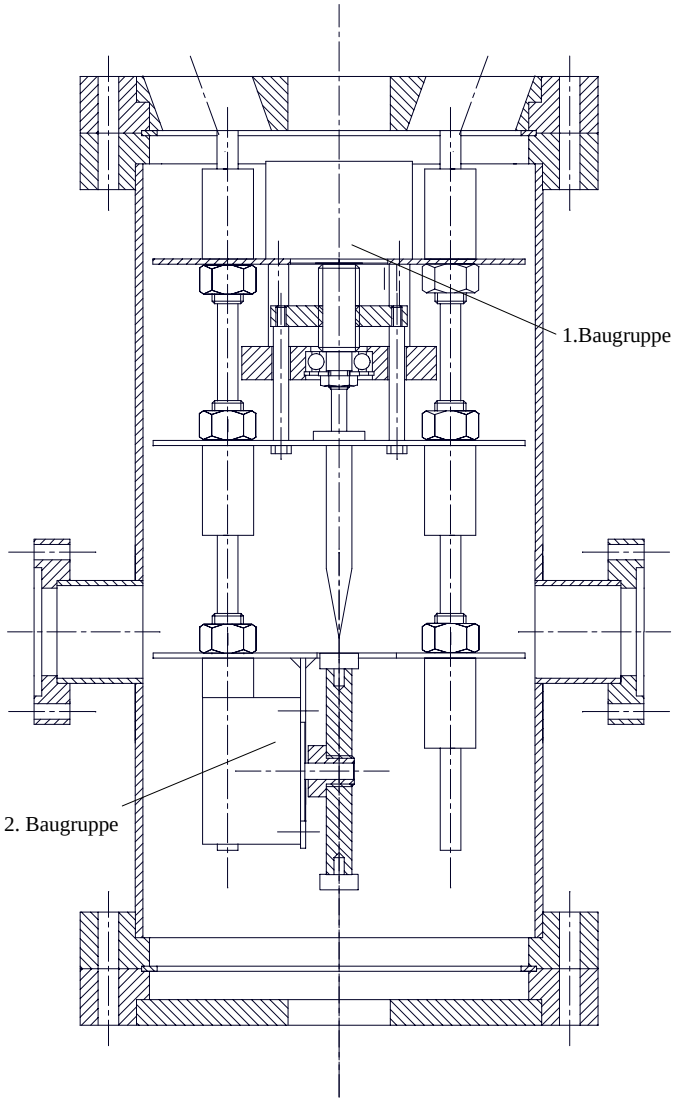


Abbildung 4.5 Längsschnitt der Druckkammer mit integriertem Zerstäubersystem (ohne Extraktorelektrode): Emitter mit Heizung und Schrittmotorpositionierung (Baugruppe 1), Kollektor mit Schrittmotor-Probenahmesystem (Baugruppe 2)

5 Versuchsaufbau und Analysegeräte

Der entwickelte Flüssigmetallzerstäuber kann sowohl als Partikelgenerator für die unmittelbare Deposition der Partikel auf der Kollektorelektrode eingesetzt werden oder auch als Aerosolgenerator mit der Möglichkeit einer weiteren Nachbehandlung und Charakterisierung der Partikel im gasgetragenen Zustand. Zur Bestimmung der Größenverteilung der Aerosolpartikel wird neben einem aerodynamischen Flugzeitmassenspektrometer (Aerodynamic Aerosizer mach 2, von Palas) ein elektrostatischer Beweglichkeitsklassierer (DMA = differentieller Mobilitätsanalysator, Eigenbau) eingesetzt. Beide Geräte sind online-fähig und können simultan eingesetzt werden. Sie ermöglichen den direkten Vergleich zwischen dem aerodynamischen und dem Mobilitätsdurchmesser der Partikel, sofern der Ladungszustand der Partikel bekannt ist. Umgekehrt kann aber auch durch Kenntnis der elektrischen Mobilität und Größe der Partikel auf den Ladungszustand geschlossen werden. Als weitere Kontrollmöglichkeit können die Partikel in einem elektrostatischen Abscheider deponiert und anschließend mittels elektronenmikroskopischer Verfahren auf ihre Größe und Materialeigenschaften untersucht werden. Abbildung 5.1 zeigt den experimentellen Aufbau mit dem Generator und den Analysegeräten.

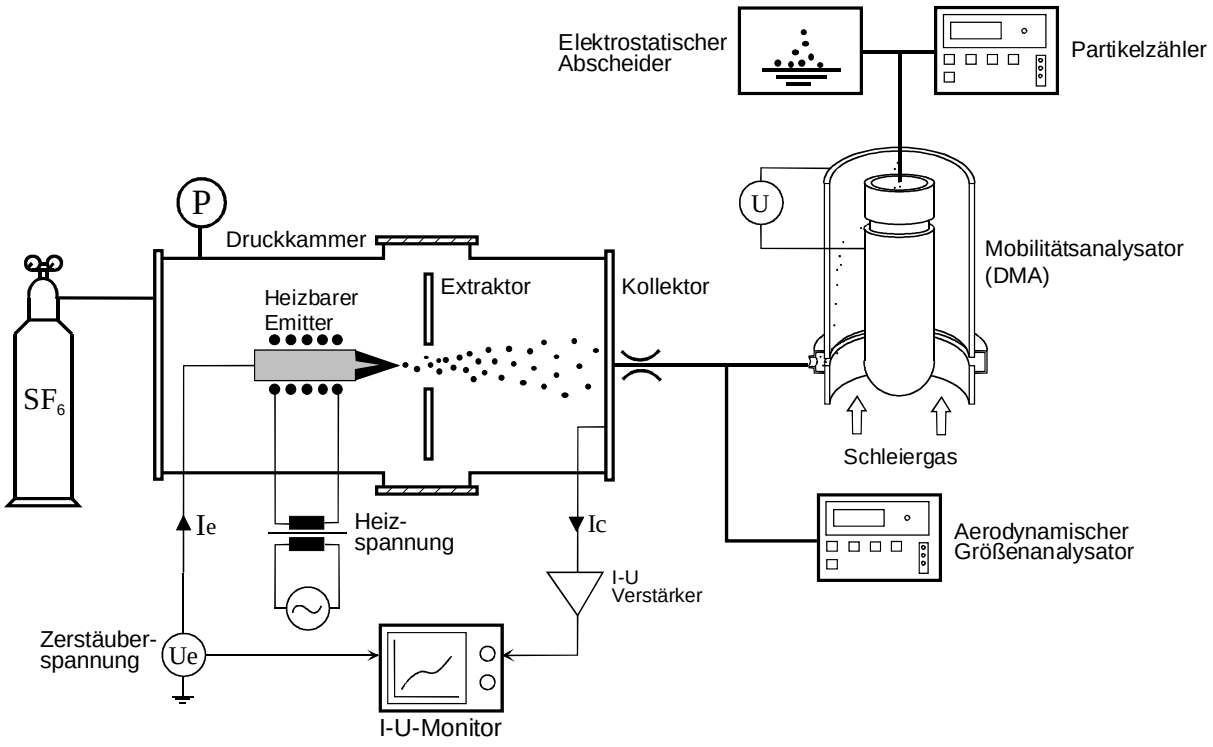


Abbildung 5.1 Experimenteller Aufbau zur Erzeugung und Charakterisierung der Metallpartikel

Als Prozessgas wurde vorzugsweise Schwefelhexafluorid eingesetzt, mit dem die effektivste Reduktion von Ionen, die durch Gasentladungen erzeugt wurden, möglich war. Um möglichst reine Gasatmosphären zu gewährleisten wird die Druckkammer vor dem Betrieb evakuiert und anschließend mit dem Prozessgas gefüllt. Der Aerosol-Volumenstrom, der der Druckkammer über die Düse entnommen werden kann, richtet sich hauptsächlich nach dem Betriebsdruck und der Dichte des verwendeten Prozessgases. Die Prozesskontrolle erfolgt über Messung der elektrischen Ströme an der Emitter- und der Kollektorelektrode. Es liefern sowohl der Effektivwert als auch die zeitaufgelöste Strommessung wichtige Informationen über den Zerstäubungsmodus. Die gasgetragenen und abgeschiedenen Partikel können über verschiedene Messverfahren analysiert werden, die im folgenden näher erklärt sind.

Strom-Messverstärker

Die elektrostatische Zerstäubung kann vereinfacht als geschlossener Stromkreislauf angesehen werden, bei dem das Elektrodensystem als Impedanz aus der Parallelschaltung von einem Kondensator und einem Widerstand betrachtet wird. Ohne Ladungsemission ist der Widerstand unendlich groß. Tritt Ionisation oder Partikelemission ein, so fließt durch den Ladungstransport vom Emitter zum Kollektor ein elektrischer Strom, der abhängig vom Ladungszustand und der Anzahlkonzentration der Ladungsträger ist. Dieser Strom kann über einen empfindlichen Elektrometerverstärker in eine proportionale Spannung umgewandelt werden nach

$$U_a = -RI_e, \qquad 5.1$$

wobei I_e der gemessene Eingangsstrom, U_a die Ausgangsspannung und R der Rückkoppelwiderstand, der den Verstärkungsfaktor bestimmt, ist. Die Bandbreite f_g des Verstärkers richtet sich nach den verwendeten Bauteilen und dem Verstärkungsfaktor und ist begrenzt auf

$$f_g = \frac{const}{R}. \qquad 5.2$$

Die Konstante ist abhängig vom verwendeten Operationsverstärker. Dabei ist die nutzbare Bandbreite abhängig vom eingestellten Verstärkungsfaktor. Für hoch zeitaufgelöste Messungen kann ein hoher Verstärkungsfaktor somit nicht voll ausgenutzt werden.

Spektrumanalysator

Als Spektrumanalysator wurde ein PC mit einer Messkarte (AT-MIO-16X, National Instruments) und entsprechender Messsoftware (LabVIEW® 4.0, National Instruments) eingesetzt. Die Abtastfrequenz betrug 2 MHz, so dass nach dem Nyquist-Kriterium noch Spektralanteile bis 1 MHz detektiert werden können. Für zeitaufgelöste Strommessungen sollte der verwendete Strom-Messverstärker eine hohe Bandbreite aufweisen, um auch die

Spektralanteile hoher Frequenzen zu detektieren. Der induzierte Strompuls eines geladenen Partikels kann vereinfacht als Dirac-Impuls dargestellt werden. Steigt die Anzahl impaktierender Partikel auf dem Kollektor, so erhält man eine Impulsfolge, die sich mit zunehmender Impulsdichte einem Gleichstrom nähert. Abbildung 5.2 verdeutlicht den Vorgang anhand unterschiedlicher Impulsfolgen mit den korrespondierenden Frequenzspektren.

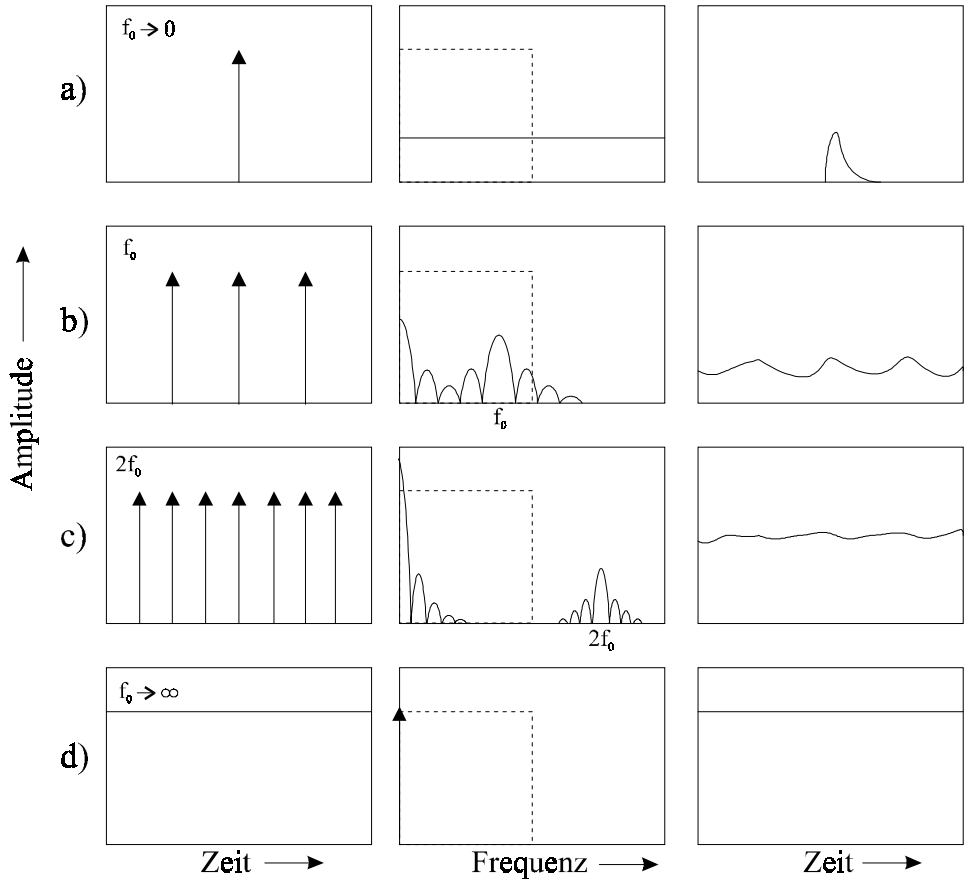


Abbildung 5.2 Mögliche Impulsfolgen im Zeitbereich (links) und als Fouriertransformierte im Frequenzbereich (Mitte). Die Übertragungsfunktion des Verstärkers ist gestrichelt dargestellt (Mitte). Das Ausgangssignal (rechts) resultiert aus der Multiplikation des Eingangssignals mit der Übertragungsfunktion im Frequenzbereich und anschließender Rücktransformation in den Zeitbereich.

Durch die Tiefpasswirkung des Verstärkers werden einzelne Stromimpulse stark verzerrt (a) oder gehen ineinander über (b). Mit steigender Frequenz der Impulse nimmt der Gleichanteil zu und die höher harmonischen Anteile verschieben sich bis über die Grenzfrequenz des Verstärkers. Da auch deren Amplitude abnimmt, steigt der Effektivwert des Ausgangssignals (c). Im Grenzfall $f_0 \rightarrow \infty$ geht die Impulsfolge in ein Gleichsignal über, das der Verstärker ohne Verluste und Verzerrungen detektieren kann (d). Das reale Messsignal besitzt allerdings

eine endliche Impulsbreite sowie eine variable Amplitude und Frequenz. Jedoch steigt mit zunehmender Emissionsfrequenz der Gleichanteil im Frequenzspektrum und die Amplituden der höher Harmonischen verringern sich. Dies macht sich auch in Form eines höheren Effektivwertes bemerkbar, so dass durch einfache Messungen mit einem Multimeter auch Informationen über den aktuellen Produktionsprozess gewonnen werden können.

Aerodynamischer Größenanalysator

Der aerodynamische Größenanalysator (Palas, Aerodynamic Aerosizer mach 2) analysiert die Partikel aus dem Aerosol nach ihrer Flugzeit. Dazu wird das Aerosol in einer Düse bis auf Schallgeschwindigkeit beschleunigt und die gasgetragenen Partikel über Streulichtsignale in zwei Lichtschranken detektiert. Große Partikel mit einer großen Massenträgheit werden dabei langsamer beschleunigt als kleine Partikel. Dementsprechend haben große Partikel in einer definierten Beschleunigungsstrecke größere Flugzeiten als kleine Partikel. Die Flugzeit wird dann über einen mathematischen Algorithmus, der auch Koinzidenzfehler bei hohen Anzahlkonzentrationen berücksichtigt, über die spezifische Dichte der Partikel in entsprechende aerodynamische Durchmesser zugeordnet. Für sphärische Partikel stimmt der aerodynamische Durchmesser mit dem realen Durchmesser überein. Besitzen die Partikel komplexere Geometrien, so beschreibt der aerodynamische Durchmesser den äquivalenten Durchmesser, den ein sphärisches Partikel derselben Masse aufweisen würde. Die untere Detektionsgrenze des Messgerätes liegt bei Partikeldurchmessern von etwa 200 nm.

Differentieller Mobilitätsanalysator (DMA)

Der Mobilitätsdurchmesser, der mit dem DMA /Knutson und Whitby, 1975/ gemessen wird, beschreibt den äquivalenten Durchmesser, den ein sphärisches Partikel mit der selben Mobilität aufweisen würde. Abbildung 5.3 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen DMA. Der DMA ist eine Anordnung von zylindrischen koaxialen Elektroden, an dessen Außenwand das Aerosol in einer Ringströmung entlanggeführt wird. Das Aerosol ist dabei über partikelfreies Gas von der Innenelektrode getrennt. Wird nun eine elektrische Spannung an die Elektroden gelegt, so driften die geladenen Partikel je nach ihrem Ladungszustand und ihrer Größe im elektrischen Feld zur Innenelektrode bzw. Außenelektrode. Nur die Partikel, die zur Innenelektrode driften und eine bestimmte elektrische Mobilität besitzen, können einen schmalen Ringspalt in der Innenelektrode passieren und dem DMA entnommen werden. Alle anderen Partikel werden an den Elektrodenoberflächen oder im Abluftfilter abgeschieden. Für jede angelegte Spannung U kann eine mittlere elektrische Mobilität Z_p nach

$$U = \frac{\ln(Ra / Ri)}{2\pi L Z_p} Q_{sh} \qquad 5.3$$

zugeordnet werden. R_a und R_i sind der Außen- und Innenradius der Zylinderelektroden, L die Elektrodenlänge und Q_{sh} der Volumenstrom des Gases, der durch die Elektroden geleitet wird.

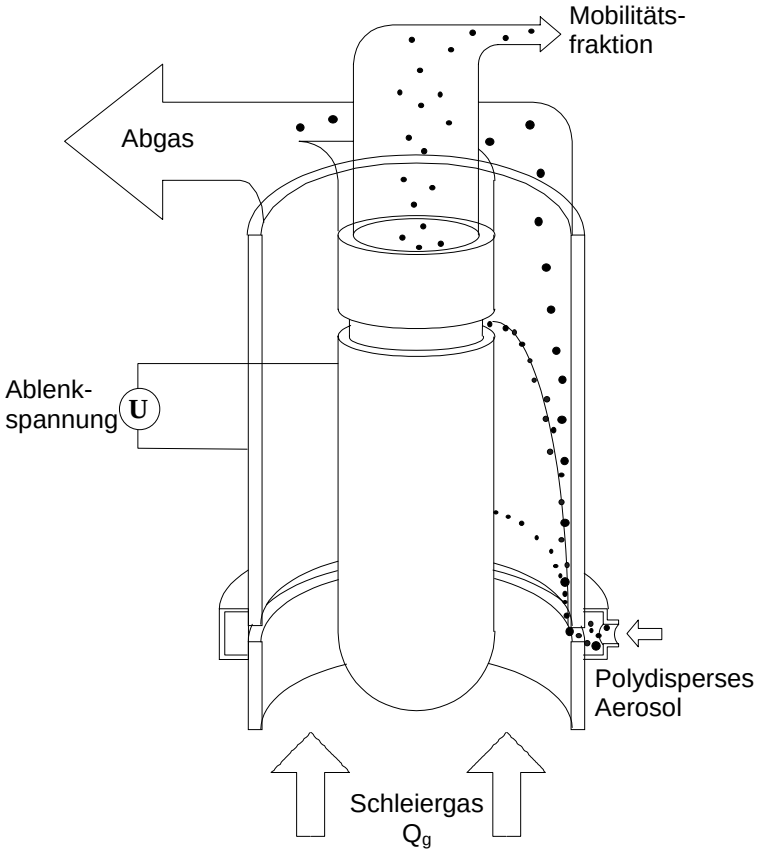


Abbildung 5.3 Schematischer Aufbau eines differentiellen Mobilitätsanalysators (DMA) zur Bestimmung der elektrischen Partikelmobilität

Die elektrische Partikelmobilität ist definiert als

$$Z_p = nqB_p(d_p), \qquad 5.4$$

wobei n ist die Ladungszahl und B_p die mechanische Mobilität der Partikel ist. Die mechanische Mobilität der Partikel ist eine eindeutige Funktion von deren Größe. Die Übertragungsfunktion ist für kleine Partikel mit $d_p << 1$ µm in guter Näherung unabhängig von der Partikelmasse. Für Partikel sehr hoher Masse $m_p >> 10^{-15}$ g muss ein zusätzlicher Korrekturfaktor eingeführt werden, der die Gravitation und die Trägheit der Partikel mit berücksichtigt.

Elektronenmikroskopie

Zur Bestimmung der Partikelgröße und -morphologie wurde sowohl das institutseigene Rasterelektronenmikroskop (REM, Hitachi S 520 Scanning Electron Microsocope) als auch das Transmissionselektronenmikroskop (TEM, Philips CM 1200) des Fachgebietes für Tieftemperaturphysik im Fachbereich Physik der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg eingesetzt. Das REM diente in erster Linie zur Bestimmung der Partikelgröße und der Partikelmorphologie sowie der Analyse der eingefrorenen Flüssigmetall-Emitterspitzen. Die Detektionsgrenze des verwendeten REM lag, abhängig von Partikel- und Probenträgermaterial, im Bereich von 300 bis 700 nm. Für automatische Analysen sollten die Partikel allerdings Größen von über 700 nm aufweisen. Das REM kann auch für Bildanalysen mittels Rückstreuelektronen eingesetzt werden. Materialien mit niedriger Kernladungszahl lassen die Elektronen des Elektronenstrahls tief eindringen und absorbieren damit einen Großteil der Energie, während Materialien mit hoher Kernladungszahl die Elektronen bereits an der obersten Schicht reflektieren. Durch die Detektion der reflektierten Elektronen erhält man somit materialspezifische Energiespektren, die zu kontrastreichen Bildern führen. Das Verfahren eignet sich somit gut für die Hervorhebung einzelner elementarer Metalldomänen der verwendeten Legierungen.

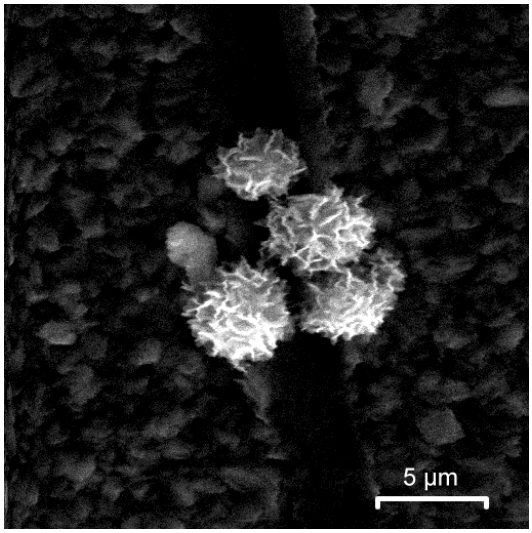
Das TEM erlaubte neben der Größen- und Morphologieanalyse auch die Untersuchung der Gitterstruktur über die Elektronenbeugung sowie die Analyse der atomaren Zusammensetzung mit Hilfe der Röntgenspektroskopie (EDX = Energiedispersive Röntgenspektroskopie). Durch Beschuss der Proben mit hochenergetischen Elektronen werden neben der typischen Bremsstrahlung auch Strahlungen in diskreten Energiespektren emittiert, die materialspezifisch und der Bremsstrahlung überlagert sind. Nicht nachweisbar mit diesem Verfahren sind allerdings Elemente mit niedriger Ordnungszahl, wie z.B. Sauerstoff, so dass z.B. keine Aussage über die Oxidation von Metallen gemacht werden konnte.

6 Untersuchungen zur Produktion fester metallischer Partikel

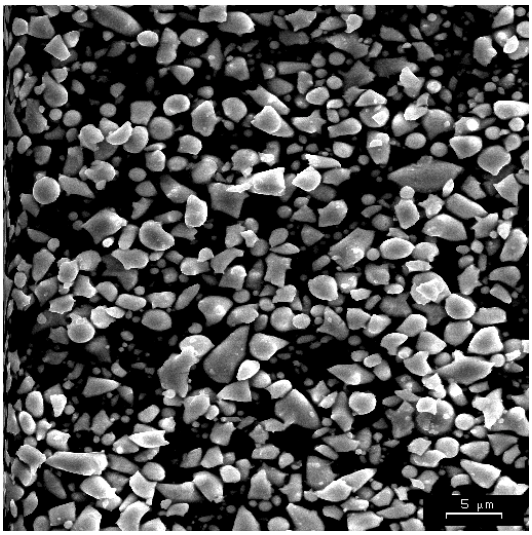
Die experimentellen Untersuchungen sollen Aufschluss über die Größe, Morphologie, Kristallstruktur und den Ladungszustand der erzeugten Metallpartikel geben. Daneben spielt das physikalische Verständnis des Zerstäubungsprozesses für die Optimierung der Partikelproduktion eine große Rolle. Dies wird durch den Einsatz von Prozessmonitoren realisiert. In den Experimenten wurden Indium, Gallium und die eutektischen Legierungen Woodsches Metall ($Bi_{44.5}Pb_{35.5}Sn_{10}Cd_{10}$) und Lötzinn ($Sn_{60}Pb_{40}$) in Überdruckatmosphären von Schwefelhexafluorid (99.9% Reinheit) und Kohlendioxid (99.99% Reinheit) eingesetzt. Insbesondere wurde die Verwendbarkeit von Lötzinn zur Produktion submikroner Partikel untersucht, da hier ein großer Bedarf im Bereich der elektrischen Verbindungstechnik besteht.

6.1 Morphologie

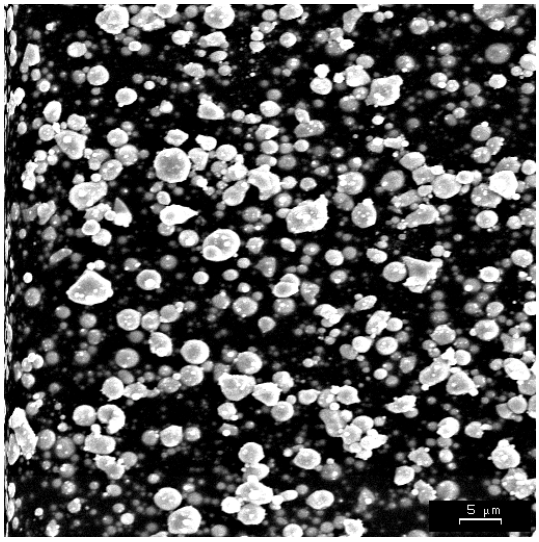
Eine direkte Aussage über das Größenspektrum und die Morphologie der emittierten Partikel lieferte die unmittelbare Deposition der Partikel auf der Kollektorelektrode mit anschließender Analyse durch die Elektronenmikroskopie. Hierzu wurde die Druckkammer mit SF_6 bei einem Arbeitsdruck von 10 bar gefüllt und die Metalle bis knapp über ihren Schmelzpunkt erwärmt. Anschließend wurde die Zerstäuberspannung langsam bis auf 20 kV erhöht, um eine ruckartige Ablösung großer Mengen der Metallschmelze zu verhindern. Die Probenahmezeit lag zwischen einer halben Stunde und drei Stunden, abhängig vom eingesetzten Emittertyp. Voruntersuchungen zeigten, dass die erzeugten Partikel in ihrer Größe und Morphologie unabhängig vom Emittertyp waren. Ein wesentlicher Unterschied lag in der zeitlichen Stabilität der Zerstäubung. Hier zeigte der Kapillaremitter gegenüber dem Nadelemitter eine deutlich höhere Emissionszeit bei einem gleichzeitig stabileren Emissionsstrom. Soweit nicht anders erwähnt, beziehen sich die folgenden Versuchsergebnisse auf den Betrieb mit dem Kapillaremitter. Abbildung 6.1 a-d zeigt Aufnahmen von Proben, die während einer einstündigen Zerstäubung abgeschieden wurden.



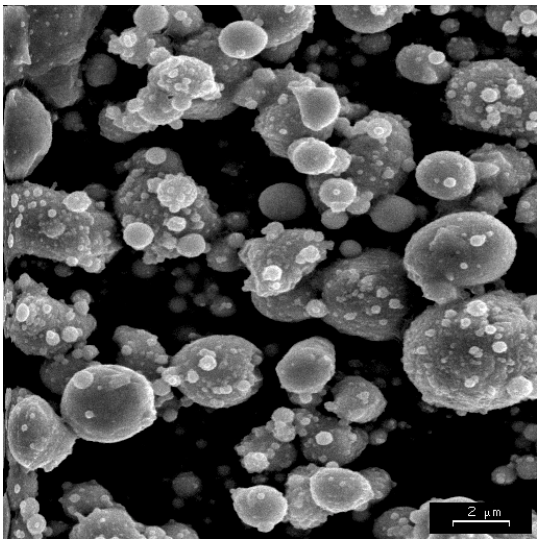
a) Ga



b) In



c) Lötzinn



d) Woodsches Metall

Abbildung 6.1 REM-Aufnahmen von Partikelproben, die mit einem Kapillaremitter bei 20 kV erzeugt wurden

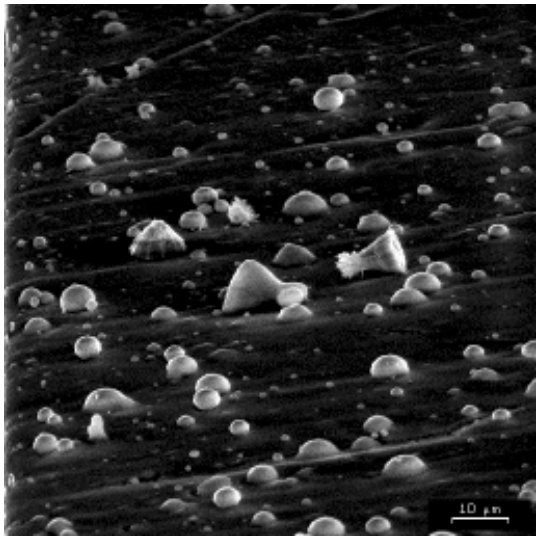
Deutlich ist zu erkennen, dass die Partikel der eutektischen Legierungen vorzugsweise sphärische Formen aufweisen, während bei Ga und In eher irreguläre Formen zu finden sind. Diese grundsätzlichen Morphologieunterschiede könnten in einem unterschiedlichen Oxidationsverhalten begründet sein. Trotz der vorherigen Evakuierung der Druckkammer zur Erzielung höherer Reinheiten dürfte ein nicht unerheblicher Partialdruck an Restsauerstoff vorhanden sein. Dieser reagiert unter den gegebenen Temperaturen mit den Metallen, und eine vollständige Oxidation ist nicht auszuschließen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass Verunreinigungen von erwärmten Bauteiloberflächen verdampfen oder sich durch Gasentladungen chemisch reaktive Fragmente bilden, die mit den Partikeln reagieren. Bei SF_6 könnten dies insbesondere Fluor-Ionen, oder bei Anwesenheit von Feuchtigkeit oder Kohlenwasserstoffen Fluor-Wasserstoff sein. Gallium nimmt in der Bestimmung der

Morphologie durch den sehr niedrigen Schmelzpunkt von 29.8 °C eine Sonderstellung ein. Es ist nicht auszuschließen, dass das Material nach der Entnahme aus dem Partikelgenerator noch in der flüssigen Phase ist. Zudem kann durch Elektronenbeschuss während der Untersuchung das Material wieder aufgeschmolzen worden sein, so dass eine eindeutige Aussage über den Phasenzustand und die Partikelmorphologie nur schwer möglich ist.

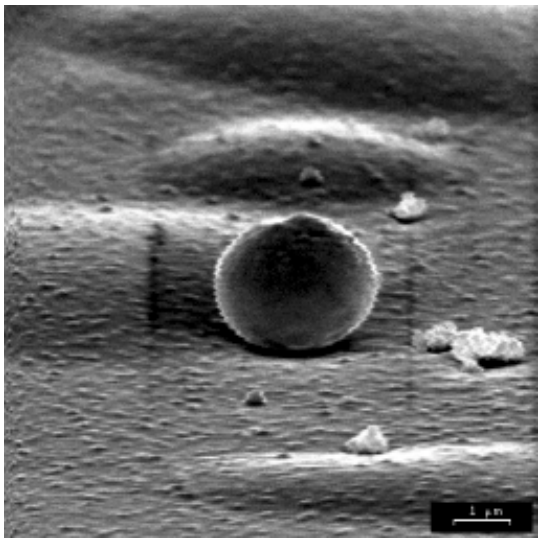
Ein anderer Grund könnte in der stark dynamischen Morphologieänderung während der Emission und der schnellen Erstarrungszeit begründet sein. Der Ablösungsprozess von Tropfen ist sehr komplex und die Emissionsbewegung ist von einer oszillierenden Tropfenoberfläche überlagert, die zudem durch eine hohe elektrostatische Aufladung beeinflusst wird. Erstaunliche Resultate konnten unter bestimmten Versuchsbedingungen mit Lötzinn erzielt werden. Sie werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels diskutiert.

Mit den hohen Abkühlraten ist auch eine Beeinflussung der Kristallisation gekoppelt. Die hohen Emissionsgeschwindigkeiten können sich z.B. unterschiedlich auf große und kleine Partikel auswirken. Mit der Partikelgröße ändert sich auch der Ladungszustand und die damit gekoppelte elektrische Mobilität. Das bedeutet, dass sich mit der Partikelgröße auch das Geschwindigkeitsprofil während der Emission stark unterscheidet. Große Partikel besitzen eine höhere Masse und damit eine längere Abkühlzeit. Damit ist die Wahrscheinlichkeit der Kristallisation höher als bei kleinen Partikeln, die bevorzugt in amorpher Struktur erstarren.

Bestätigt wurde diese Aussage durch zahlreiche Untersuchungen, bei denen sich zeigte, dass größere Partikel bei der Impaktion häufig noch flüssig waren, während kleinere Partikel bereits vollkommen erstarrt sind. Abbildung 6.2 zeigt zur Verdeutlichung eine REM-Aufnahme einer um 45° gekippten Probe mit Lötzinn-Partikeln, die in der Nähe der Emissionssymmetrieachse entnommen wurden.



a) Übersicht

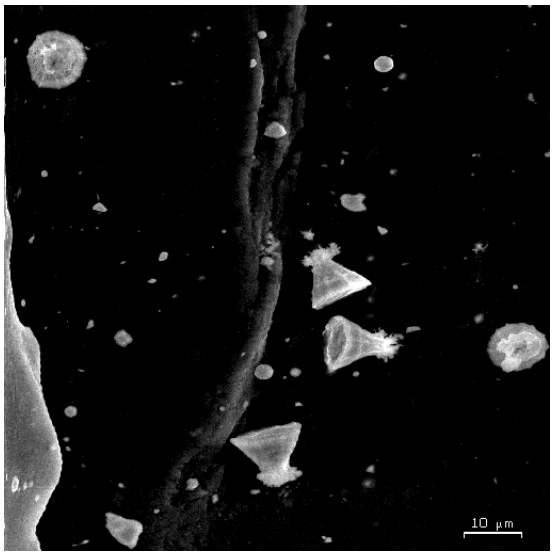


b) Ausschnittvergrößerung

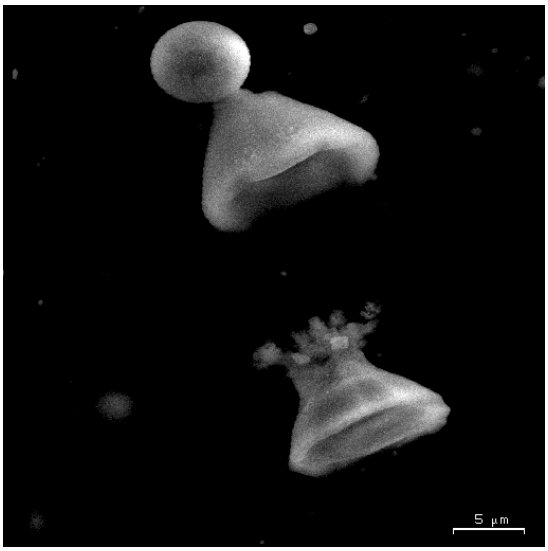
Abbildung 6.2 REM-Aufnahmen einer um 45° gekippten Probe mit $Sn_{60}Pb_{40}$-Partikeln

Abbildung 6.2.a weist einen hohen Anteil an Partikeln auf, die eine große Kontaktfläche zum Substrat besitzen. In der gekippten Darstellung wird somit deutlich, dass größere Partikel mit $d_p > 3$ µm bei der Impaktion noch flüssig sind. Die sehr hohe Abkühlgeschwindigkeit bewirkt eine schnelle Erstarrung der kleineren Partikel bzw. der Partikel mit geringerer spezifischer Wärmekapazität, wie in Abbildung 6.2.b zu sehen ist. Die annähernd punktförmige Kontaktfläche zwischen Partikel und Substrat und die ausgeprägte sphärische Form verdeutlichen die vollständige Erstarrung bei der Impaktion. Es ist auch bekannt, dass durch das „Abschrecken“ die Ausbildung kristalliner Strukturen verhindert wird und amorphe Strukturen entstehen. Analysen mit Hilfe der Elektronenstrahlbeugung bestätigten dies zum Teil. Allerdings konnte nicht immer eine eindeutige Aussage getroffen werden, da die Partikel durch die hohe Energiedichte der Elektronen so stark erwärmt wurden, dass sich die Gitterstruktur auflöste und das Beugungsmuster verschwanden. In vielen Fällen verdampfte auch Material und kondensierte in unmittelbarer Umgebung wieder zu ultrafeinen sphärischen Partikeln auf dem Probenträger.

In einigen Versuchen konnten bei der Zerstäubung von Lötzinn besondere Morphologien beobachtet werden. Ein sehr geringer Anteil der erzeugten Metallpartikel wies eine kapselförmige Struktur bei einer sehr schmalen Größenverteilung auf. Diese Partikel besaßen axialsymmetrische rippenförmige Oberflächen und wurden bevorzugt in der Nähe der Emissionssymmetrieachse gefunden. Abbildung 6.3 zeigt zwei Aufnahmen dieser Kapseln.



a) voll ausgebildete Morphologie



b) Übergangszustand (mittleres Partikel)

Abbildung 6.3 „Kapseln“ aus einer $Sn_{60}Pb_{40}$-Zerstäubung

Diese sehr ungewöhnliche Morphologie tritt offenbar nur für ganz bestimmte Emissionsbedingungen auf, die nicht reproduziert werden konnten. Eine Möglichkeit dafür könnte eine Kollision zweier Partikel sein, die sich mit stark unterschiedlichen Geschwindigkeiten auf derselben Emissionsbahn bewegen. Wenn die Emissionsfrequenz

hoch genug ist und das zuletzt emittierte Partikel eine höhere Geschwindigkeit besitzt, ist eine Kollision mit teilweiser Verschmelzung der beiden Partikel auch sehr wahrscheinlich.

Eine weitere Möglichkeit könnte der stark dynamische Ablöseprozess der Tropfen von der Flüssigkeitsoberfläche sein. Die Oberfläche der Tropfen ist während der Ablösung starken mechanischen Spannungen ausgesetzt und führt nach der Emission eine gedämpfte oszillierende Bewegung aus. Tropfen, die eine geringe Oberflächenspannung besitzen, bilden in einem Beschleunigungsfeld typischerweise elliptische Formen. Die ungewöhnliche vorliegende Morphologie könnte auf die Einwirkung zusätzlicher elektrische Kräfte zurückzuführen sein.

Die Rayleigh-Grenze gilt nach Gleichung 2.1 nur für sphärische Tropfen und legt eine homogene Verteilung der elektrischen Ladungen auf der Tropfenoberfläche zugrunde. Das resultierende elektrische Feld ist radialsymmetrisch und besitzt auf jedem Punkt der Oberfläche die gleiche Feldstärke. Nach Gleichung 2.2 ist die Ladungsrelaxationszeit für Lötzinn-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 5 µm deutlich kleiner als die Zeit zum Ausgleich von Oberflächendeformationen. Damit ordnen sich die Ladungen auf der Oberfläche neu an, bevor die Tropfendeformation durch die mechanischen Kräfte rückgängig gemacht werden kann. Es bildet sich kurzzeitig ein stark inhomogenes elektrisches Feld aus, dessen Maximum an der Stelle des kleinsten Krümmungsradius ist. Die resultierende elektrische Kraft bewirkt eine zusätzliche Deformation des Tropfens, die wiederum Ursache für eine neue Anordnung der Oberflächenladungen ist. Es herrscht somit eine starke Wechselwirkung zwischen den mechanischen Kräften und der elektrische Kraft, die die typische Tropfenoszillation während der Emission beeinflusst und verstärken kann. Besitzt der Tropfen jedoch einen hohen Ladungszustand, so kann er bereits deutlich unterhalb der klassischen Rayleigh-Grenze, die für sphärische Oberflächen gilt, instabil werden und zerfallen.

6.2 Materialzusammensetzung

Von Interesse ist auch, ob sich die chemische Zusammensetzung der verwendeten Legierungen durch die elektrostatische Zerstäubung verändert. Da Legierungen keine chemischen Verbindungen, sondern Gefüge aus mehreren Metallen sind, könnten sich die Mischungsverhältnisse durch den Zerstäubungsprozess ändern. Hierzu konnten die Domänen mikroner Lötzinn-Partikel mit Hilfe der Reflexelektronenanalyse deutlicher hervorgehoben werden. Abbildung 6.4 zeigt eine solche Aufnahme von mikronen Lötzinn-Partikeln.

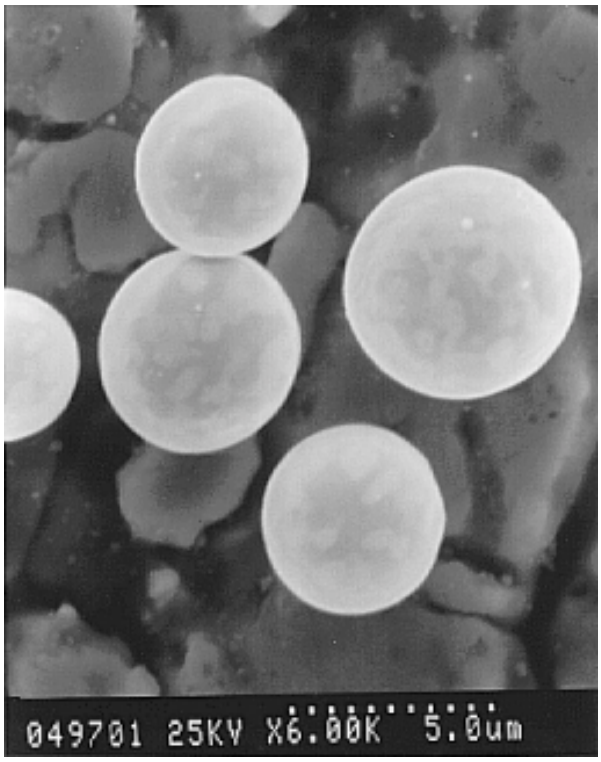


Abbildung 6.4 REM-Reflexelektronenbild mikroner $Sn_{60}Pb_{40}$-Partikel (helle Domänen = Pb^{82}, dunkle Domänen = Sn^{50})

Die hellen Bereiche auf der Partikeloberfläche zeigen die Pb-Domänen mit der höheren Kernladungszahl und die dunkleren Bereiche die Sn-Domänen. In den Untersuchungen konnte keine große Änderung der Mischungsverhältnisse festgestellt werden. In dem analysefähigen Partikelgrößenbereich von $d_p > 0.8$ µm zeigten sich immer statistisch verteilte Domänen mit Inselflächen in einer Größenordnung von 0.5 μm^2, die allerdings annähernd unabhängig von der Partikelgröße waren. Interessant wäre in diesem Zusammenhang festzustellen, ob die Domänenstruktur von Nanopartikeln eine Größenabhängigkeit aufweist und ob es zu einer vollständigen Entmischung kommen kann. Mit den zur Verfügung stehenden Geräten und der begrenzten Zeit konnte diese Fragestellung jedoch nicht weiter untersucht werden.

Weitere Ergebnisse zur Materialzusammensetzung konnten mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) gewonnen werden. Dadurch, dass diese Untersuchungen mit dem TEM durchgeführt wurden, konnten auch Partikel bis zu einigen zehn Nanometern im Durchmesser detektiert und analysiert werden. Abbildung 6.5 zeigt ein typisches Energiespektrum von submikronen Lötzinn-Partikeln.

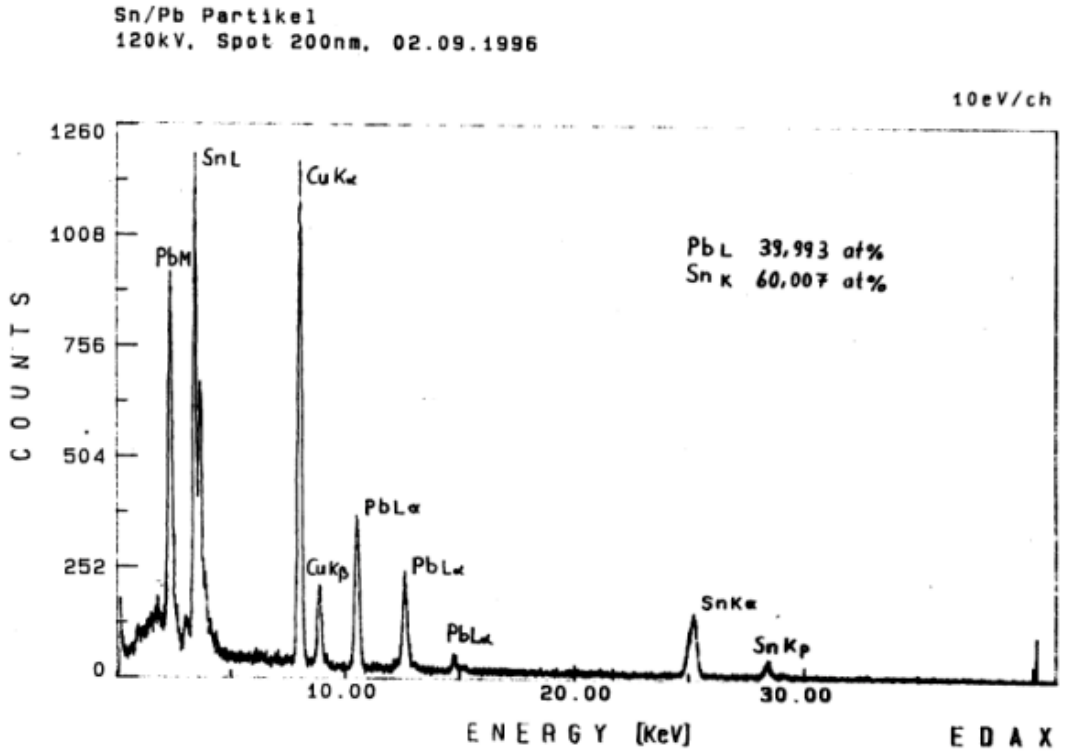


Abbildung 6.5 EDX-Spektrum von submikronen $Sn_{60}Pb_{40}$-Partikeln

Neben dem typischen Hintergrundspektrum der Bremsstrahlung sind die charakteristischen Spektren der elementaren Metalle zu sehen. Der hohe Cu-Anteil stammt sehr wahrscheinlich von den verwendeten Cu-Probenträgern. Die Auswertung der Energiespektren zeigte in den meisten Fällen eine gute Übereinstimmung der atomaren Massenverhältnisse gemäß $Sn_{60}Pb_{40}$. Es konnte eine maximale Abweichungen von 18% des Sollmischungsverhältnisses ermittelt werden. Da mit diesem Verfahren Elemente mit niedriger Ordnungszahl, wie z.B. Sauerstoff, nicht detektiert werden können, war keine Aussage über eine eventuelle Oxidation der Partikel möglich.

Neben den metallischen Partikeln wurden auch nichtmetallische Nanopartikel detektiert. EDX-Analysen zeigten, dass diese Partikel aus einer Vielzahl anderer Elemente wie Silizium, Aluminium, Eisen, Fluor und Kalium bestanden. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich hier um Partikel handelt, die durch Verunreinigungen aus der Gasphase entstanden sind, initiiert durch Verdampfung oder Gasentladungen. Abbildung 6.6 zeigt zwei TEM-Aufnahmen solcher nichtmetallischer Nanopartikel.

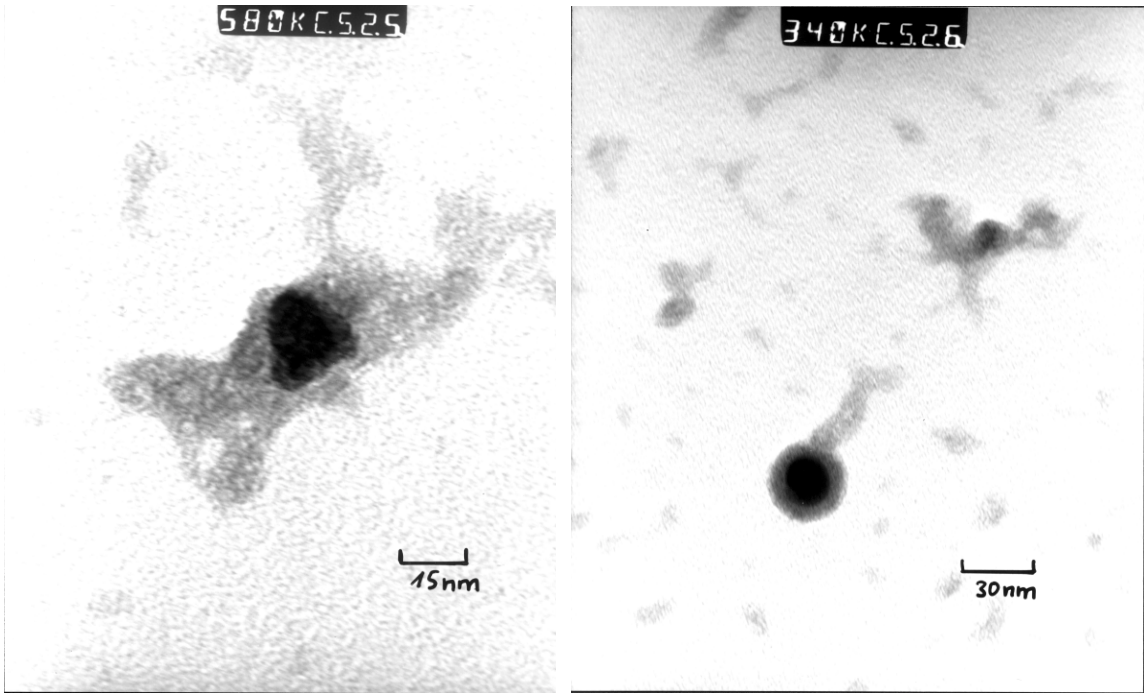


Abbildung 6.6 TEM-Aufnahmen von nichtmetallischen Nanopartikeln, die mit großer Wahrscheinlichkeit durch Verunreinigungen aus der Gasphase entstanden sind

Die Partikeldurchmesser lagen in einem Größenspektrum von 10 nm bis 50 nm. Häufig wiesen diese Partikel neben ihrem kompakten Kern auch eine „Ummantelung“ auf, die mittels EDX jedoch nicht analysiert werden konnte. Vermutlich handelt es sich hier um leichtere Elemente oder organische Verbindungen. Der Anteil von allen auf den Proben gezählten Partikel war sehr gering und betrug im Mittel 8% und konnte durch die starke Vergrößerung nur schwer in Relation zu den metallischen Partikeln gebracht werden.

6.3 Größenverteilung

Für die Ermittlung der Partikelgrößenverteilungen wurden zwei verschiedene Methoden angewandt und verglichen. Die erste Methode ist die Bildanalyse der REM- bzw. TEM-Aufnahmen. Mit dieser Offline-Methode wird der flächenäquivalente Feret-Durchmesser der Partikel bestimmt. Die zweite Methode ist die Online-Messung mit dem aerodynamischen Größenanalysator, der den aerodynamischen Partikeldurchmesser aus Flugzeitmessungen berechnet. Abbildung 6.7 zeigt die resultierenden Größenverteilungen, die aus Bildanalysen von REM-Aufnahmen stammen.

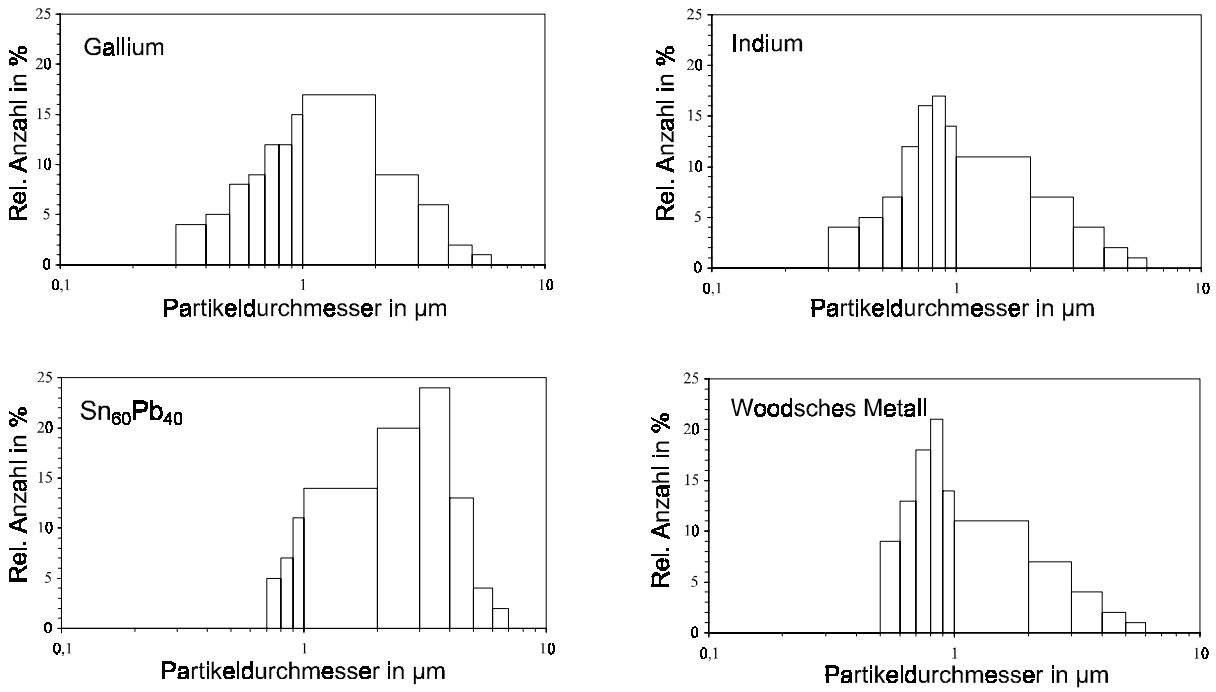


Abbildung 6.7 Größenverteilungen von Partikelproben aus REM-Bildauswertungen

Zu jeder ermittelten Größenverteilung wurden fünf REM-Aufnahmen mit einer durchnschnittlichen Belegung von mehr als 400 Partikeln analysiert, um ein repräsentatives Ergebnis des Gesamtaerosols zu erhalten. Bei der Auszählung und Klassierung wurde der Anteil an Nanopartikeln unter 300 nm nicht erfasst, da durch die begrenzte Auflösung des verwendeten REM keine definierte Größe feststellbar war. Die Auswertung der Legierungsproben erwies sich durch die hohe Belegungsdichte und die breiten Größenverteilungen der Partikel ebenfalls als sehr aufwendig. Der Anteil an submikronen Fraktionen unter 700 nm dürfte in den dargestellten Verteilungen deshalb deutlich höher zu bewerten sein. Die mittleren geometrischen Durchmesser der Verteilungen betragen 1.8 µm (Gallium), 1.3 µm (Indium), 2.3 µm (Lötzinn) und 1.4 µm (Woodsches Metall).

Messungen mit dem Aerosizer bestätigten, dass der Anteil an submikronen Partikeln durch die REM-Bildauswertung stark unterbewertet ist. Abbildung 6.8 zeigt Größenverteilungen, die mit dem Aerosizer gemessen wurden.

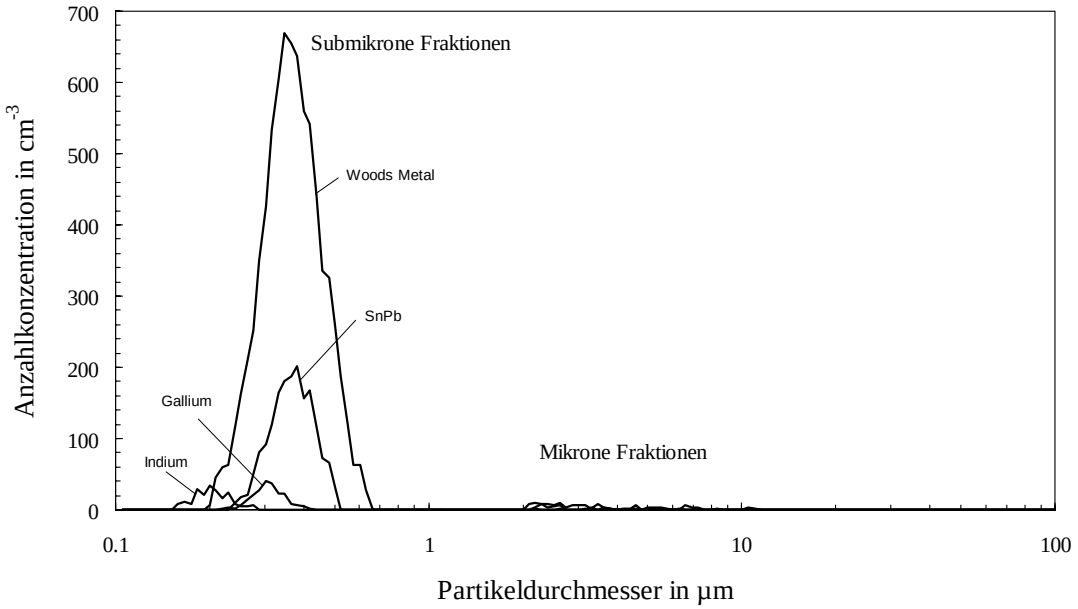


Abbildung 6.8 Online gemessene Größenverteilungen aus unterschiedlichen Zerstäubungen (aerodynamischer Durchmesser)

Die Messungen mit dem Aerosoizer unterscheiden sich deutlich von den ermittelten Partikelgrößenverteilungen durch die Bildanalyse der REM-Aufnahmen. Während die in Abbildung 6.9 dargestellten Größenverteilungen überwiegend mikrone Partikel aufweisen, ist hier der Anteil an submikronen Partikeln deutlich höher. Auffällig ist auch die gemessene bimodale Verteilungsform mit einem sehr geringen Anteil an mikronen Partikeln. Diese bimodale Verteilung könnte auf die in Kapitel 3.3 vorgestellten unterschiedlichen Emissionsprozesse deuten, d.h. die Emission einer submikronen Rayleigh-Fraktion und einer mikronen Faraday-Fraktion.

Die mikronen Partikelfraktionen weisen sehr geringe Anzahlkonzentrationen nahe der Detektionsgrenze des Messgerätes auf und konnten nur bei den Legierungen nachgewiesen werden. Die mittleren geometrischen Partikeldurchmesser lagen bei 2.8 µm (Lötzinn) und 4.6 µm (Woodsches Metall). Mögliche Verluste, die die starke Differenz zur Bildanalyse begründen würden, könnten durch die Verwendung einer Blende zur Druckreduzierung von 12 bar auf Atmosphärendruck zurückzuführen sein. Aus der Erfahrung mit Aerosolen ist bekannt, dass mikrone Partikel hoher Masse bei solchen Prozessen durch Impaktion /Hinds, 1982/ verloren gehen.

Die submikronen Fraktionen weisen mittlere geometrische Partikeldurchmesser von 221 nm (Indium), 324 nm (Gallium), 356 nm (Lötzinn) und 371 nm (Woodsches Metall) bei stark unterschiedlichen Gesamtanzahlkonzentrationen auf. Die in Kapitel 6.1.2 diskutierten nichtmetallischen Nanopartikel liegen deutlich unterhalb der Detektionsgrenze des

aerodynamischen Größenanalysators und werden somit nicht erfasst, so dass sie die Messergebnisse nicht beeinflussen können.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Größenanalyse mit den beiden verwendeten Messverfahren stark unterschiedliche Ergebnisse hervorgebracht hat. Dies ist durch die unbestimmten Transportprozesse der gasgetragenen Partikel sowie die unbekannte Abscheidecharakteristik des Probenahmesystems begründet. Der Zerstäubungsprozess erzeugt drei unterschiedliche Partikelfraktionen: nichtmetallische Nanopartikel, die vermutlich aus der Gasphase erzeugt werden, und Metallpartikel, die sich in eine mikrone und eine submikrone Fraktion aufspalten. Dies könnte ein Indiz für die zwei unterschiedlichen Emissionsmechanismen, die in Kapitel 3.3 diskutiert wurden, sein.

6.4 Ladungszustand

Die durch elektrostatische Zerstäubung produzierten Partikel weisen in der Regel sehr hohe Ladungszustände auf, die bis nahe an die Rayleigh-Grenze reichen. Bei der Erzeugung von Tropfen aus dielektrischen Flüssigkeiten wurden bisher Ladungszahlen von 20% bis 80% der Rayleigh-Grenze /Pfeifer, 1967; Roth und Kelly, 1983/ ermittelt. Die Untersuchungen beziehen sich auf mittlere Ladungszahlen im Taylor-Kegel-Modus und berücksichtigen nicht die stark dynamischen Zustandsänderungen, die durch Verdampfung und Zerfall hervorgerufen werden.

Bei der Flüssigmetall-Zerstäubung wurde die Annahme getroffen, dass die emittierten Tropfen sehr schnell erstarren und die Verdampfung und der damit verbundene Rayleigh-Zerfall nicht stattfindet. Jedoch muss hier die Koronaentladung an der Emitterspitze als zusätzliche Ionenquelle berücksichtigt werden. Dies erschwert die Bestimmung der Ladungszustände erheblich bei Messungen, die über den elektrischen Ladungsfluss erfolgen, da neben den geladenen Partikeln auch Ionen bzw. Elektronen mit zum Ladungstransport beitragen. Eine Möglichkeit, diese Störgröße zu reduzieren, ist die elektrische Mobilitätsanalyse mit dem DMA. Durch Kenntnis der Partikel- bzw. Ionenmobilität und der Partikelanzahlkonzentration, die unabhängig von der Ladung online mit einem Partikelzähler oder offline über die Probenahme bestimmt wird, kann auf die mittlere Ladungszahl geschlossen werden.

Die elektrische Mobilität ist nach Gleichung 6.4 eine Funktion des Ladungszustands und der Partikelgröße, die wiederum miteinander gekoppelt sind. Abbildung 6.9 zeigt die elektrische Mobilität für unterschiedliche Ladungszahlen in % der Rayleigh-Grenze nach Gleichung 2.1 als Funktion der Partikelgröße unter Berücksichtigung der Partikelbewegung im Übergangsbereich und freimolekularen Bereich nach Gleichung 9.16.

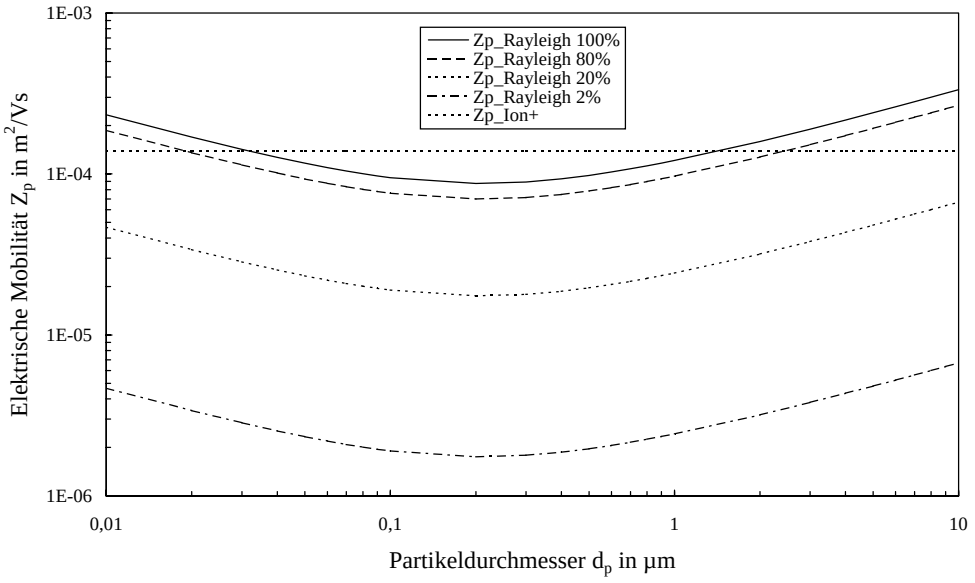


Abbildung 6.9 Elektrische Mobilität von $Sn_{60}Pb_{40}$-Partikeln bei unterschiedlichen Ladungszahlen in % der Rayleigh-Grenze. Zum Vergleich ist die Mobilität von positiven Stickstoff-Ionen (1.4 10^{-4} Cs/kg) dargestellt

Zu erkennen ist, dass die elektrische Mobilität in dem betrachteten Größenbereich mit Ausnahme der Minima nicht eindeutig einem bestimmten Partikeldurchmesser zugeordnet werden kann. Zu erkennen ist auch, dass die elektrische Mobilität für hochgeladene Partikel die Ionenmobilität teilweise überschreitet. Das bedeutet für den Transportvorgang der Partikel hohe Verluste durch elektrostatische Abscheidungen.

Nach Gleichung 5.4 kann aus der gemessenen elektrischen Mobilität und bei Kenntnis der Partikelgröße auf die Ladungszahl geschlossen werden. Da in einem Partikelkollektiv immer Größen- und Ladungsverteilungen auftreten, wurden zur Abschätzung der mittleren Ladungszahl die geometrischen Mittelwerte der Verteilungen herangezogen. Die dem DMA entnommenen Mobilitätsfraktion wurde auf einem Probenträger abgeschieden und anschließend mit dem REM analysiert. Die mittlere Ladungszahl wurde berechnet nach

$$\bar{n} = \frac{\bar{Z}_p}{q\bar{B}_p(d_p)}, \qquad 6.1$$

wobei $\bar{Z}_p$ die mittlere elektrische und $\bar{B}_p$ die mittlere mechanische Mobilität ist, die aus der ermittelten Größenverteilung bestimmt wird. Wird dieses Verfahren für mehrere Stützstellen der Mobilitätsverteilung durchgeführt, so erhält man eine grobe Abschätzung der Größen- und Ladungsverteilung des gesamten Aerosols. Abbildung 6.10 zeigt die Ergebnisse von Experimenten einer $Sn_{60}Pb_{40}$-Zerstäubung, die durch Probenahmen und Bildauswertung errechnet wurden.

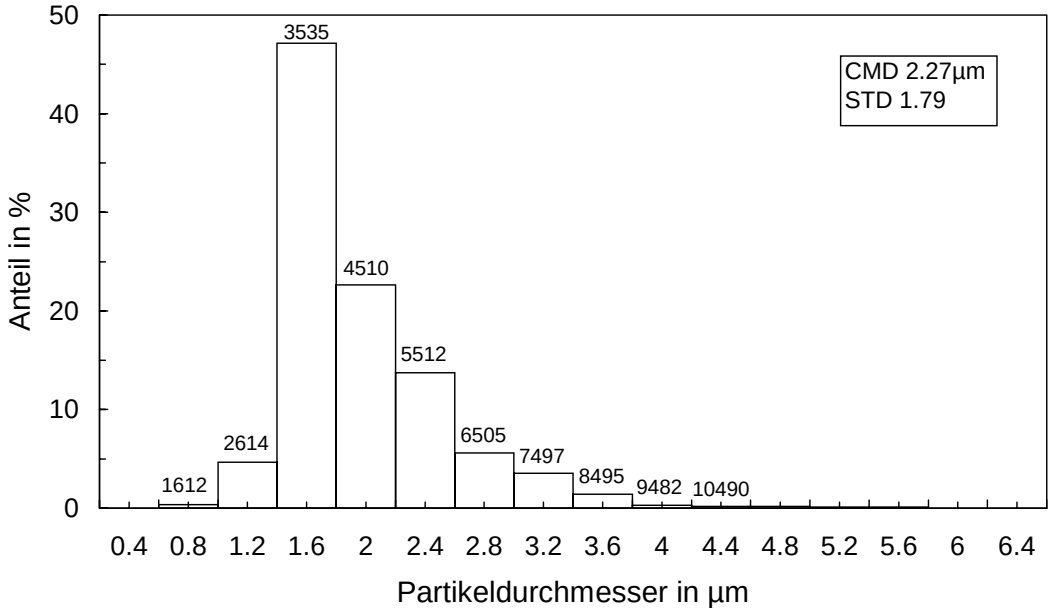


Abbildung 6.10 Abschätzung der Größen- und Ladungsverteilung von $Sn_{60}Pb_{40}$-Partikeln aus Mobilitätsmessungen und REM-Partikelgrößenanalysen

Dargestellt sind die ermittelten Partikelklassen mit den dazugehörigen berechneten mittleren Ladungszahlen. Der Medianwert der Größenverteilung wurde zu 2.27 µm berechnet bei einer Standardabweichung von 1.79. Die Bestimmung einer solchen Größen- und Ladungsverteilung ist sehr zeitaufwendig, da für jede Fraktion eine Partikelprobe aus dem Aerosol entnommen und analysiert werden muss. Die Anzahlkonzentration hinter dem DMA ist durch hohe elektrostatische Verluste der hoch geladenen Partikel sehr gering, was zu hohen Sammelzeiten für eine repräsentative Partikelprobe führt. Zudem ist die Abscheidecharakteristik des Probenahmesystems unbekannt, so dass einzelne Fraktionen falsch bewertet werden können.

Aus dem direkten Vergleich der gemessenen DMA-Mobilitätsspektren und den Größenanalysen mittels REM und TEM konnten auch die mittleren Ladungszahlen für $Sn_{60}Pb_{40}$-Partikel abgeschätzt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.11 dargestellt.

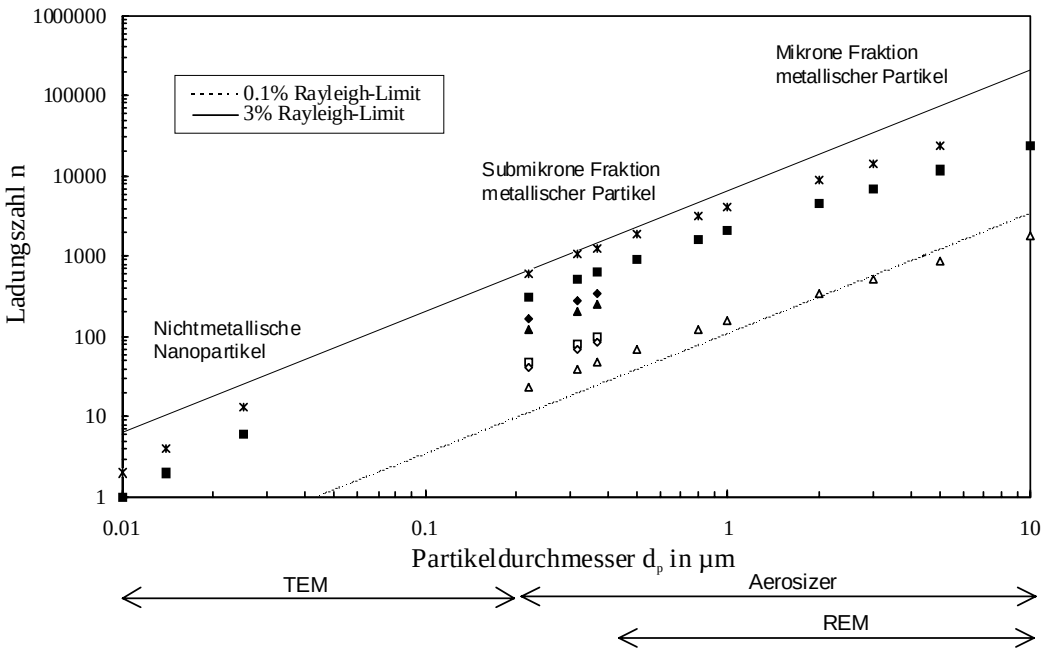


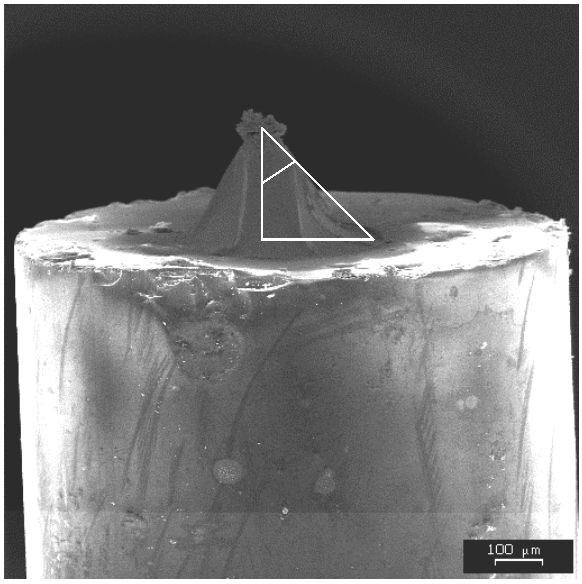
Abbildung 6.11 Geschätzte Ladungszahlen der unterschiedlichen Partikelfraktionen durch Vergleich der DMA-Mobilitätssprektren mit den ladungsunabhängigen Größenanalysen aus $Sn_{60}Pb_{40}$-Zerstäubungen

Zu jeder eingestellten elektrischen Mobilität wurde durch Probenahme nach dem DMA der mittlere Partikeldurchmesser und die dazugehörige mittlere Ladungszahl bestimmt. Im Vergleich dazu sind die Rayleigh-Ladungszahlen nach Gleichung 2.1 als Funktion des Partikeldurchmessers mit in das Diagramm eingezeichnet. Sie stellen den relativen Anteil der Ladungen auf den Partikeln von der Rayleigh-Grenze dar. Die Ergebnisse zeigen, dass die Ladungszahlen der Partikel in einem Bereich zwischen 0.1 % und 3% der Rayleigh-Grenze streuen, so dass die Ladungsverteilung durch die Rayleigh-Funktion qualitativ gut angenähert werden kann. Diese große Abweichung zur Rayleigh-Grenze wurde bei der Zerstäubung von dielektrischen Flüssigkeiten im Kegel-Faden-Modus nicht beobachtet. Die Ladungszahlen weisen hier deutlich höhere Werte von 20% bis 50% der Rayleigh-Grenze auf. Ein Grund hierfür dürfte der bisher nicht näher charakterisierte Zerstäubungsmodus bei der Flüssigmetallzerstäubung sein, der von permanenten Gasentladungen begleitet wird. In der unmittelbaren Nähe der Spitze werden Ladungsträger beider Polarität erzeugt und können somit zu einer Entladung der Partikel beitragen. Ein anderer Grund könnte aber auch in einem pulsierenden Zerstäubungsprozess zu suchen sein, der eine oszillierende Verformung der Flüssigmetallspitze hervorruft. Hierdurch könnte die Ablösung von Tropfen durch hydrodynamische Kräfte (Faraday-Instabilität) unterstützt werden, so dass eine Emission vor der eigentlichen Rayleigh-Instabilitätsgrenze erfolgt. Das Resultat wäre, dass die Partikel nach der Emission einen geringeren Ladungszustand aufweisen, als es bei Rayleigh-Tropfen der Fall ist. Ein direkter Nachweis eines solchen oszillierenden Zerstäubungsmodus konnte bisher nicht erbracht werden.

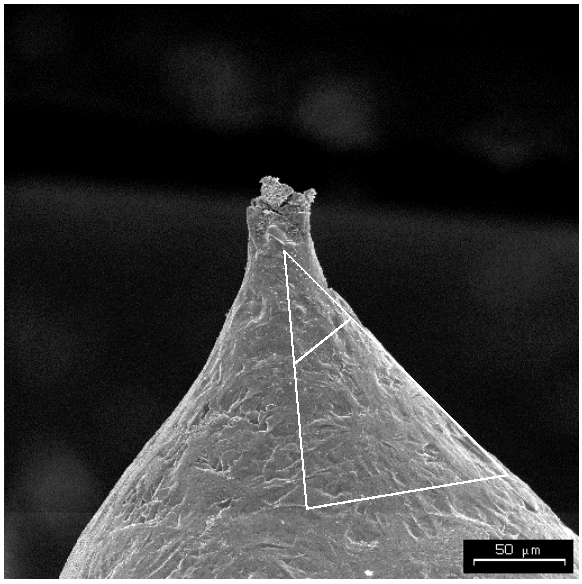
6.5 Analyse der Partikelemissionsquelle

Die Partikelformation beruht nach Kapitel 3.3 auf zweierlei Entstehungsprozessen: dem Rayleigh-Zerfall des Flüssigkeitsfadens und der Emission durch Faraday-Instabilität auf der Kegeloberfläche. Vladimirov und Driesel /Vladimirov, 1992; Driesel, 1996/ zeigten, dass die größeren Partikelfraktionen erst bei sehr hohen Emissionsstromstärken auftreten. Sie werden ausschließlich vom Kegelmantel aus emittiert, wobei sich der Emissionsbereich mit dem Emissionsstrom von der Spitze aus vergrößert und die Partikelgröße mit dem Emissionsstrom und der Entfernung von der Sitze wächst. Die Metallionen und Nanopartikel werden nach wie vor von der Kegelspitze aus emittiert. Bei der Flüssigmetallzerstäubung in gasförmigen Umgebungen können jedoch Gasentladungen nicht ausgeschlossen werden, was eine Zerstäubung im Kegel-Faden-Modus entweder nicht oder nur in einer modulierten Weise ermöglicht.

Eine Online-Beobachtung der Geometrie der Emitterspitze war nur grob über das in die Druckkammer eingebrachte Sichtfenster möglich. Um dennoch Informationen über den vorherrschenden Zerstäubungsmodus und die damit verbundenen Partikelentstehungsprozesse zu bekommen, wurde die Heizung während des Zerstäubungsbetriebes abgeschaltet und die Emitterspitze eingefroren. Abbildungen 6.12 zeigt zwei Emitterspitzen, die nach einer mehrstündigen $Sn_{60}Pb_{40}$-Zerstäubung eingefroren wurden.



a) Spitze eines Kapillaremitters mit agglomerierter Ablagerung



b) Spitze eines Kapillaremitters mit ausgebildetem Fadenansatz

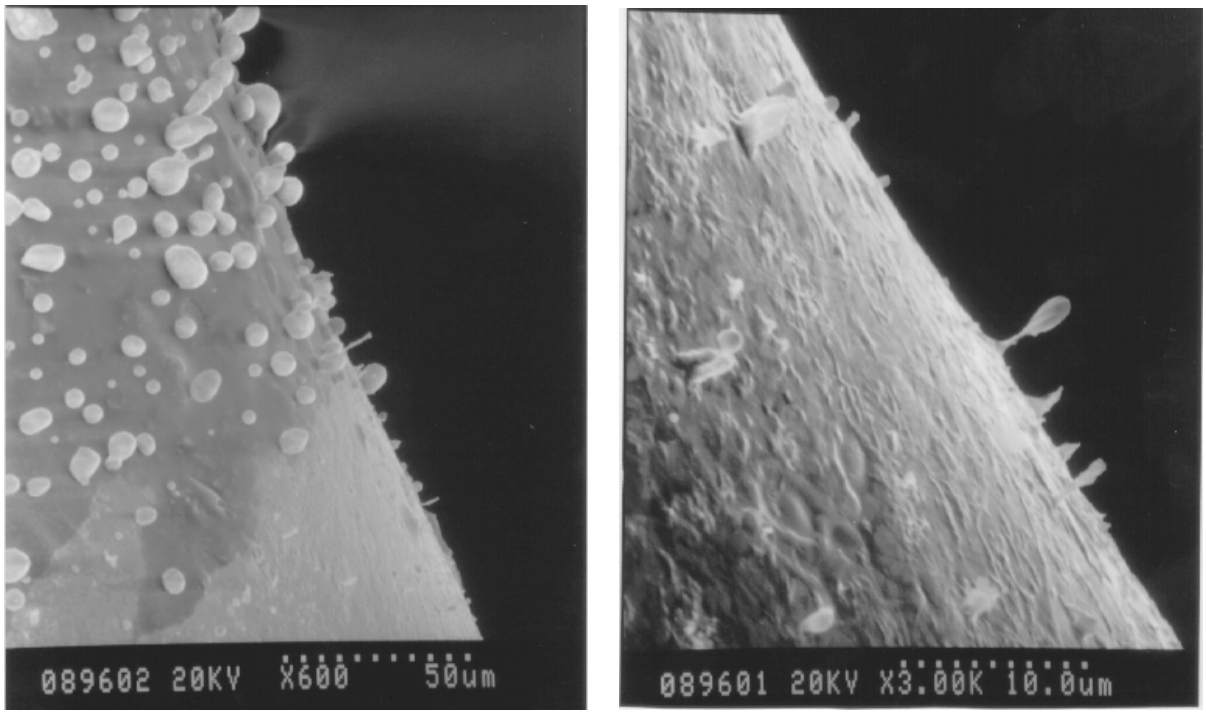
Abbildung 6.12 $Sn_{60}Pb_{40}$-Spitzen, die während des Emissionsbetriebes eingefroren wurden

Die verwendete Glaskapillare in Abbildung 6.14a besitzt einen Außendurchmesser von 1 mm und einen Innendurchmesser von 300 µm. Der eingefrorene Kegel zeigte in diesem Fall eine

faltige Struktur, die entweder auf eine Oxidationsschicht schließen lässt, die nach der Emission von Flüssigmetall aus dem Inneren des Kegels zusammengefallen ist, oder aber auch durch das Einfrieren von außen nach innen begründet ist, bei der sich die teilweise erstarrte Oberfläche während des Erstarrungsprozesses noch verformt. Der Kegel in Abbildung 6.14a weist agglomerierte Ablagerungen auf, die wahrscheinlich durch Gasentladungen in der Nähe der Spitze entstanden sind. Diese Dendriten könnten sich durch Verunreinigungen im Gas oder aus Zersetzungsprodukten, die bei der Korona entstehen, gebildet haben. Die Kegelhöhe ist ca. 280 µm bei einem Halbwinkel von ca. 48°. Der Kegel in Abbildung 6.14b weist dagegen einen Halbwinkel von ca. 45° auf und geht an der Spitze in einen fadenförmigen Ansatz über, der einen Durchmesser von ca. 15 µm aufweist. Die gesamte Länge vom Kapillarrand bis zur Spitze beträgt ungefähr 800 µm. Der Kapillarinnendurchmesser beträgt 500 µm.

Spitzen von Flüssigmetallionenquellen im Vakuum weisen dagegen deutlich feinere Spitzen mit Radien von einigen zehn Nanometern auf. Dies ist bei gasförmigen Umgebungen aufgrund der resultierenden hohen Feldstärken nicht möglich, da frühzeitig Gasentladungen auftreten, die die weitere Ausbildung der Spitzengeometrie verhindern. Unsicher ist auch, inwieweit sich die Spitzengeometrie durch den Erstarrungsprozess ändert. Die Ausbildung des Fadenansatzes deutet auf einen Kegel-Faden-Modus hin. Es kann aber nicht mit Sicherheit geschlossen werden, dass aus dem Faden Partikel erzeugt werden. Möglicherweise ist der Faden, der nicht auf allen Aufnahmen beobachtet wurde, eine starke Ionenquelle und bricht durch die entstehende Raumladung sofort zusammen, um sich dann wieder periodisch aufzubauen. Dieser Zerstäubungsprozess wäre vergleichbar mit dem im Kapitel 2.1 beschriebenen Mikrotropfen-Modus.

Interessante Aufnahmen konnten ebenfalls aus Vergrößerungen von der Kegeloberfläche in der Nähe der Emitterspitze gemacht werden. Abbildung 6.13 zeigt mikrone Partikel, die kurz vor ihrer Emission eingefroren wurden. Dies scheint die Theorie der Faraday-Instabilität von Vladimirov /Vladimirov, 1992/ zu bestätigen, die einen chaotischen Partikelbildungsprozess auf dem Kegelmantel beschreibt. Auch Driesel zeigte bereits in TEM-Aufnahmen von Flüssigmetallionenquellen, dass eine Partikelemission vom Kegelmantel bei hohen Emissionsstromstärken stattfindet /Driesel, 1996/.



a) 500 µm Abstand von der Spitze b) 70 µm Abstand von der Spitze

Abbildung 6.13 REM-Aufnahmen einer eingefrorenen $Sn_{60}Pb_{40}$-Emitterspitze mit Partikelemission von der Kegeloberfläche

Abbildung 6.13a zeigt sphärische mikrone Partikel, die sich auf der Kegeloberfläche gebildet haben. Der untere hellere, partikelfreie Bereich scheint andere Materialeigenschaften aufzuweisen, die z.B. durch Oxidation entstanden sein könnten. Durch das Einfrieren während des Zerstäubungsprozesses ist es auch gelungen, Partikel sichtbar zu machen, die kurz vor der Ablösung vom Kegelmantel stehen (Abbildung 6.13b). Die Emission scheint in normaler Richtung von der Oberfläche, entsprechend den elektrischen Feldlinien, zu erfolgen.

7 Prozessbeobachtung und -stabilität

Für eine stabile Partikelproduktion über einen längeren Zeitraum ist es wünschenswert, dass der Zerstäubungsprozess regelbar ist. Dazu sind sowohl Prozess-Sensorsignale als Regelgrößen notwendig, die mit dem momentanen Zerstäubungsmodus in Beziehung stehen, als auch Steuersignale, die einen Einfluss auf den Zerstäubungsprozess haben. Für einen online fähigen Prozessmonitor müssen die Signale dabei sehr schnell verfügbar und beeinflussbar sein. So ist z.B. eine Prozessregelung über die Zerstäubertemperatur nicht sehr geeignet, da sie sehr träge reagiert. Ein geeignetes Sensorsignal ist der Emissionsstrom bzw. der Kollektorstrom, der sowohl betrags- als auch zeitaufgelöst Informationen über den Zerstäubungsmodus enthält. Bei dielektrischen Flüssigkeiten treten in der Kollektorstrom-Spannungs-Charakteristik mehrere Modi auf, die sich durch eine charakteristische Partikelemission unterscheiden.

7.1 Einfluss der Prozessgase auf die Zerstäubung

In ersten Untersuchungen wurde der Einfluss der Prozessgase bei verschiedenen Drücken und Temperaturen auf die Gasentladung einer trockenen Edelstahl-Nadelemitterelektrode untersucht. Diese Untersuchungen sind nicht direkt mit einer Flüssigmetallspitze zu vergleichen, bei der sich die Spitzengeometrie dynamisch mit der angelegten Spannung ändert. Die Spitzenradien bei Flüssigmetallemittern können in der Größenordnung von wenigen Nanometern liegen und Feldstärken von einigen zehn V/nm bewirken. Die Durchbruchfeldstärke für Luft bei Normalbedingung liegt um mehr als drei Größenordnungen darunter (ca. 10 kV/cm), so dass frühzeitig Entladungen auftreten würden. Für elektronegative Gase hoher Drücke liegt die Durchbruchfeldstärke zwar deutlich über der von Luft, erreicht aber immer noch nicht diese Größenordnung. Es ist somit zu erwarten, dass die durchgeführten Maßnahmen zur Unterdrückung der Entladungen lediglich einen reduzierenden Effekt auf die Raumladung haben. Experimentelle Studien zeigten aber, dass trotz Anwesenheit einer Korona Partikel produziert werden konnten /Marijnissen und Vercoulen, 1992/. Einen besonderen Modus beobachteten auch Chen und Pui /Chen und Pui, 1995/ bei der Zerstäubung von Zuckerlösungen. Während der Zerstäubung wurde innerhalb des Flüssigkeitskegels eine helle Korona beobachtet, die die Form einer Pistolenkugel besaß („Silver-Bullet-Mode“). Andere Gruppen beobachteten, dass sich unter Einfluss einer Korona der anfangs stabile Kegel-Faden-Modus in einen chaotischen Kegel-Faden-Modus verwandelte. Diese Studien belegen alle, dass eine Partikelproduktion trotz Anwesenheit einer Korona möglich ist.

Es wurde zunächst untersucht, wie weit die Entladungen durch Verwendung unterschiedlicher Gase und Drücke geschwächt werden können. Als Emitterelektrode diente eine Stahlnadel mit einem Spitzenradius von 1 µm, die sich in koaxialer Richtung zu einer Plattenelektrode

befand. Die Emitterspannung wurde von 0 auf 20 kV langsam erhöht und der resultierende Emissionsstrom aufgezeichnet. Abbildung 7.1 zeigt den Einfluss der Druckerhöhung auf die Zünd- und Durchbruchspannung der Gasentladung von N_2 und SF_6 bei Normaldruck und positiver Polarität.

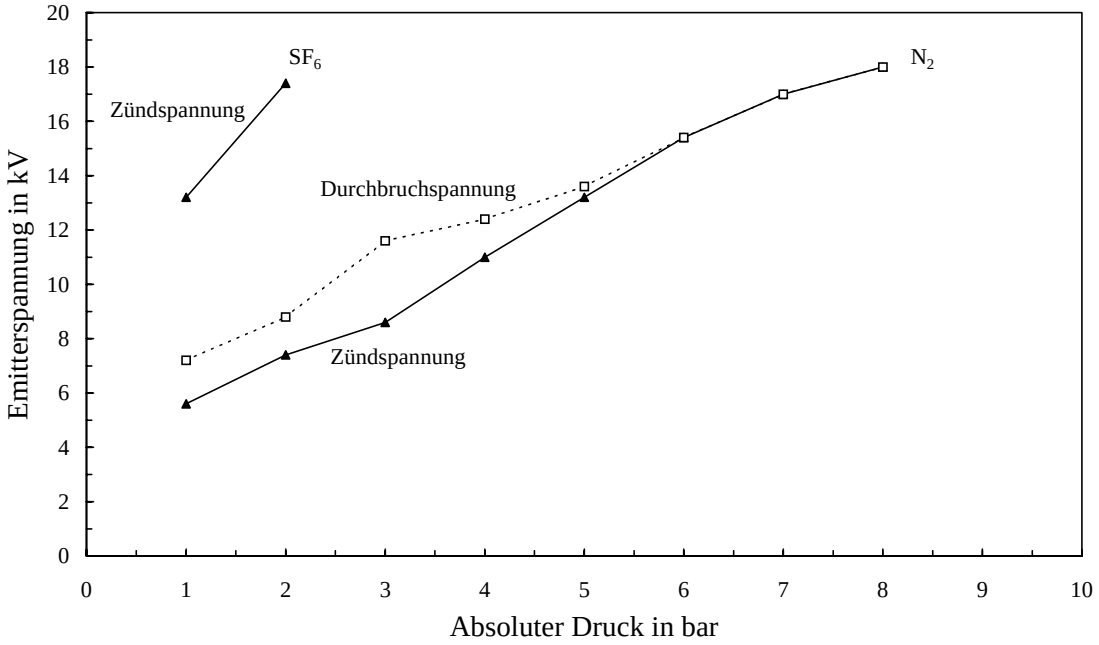


Abbildung 7.1 Druckabhängigkeit der Zünd- und Durchbruchspannung von N_2 und SF_6

Für beide Gase steigt die Zündspannung mit dem Druck annähernd linear an. Für Stickstoff zeigt sich deutlich, dass sich die Zündspannung bei Druckerhöhung der Durchbruchspannung angleicht. Dies liegt an der zunehmenden Dichte des Gases bzw. der abnehmenden mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle. Die Ionen können bei gleicher Spannung nicht mehr genügend Energie aus dem elektrischen Feld aufnehmen und über Stoßionisation weitergeben. Bei weiterer Erhöhung der Spannung ist die Zündenergie der Initialionen so hoch, dass es zu einer lawinenartigen Ionisation über einen großen Bereich kommt, die sich in Form einer Funkenentladung bemerkbar macht. Für Schwefelhexafluorid konnte eine messbare Gasentladung für die gegebene Elektrodengeometrie im angegebenen Spannungsbereich nur bis 2 bar beobachtet werden. Eine Temperaturerhöhung von 300°C zeigte, dass die Durchbruchfeldstärke bei SF_6 im Mittel um ca. 17% sank. Diese Messdaten sind allerdings nur annähernd auf den realen Zerstäubungsbetrieb übertragbar, da sich der Spitzenradius und damit auch die elektrische Feldstärke während der Spannungserhöhung stark ändert.

7.2 Strom-Spannungs-Kennlinien

Der für die Erzeugung ultrafeiner monodisperser Partikel wichtige Kegel-Faden-Modus konnte bei der Zerstäubung von Flüssigmetallen bisher nur im Vakuum beobachtet werden /Driesel und Dietzsch, 1996/. Der Emissionsstrom liegt im µA-Bereich und damit um Größenordnungen über dem von dielektrischen Flüssigkeiten, üblicherweise im nA-Bereich. Driesel hatte in seinen Studien zur Erzeugung von Sn-Ionen im Vakuum einen drastischen Stromanstieg kurz nach Einsetzen der Ionenemission von bis über 100 µA bei einer relativ geringen Erhöhung der Zerstäuberspannung gemessen /Driesel, 1996/. Vladimirov hat ebenfalls an einem mit Sn benetzten Stahlnadel-Emitter Strom-Spannungscharakteristiken aufgenommen, bei der Emissionsströme von bis über 500 µA gemessen wurden /Vladimirov, 1992/. In beiden Fällen zeigte sich, dass ab einer bestimmten Stromstärke neben den Metallionen auch Partikel emittiert wurden, deren Größe mit dem Emissionsstrom zunahm (siehe Kapitel 3.3). Bei der Zerstäubung in gasförmigen Umgebungen ist zu beachten, dass ein Anteil des Emissionsstromes durch Gasionen und geladene Nanopartikel hervorgerufen wird. Letztere entstehen durch Gasentladungen und sind nichtmetallischer Natur. Zur Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien wurde das in Abbildung 7.2 dargestellte Messprinzip verwendet.

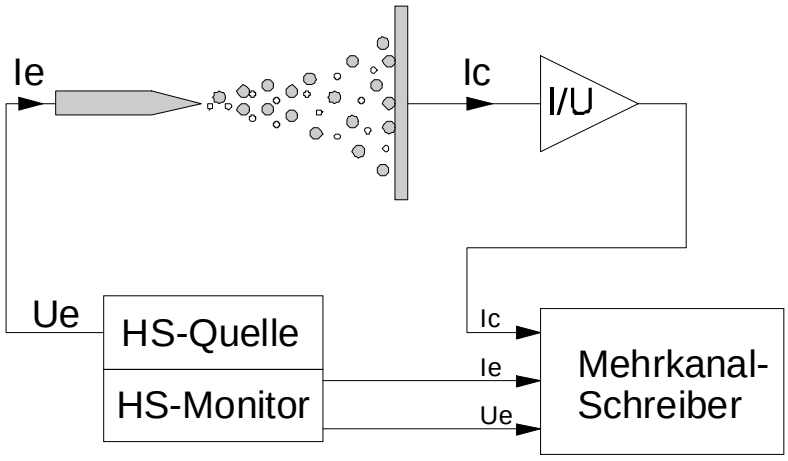


Abbildung 7.2 Messprinzip zur Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien

Der Emitterstrom kann hierbei über den Monitorausgang der Hochspannungsquelle als Effektivwert abgegriffen und zusammen mit der Emitterspannung auf einem Schreiber aufgezeichnet werden. Zusätzlich kann der Kollektorstrom als Vergleichsgröße mit aufgezeichnet werden. Da Gasentladungen zu erwarten sind und auch ein Teil der geladenen Partikel beim Transport verloren gehen, liegt der Wert des Kollektorstroms immer unter dem des Emitterstroms. Eine typische Strom-Spannungskennlinie einer $Sn_{60}Pb_{40}$-Zerstäubung ist in Abbildung 7.3 zu sehen.

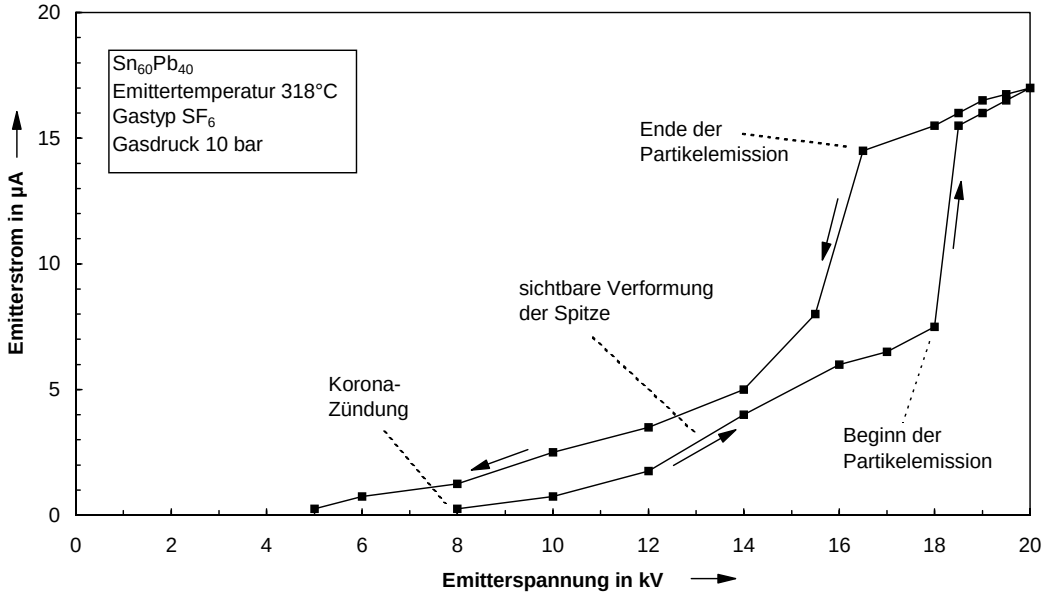


Abbildung 7.3 Strom-Spannungs-Kennlinie für einen beheizten $Sn_{60}Pb_{40}$-Emitter

Die Emittertemperatur wurde durch Temperaturmessung mit einem Thermoelement an der Spitze bei ausgeschalteter Emitterspannung abgeschätzt. Nach Einsetzen der Korona bei ca. 8 kV ist zunächst ein exponentieller Anstieg der Stromstärke zu beobachten, der dann bei einer Zerstäuberspannung von ca. 18 kV sprunghaft ansteigt. Der exponentielle Anstieg ist auf die Emission von Gasionen durch die Korona zurückzuführen. Die Emission metallischer Partikel setzt bei dem sprunghaften Anstieg der Stromstärke ein. Dies konnte durch On-Line-Messungen mit dem aerodynamischen Größenanalysator sowie durch Probenahmen und anschließender Analyse mit dem REM bestätigt werden. Mit abnehmender Zerstäuberspannung tritt eine charakteristische Hysterese auf, die allerdings nicht wie bei den Flüssigmetallionenquellen unter, sondern über dem ansteigenden Ast liegt. Hier wird vermutet, dass Oxidation die Rückbildung zur sphärischen Spitzenform verhindert und dadurch die Feldstärke an der Spitze länger aufrecht erhalten bleibt.

Der Verlauf des Kollektorstroms verhält sich annähernd proportional zum Emitterstrom. Im unteren Spannungsbereich, bei dem nur Gasentladungen ohne eine Produktion metallischer Partikel zu erwarten sind, ist die Kollektorstromstärke etwa zu 75% reduziert. Nach Einsetzen der Partikelemission aus der Schmelze steigt das Verhältnis auf etwa 85%. Eine exakte Folgerung aus diesem leichten Anstieg lässt sich nur unter Kenntnis der Anteile an Ionen, metallischen und nichtmetallischen Partikeln bilden. Wahrscheinlich ist jedoch, dass der größte Ladungsanteil durch die größeren, hoch geladenen metallischen Partikel hervorgerufen wird. Diese scheinen geringere Transportverluste als die Ionen und die aus der Korona erzeugten nichtmetallischen Partikel aufzuweisen.

7.3 Emissionsfrequenz-Spektren

Neben der Strom-Spannungs-Charakteristik, die den zugehörigen Effektivwert der Stromstärke zu der eingestellten Zerstäuberspannung liefert, kann über das zeit- bzw. frequenzaufgelöste Stromsignal ebenfalls eine Aussage über den Zerstäubungsmodus getroffen werden. Der Messaufbau ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

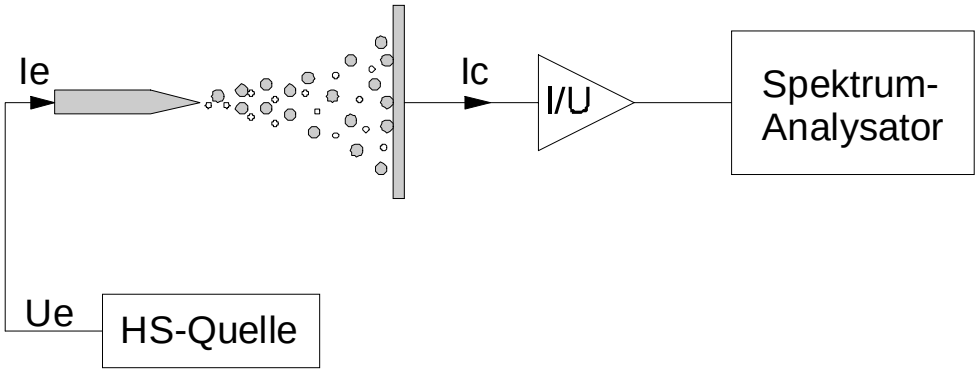


Abbildung 7.4 Prinzip der Emissionsfrequenzmessung

Das hierfür verwendete Messsystem wurde bereits in Kapitel 5 vorgestellt. Der verwendete rauscharme Hochfrequenz-Verstärker (Femto HCA-2M-1M) besitzt einen Verstärkungsfaktor von 10^6 V/A bei einer Bandbreite von 2 MHz. Bei der Verstärkerauswahl ist die Güte, d.h. das Produkt aus Bandbreite und Verstärkung, maßgebend. Hochempfindliche Stromverstärker weisen Werte von bis zu 10^{13} Hz V/A auf. Die hier zu analysierenden Stromsignale liegen in der Größenordnung von einigen nA bis zu einigen µA, so dass der Verstärkungs- und Rauschfaktor zu Gunsten einer höheren Bandbreite für die Emssionsfrequenzmessungen begrenzt wurde.

Für alle Messungen wurde zu dem eigentlichen Messsignal im normalen Betriebszustand jedesmal das Grundrauschen bei ausgeschalteter Zerstäuber- und Heizspannung sowie das Signal für die maximale Zerstäuberspannung bei ausgeschalteter Heizung mit aufgenommen. Letzteres Signal soll Entladungen detektieren, die durch Gasionisation oder Kriechströme von schlecht isolierenden Bauteilen entstehen, ohne dass Partikel emittiert werden. Abbildung 7.5 zeigt typische Emissionsspektren von verschiedenen Prozesszuständen einer $Sn_{60}Pb_{40}$-Zerstäubung mit einem Nadelemitter.

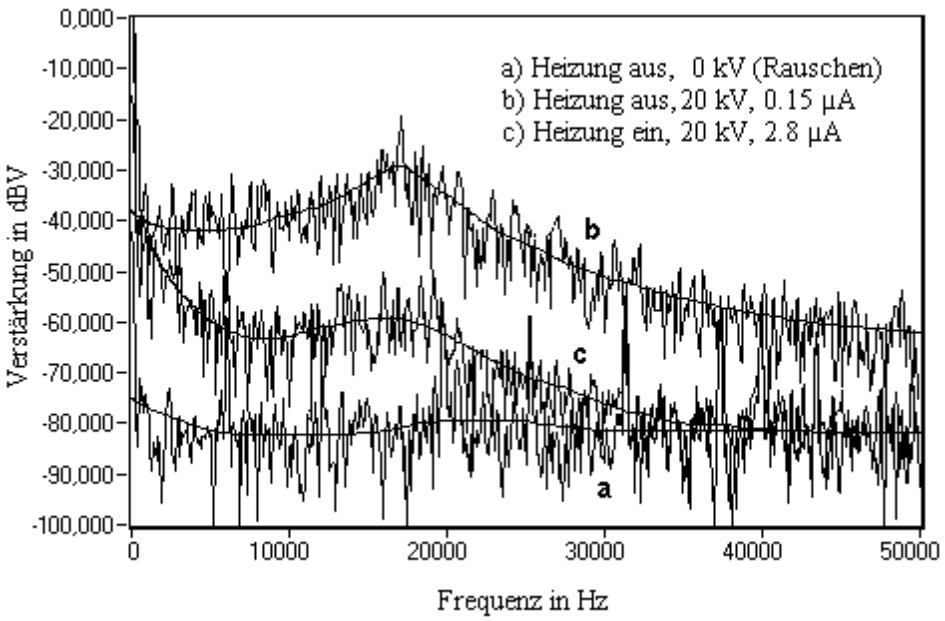


Abbildung 7.5 Emissionsspektren für unterschiedliche Prozesszustände des Zerstäubers

Das Spektrum (a) zeigt das Rauschen des Verstärkers bei ausgeschalteter Heizung und Emitterspannung. Kurve (b) zeigt das Spektrum einer Gasentladung, die bei ausgeschalteter Heizung aufgenommen wurde. Zu sehen ist, dass der Gleichanteil gestiegen ist und sich ein Modus bei 18 kHz gebildet hat, der auch nach Einschalten der Heizung erhalten bleibt. Das Spektrum einer Zerstäubung ist in (c) zu sehen. Hier stieg der Gleichanteil um mehrere Größenordnungen an, wobei der Modus bei 18 kHz stark abnahm. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieser Modus auf eine pulsierende Korona zurückzuführen. Die Emissionsfrequenzen metallischer Partikel konnten mit den aufgenommenen Spektren nicht direkt ermittelt werden, da nach Einschalten der Heizung kein weiterer erkennbarer Modus zu erkennen war. Wahrscheinlich ist, dass sich der Emissionsstrom durch die hohen Emissionsfrequenzen der geladenen Partikel als kontinuierlicher Strom mit dem stark erhöhten Gleichanteil überlagert. In höheren Spektralbereichen bis zu 1 MHz konnte kein weiterer Modus entdeckt werden.

7.4 Mobilitätsverteilungen

Die Ausbeute an definierten Metallpartikeln hängt entscheidend von der zeitlichen Stabilität des Zerstäubungsprozesses ab. Eine Beobachtung bzw. effektive Optimierung des Prozesses ist allerdings nur mit Online-Messverfahren möglich. Durch Messung der Ladungsströme an den Elektroden kann z.B. eine Aussage über den Zerstäubungsmodus getroffen werden und die Verwendung des DMA und des Flugzeitmassenspektrometers liefern eine Aussage über die Größe, den Ladungszustand und die Anzahlkonzentration der Partikel.

An einer $Sn_{60}Pb_{40}$-Zerstäubung wurden Messungen über einen Zeitraum von mehreren Stunden durchgeführt und die Mobilitätsverteilungen mit dem DMA gemessen. Die Ergebnisse sind in Form der gemessenen Spannungsverteilungen in Abbildung 7.6 dargestellt.

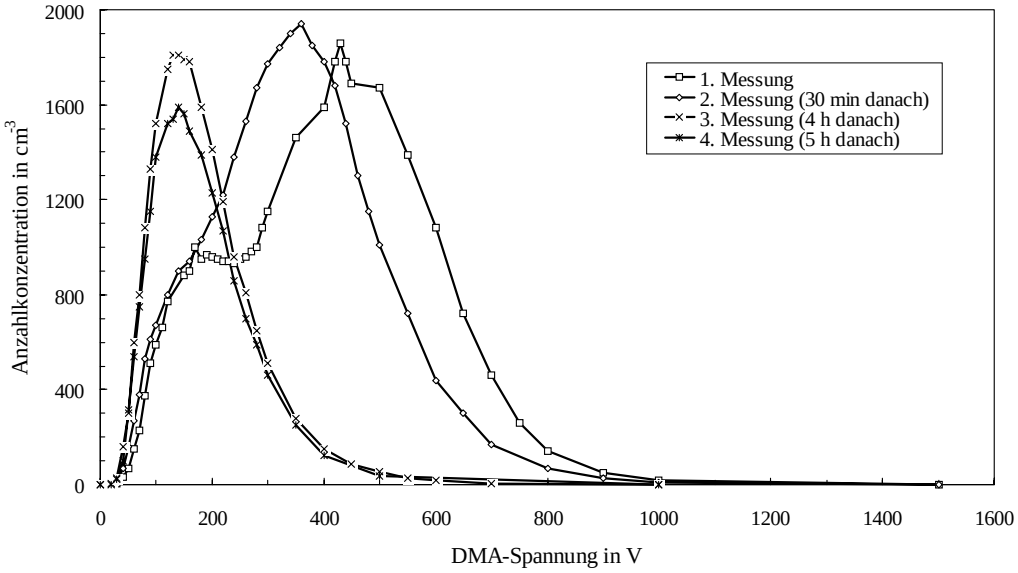


Abbildung 7.6 Zeitliche Änderung der gemessenen DMA-Spannungsverteilungen

Die zunächst bimodale Verteilung geht nach einigen Stunden in eine unimodale Verteilung über, wobei die Fraktion mit der geringeren Mobilität sich zu höheren Mobilitäten verschiebt. Das bedeutet, dass sich die Partikelgröße mit der Zeit verringert oder aber der Ladungszustand erhöht. Hierfür ist mit großer Wahrscheinlichkeit die Oxidation des Flüssigmetalls verantwortlich. Die Fraktion mit der höheren Mobilität blieb während der Messungen stabil. Es wird vermutet, dass diese Fraktion aus geladenen Nanopartikeln besteht, die aus Gasentladungen gebildet werden, während die instationäre Fraktion emittierte Metallpartikel sind, deren physikalischer Zustand und Anzahlkonzentration sich durch die Oxidation der Emitterspitze ändert.

Die Partikelgröße ist aus dem elektrischen Mobilitätsspektrum bei unbekannter Ladungsverteilung nicht bestimmbar. Allerdings kann der DMA für eine Online-Überwachung des Zerstäubungsprozesses eingesetzt werden, um bei Änderung eines Prozessparameters eine Änderung des Mobilitätsspektrums zu beobachten. Zwei wichtige Parameter bei der ESZ sind die Emissionsspannung und der Emissionsstrom, wobei der Strom in sehr komplexer Weise von der vorgegebenen Spannung, der Elektrodengeometrie, dem Zerstäubungsmodus sowie von der Flüssigkeit und dem Prozessgas abhängig ist. Grobe analytische und empirische Zusammenhänge existieren bisher nur für dielektrische Flüssigkeiten oder für Flüssigmetalle im Vakuum /Driesel, 1996/. Die Messungen mit dem DMA könnten aber wichtige Hinweise für die Vorhersage und Berechnung der Partikelgröße aus den Prozessparametern liefern. Hier kann direkt der Einfluss der angelegten Spannung auf

den Emissionsstrom und die Mobilitätsverteilung ermittelt werden. Abbildung 7.7 zeigt die mit einem DMA gemessenen Mobilitätsverteilungen für unterschiedliche effektive Zerstäuberspannungen und -ströme.

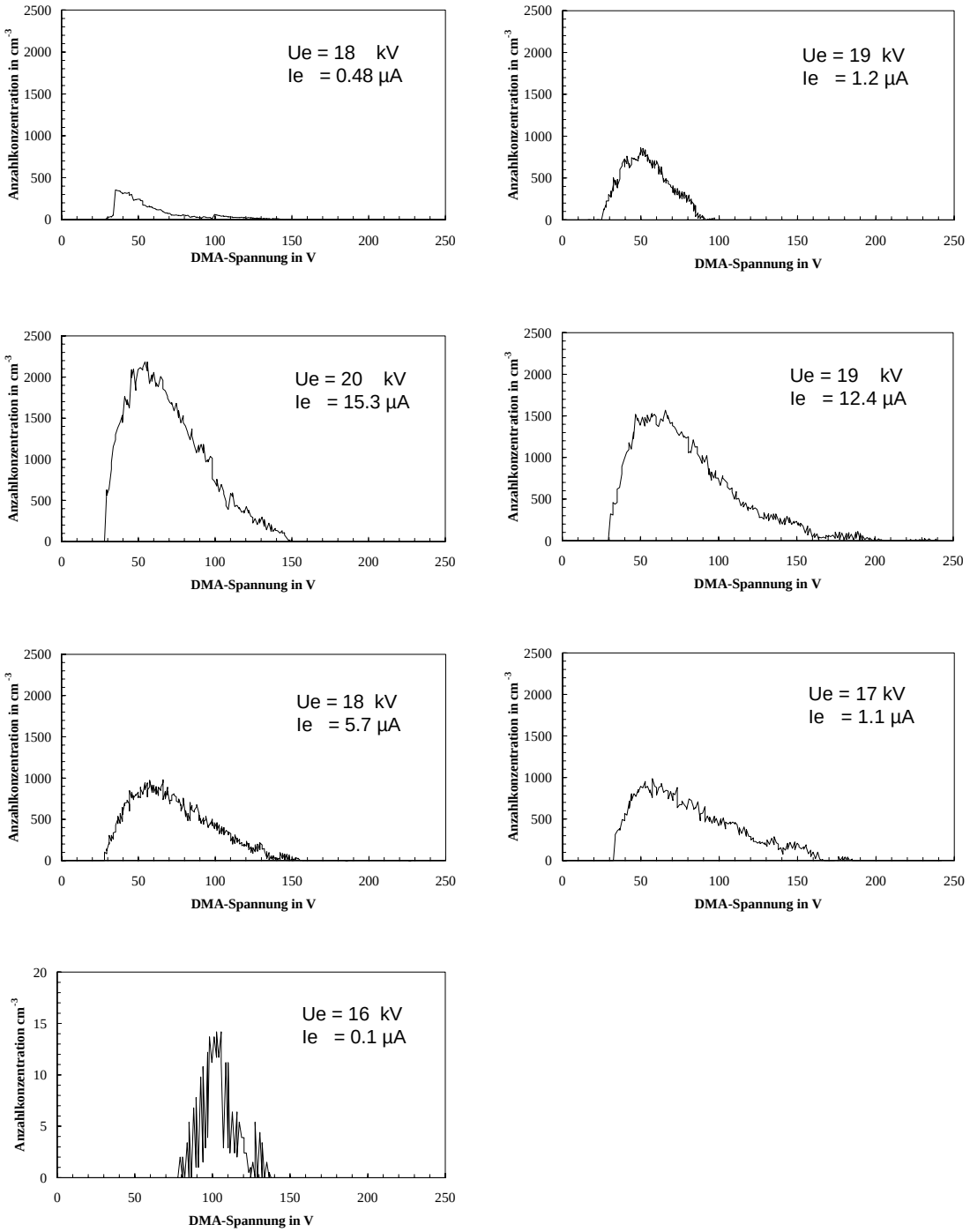


Abbildung 7.7 Gemessene DMA-Spannungsspektren aus einer $Sn_{60}Pb_{40}$-Zerstäubung bei verschiedenen Emitterspannungen und -strömen

Eine signifikante Verteilung konnte erst ab einer Emitterspannung von etwa 18 kV gemessen werden. Dies entspricht den experimentellen Erfahrungen nach der Spannung, bei der die Produktion metallischer Partikel einsetzt. Nach weiterer Erhöhung der Zerstäuberspannung änderte sich zwar die Gesamtanzahlkonzentration, aber nicht die Verteilungsform. Unklar ist, wie groß der Anteil ein- oder zweifach geladener nichtmetallischer Nanopartikel im Mobilitätsspektrum ist. Nach Abbildung 6.11 liegen sowohl die geladenen Nanopartikel als auch die dem DMA entnommenen metallischen Partikel in diesem Mobilitätsbereich. Nach Herabsetzen der Zerstäuberspannung konnte ein Hystereverhalten beobachtet werden. Bereits bei 19 kV lag die Gesamtanzahlkonzentration deutlich über der vom ansteigenden Ast und die Zerstäubung konnte bis unter 17 kV aufrechterhalten werden. Bei etwa 16 kV zeigte sich eine deutliche Veränderung im Mobilitätsspektrum, was auf ein Aussetzen der Zerstäubung schließen lässt. Die Vermutung liegt nahe, dass dieses Spektrum von den aus der Korona erzeugten nichtmetallischen Partikeln stammt. Da jedoch der Anteil an der Gesamtpartikelemission während der Zerstäubung so gering ist, hebt er sich aus den anderen Mobilitätsspektren nicht ab.

8 Erzeugung granularer Filme

In vielen Technologiebereichen werden granulare metallische Filme als Korrosionsschutz oder elektrisch leitende Schicht benötigt. Die häufigste angewandte Beschichtungsmethode ist das Zersprühen von gelösten oder geschmolzenen Feststoffen mit anschließender Trocknung oder Aushärtung des aufgetragenen Filmes. Dabei wird die Flüssigkeit unter Zuhilfenahme gasförmiger oder flüssiger Hilfsmedien mit hoher Geschwindigkeit verdüst und auf der Oberfläche mechanisch abgeschieden. Der Vorteil hierbei ist der erzielbare hohe Massendurchsatz und die Verwendbarkeit vieler Materialien. Die Nachteile sind die relativ großen Partikeldurchmesser bei einer breiten Größenverteilung, die Kontamination der Partikel mit den Hilfsmedien und der schlechte Ausnutzungsgrad der Metallschmelze. Zudem ist die Beschichtung lokal begrenzter Regionen häufig nur mit Masken möglich, da das erzeugte Spray schlecht fokussiert werden kann. Die elektrostatische Zerstäubung bietet hier Vorteile: eine effektivere Ausnutzung der Metallschmelze und eine verbesserte Abscheidecharakteristik durch elektrostatische Kräfte, bei der auch Benetzungen außerhalb des Sichtbereiches möglich sind. Allerdings ist die Auswahl der Flüssigkeiten aufgrund der physikalischen Anforderungen sehr eingeschränkt.

Die Herstellung granularer Metallfilme durch elektrostatische Zerstäubung wurde bereits mit Flüssigmetallionenquellen im Vakuum untersucht /D’Cruz und Pourrezaei, 1985/. Schichtdicke und Partikelgröße waren dabei abhängig von der Emissionsstromstärke und der Zerstäubungszeit. In den vorliegenden Versuchen zur Erzeugung granularer Dünnfilme wurde das Verfahren erstmals in gasförmigen Umgebungen realisiert. Der bei der Beschichtung entstehende Depositionsbereich weist drei unterschiedliche Zonen, die in Abbildung 8.1 als Bereiche unterschiedlicher Helligkeit erkennbar sind.

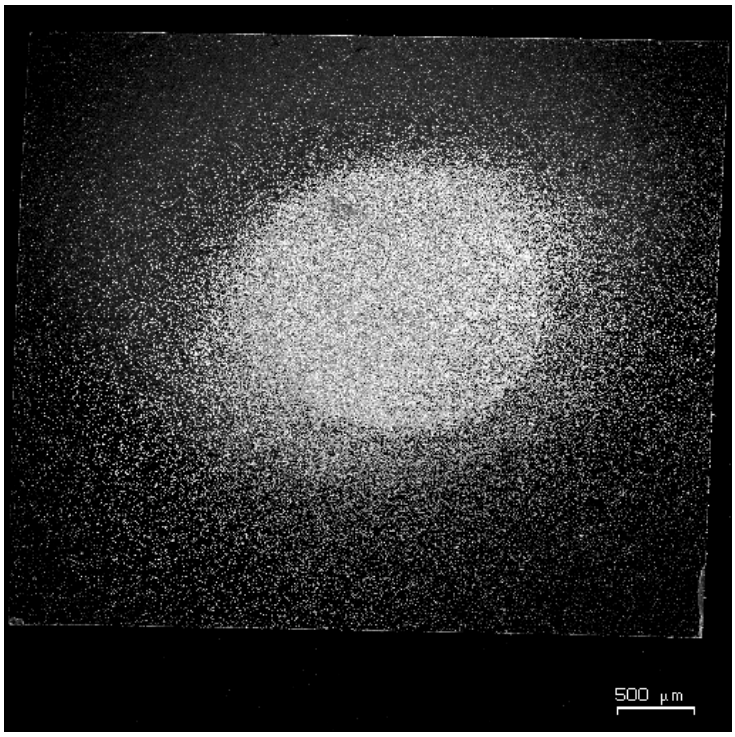
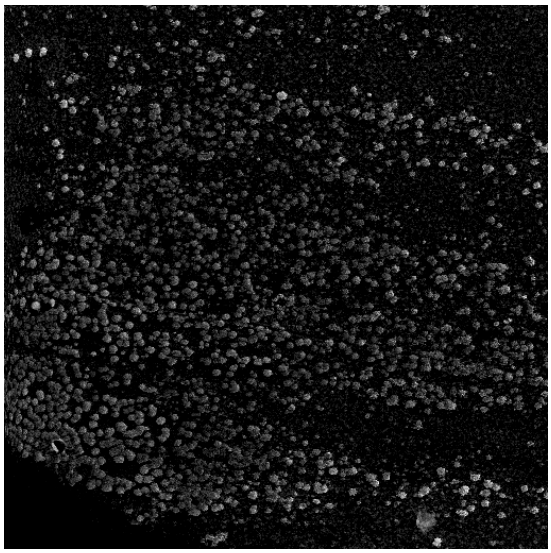


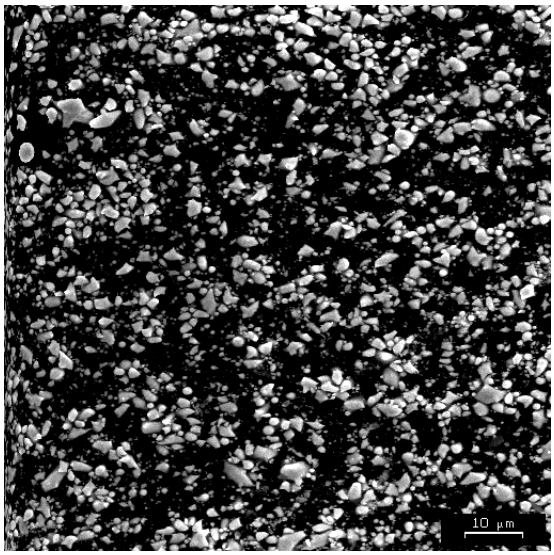
Abbildung 8.1 Kreisförmiger granularer Belag aus $Sn_{60}Pb_{40}$-Partikeln. Der Durchmesser der inneren hellen Zone beträgt ca. 1.5 mm

Der innere helle, scharf abgegrenzte Bereich (Fokus) besitzt einen Durchmesser von ca. 1.5 mm bei einem Abstand des Emitters zum Kollektor von 15 mm. Dies entspricht einem mittleren Öffnungswinkel des Sprühkegels von 7.6°. Bei Vergrößerung des Abstandes zwischen Emitter und Kollektor weitet sich der Öffnungswinkel durch den Raumladungseffekt der geladenen Partikelwolke und die einzelnen Zonen vermischen sich zunehmend, so dass die Ränder unscharf werden. Für die Erzeugung lokal begrenzter Spots, z.B. auf Kontaktierungsflächen elektronischer Bauteile, wäre ein kurzer Abstand zwischen Emitter und Oberfläche von Vorteil.

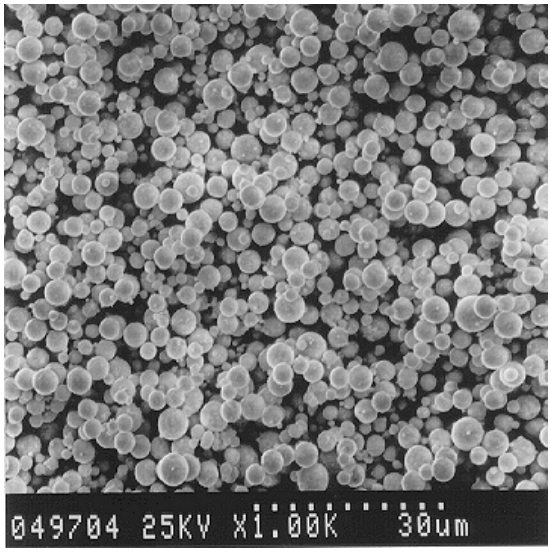
Bei näherer Betrachtung der Filmmorphologie stellte sich heraus, dass die erzeugten Filme im Fokus eine sehr homogene Belegungsdichte aufwiesen. Typischerweise bilden sich bei der elektrostatischen Deposition geladener Partikel fraktale Äste, die durch Änderung der lokalen Feldstärke von bereits abgeschiedenen Partikeln stammen. Die hier erzeugte homogene Belegung lässt vermuten, dass durch die hohe Emissionsgeschwindigkeit und die relativ hohe Trägheit der mikronen Partikel eine Sprühkompaktierung stattfindet. Zudem wird durch die hohe gleichnamige Partikelladung die Agglomeration der Partikel in der Gasphase stark reduziert. Abbildung 8.2 zeigt REM-Aufnahmen vom Fokus der Depositionsbereiche unterschiedlicher Filme.



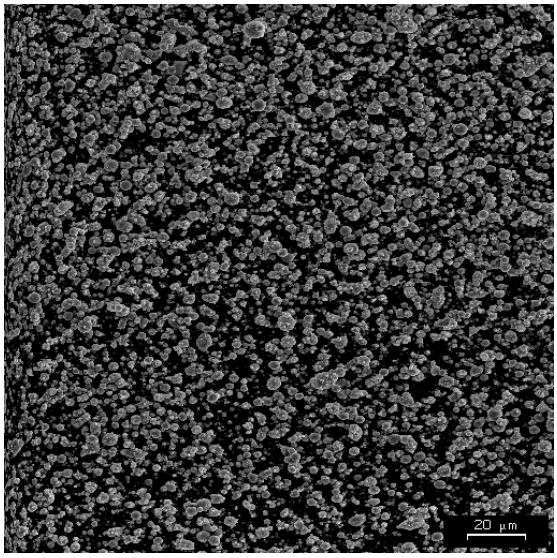
a) Ga



b) In



c) Lötzinn



d) Woodsches Metall

Abbildung 8.2 Partikel- und Filmmorphologien im Fokusbereich der erzeugten Filme

Alle Aufnahmen zeigen die Ergebnisse nach halbstündiger Betriebsdauer. Für Gallium (Abbildung 8.2a) konnte nur eine geringe Belegungsdichte von ein bis zwei Partikellagen bei einer stärker ausgeprägten inhomogenen Schichtdicke beobachtet werden. Bei Indium (Abbildung 8.2b) war die Belegungsdichte insgesamt höher, allerdings wurden auch hier Domänen mit unterschiedlicher Belegungsdichte beobachtet. Die Schichtdicken variierten nach einstündiger Betriebszeit je nach Domäne von einer Partikellage bis zu mehreren zehn Mikrometern. Die besten Resultate konnten mit den verwendeten Legierungen erzielt werden. Insbesondere bei $Sn_{60}Pb_{40}$ (Abbildung 8.2c) konnten sehr homogene Filme mit Schichtdicken von bis zu einigen hundert Mikrometern bei einer relativ schmalen Partikelgrößenverteilung

erzielt werden. Für das Woodsche Metall (Abbildung 8.2d) wurden ähnliche Werte erzielt, allerdings bei einer breiteren Partikelgrößenverteilung.

Die Ergebnisse der Größenanalysen zeigten in Kapitel 6.2 bereits, dass die erzeugten Partikel eine relativ breite Größenverteilung aufweisen. Für den Einsatz eines Klassierungsverfahrens zur Entnahme von Partikeln einer schmalen Größenfraktion wurde zunächst geklärt, ob die unterschiedlichen Fraktionen in der Sprühwolke zufällig oder geordnet verteilt sind. Dazu wurden die drei typischen Zonen, die in Abbildung 8.1 zu sehen sind, mit dem REM näher untersucht. Abbildung 8.2 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen.

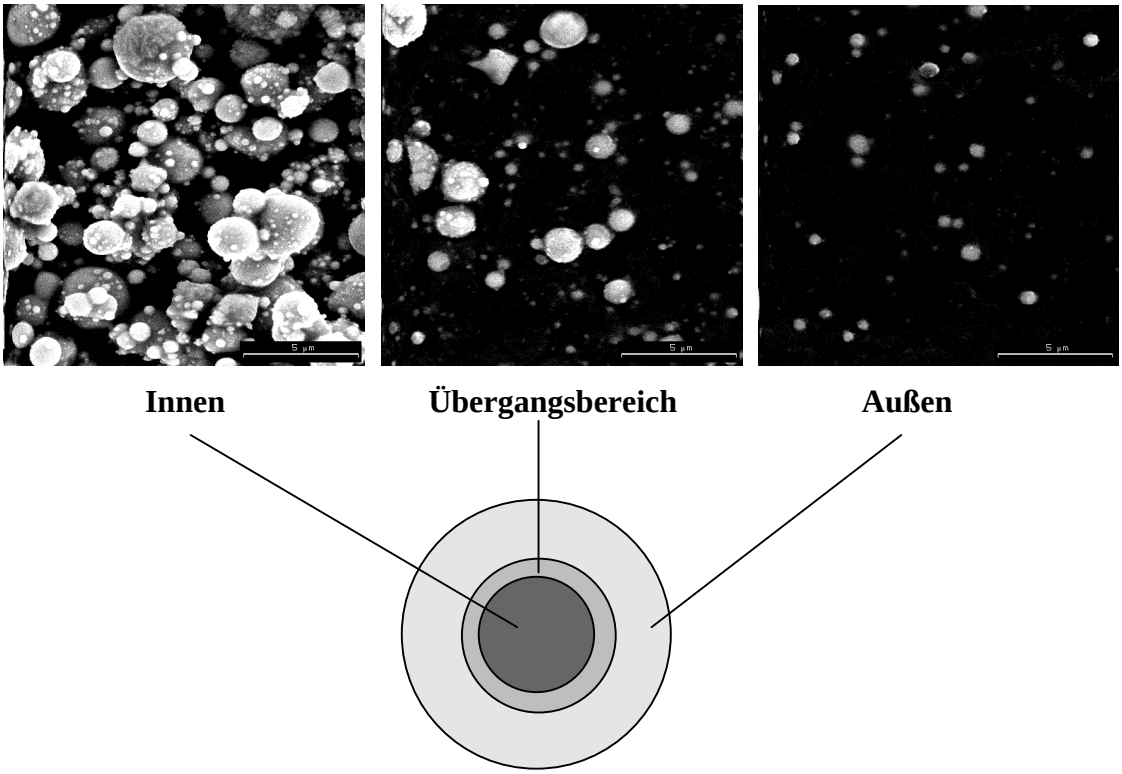


Abbildung 8.2 REM-Aufnahmen von $Sn_{60}Pb_{40}$-Partikeln aus den drei charakteristischen Depositionszonen auf der Kollektorelektrode

Es konnte festgestellt werden, dass neben der unterschiedlich starken Partikelbelegung auch die Partikelgröße im Mittel mit der Entfernung von der Emissions-Symmetrieachse abnimmt. Dieser selbstinduzierte Klassierungseffekt kann jedoch nicht nur auf die elektrische Partikelmobilität und die damit verbundene Aufweitung der Partikelwolke durch Raumladungseffekte zurückzuführen sein. Betrachtet man die größenabhängige elektrische Mobilität für Partikel mit einer Rayleigh-Aufladung nach Abbildung 6.12, so erkennt man, dass die elektrische Mobilität nicht eindeutig einer Partikelgröße zugeordnet werden kann. Geringer geladene Nanopartikel unter 230 nm weisen gleiche Mobilitäten wie hochgeladene mikrone Partikel auf. Die Klassierung der Partikel aufgrund ihrer elektrischen Mobilität und

Trägheit wurde auch in Simulationen bestätigt, die in Kapitel 9.5.2 präsentiert werden. Hier wurden die Trajektorien unter Berücksichtigung von Raumladungs- und Trägheitseffekten von Partikeln definierter Größen- und Ladungsverteilung berechnet.

Ein Einfluss der Emissionsstromstärke bzw. der Zerstäuberspannung auf die Partikel- und Filmmorphologie war im betrachteten Spannungsbereich nicht zu beobachten. Ein stärkerer Einfluss auf die Filmmorphologie konnte bei Erhöhung der Emittertempereatur um mehr als 100°C über dem Schmelzpunkt der $Sn_{60}Pb_{40}$-Schmelze festgestellt werden. Durch die erhöhte Emissionstemperatur der Partikel sowie der erhöhten Wärmeübertragung durch die Umgebungsmedien wurde eine partielle Verschmelzung der noch teilweise flüssigen Partikel bei Impaktion auf der Kollektorelektrode erreicht. Eine komplette Wiederverschmelzung der Partikel auf der Kollektorelektrode konnte jedoch nicht beobachtet werden. Bei weiterer Temperaturerhöhung kam es zu elektrischen Funkenentladungen und zur Bildung von zusätzlichen Partikeln aus der Gasphase.

9 Numerisches Modell zur Beschreibung der Partikeldynamik im stationären Sprühzustand

Ziel der Modellierung ist, den Transportprozess der gasgetragenen, elektrisch geladenen Partikel von der Emission bis zur Deposition zu simulieren und die daraus gewonnenen Ergebnisse für die Optimierung des Zerstäubungsprozesses einzusetzen. Weiterhin tragen diese Ergebnisse zum Verständnis grundlegender Phänomene, wie die selbstinduzierte Klassierung, bei. In den numerischen Modellen wird eine vereinfachte Geometrie des Flüssigmetallzerstäubers zugrunde gelegt. Unter Berücksichtigung der externen elektrischen Felder, der Raumladungsfelder durch die geladenen Partikel und der Transportprozesse im Gas werden die axialsymmetrischen, zweidimensionalen Trajektorien und die daraus resultierende stationäre Geometrie der Sprühwolke berechnet. In einem erweiterten Modell wird zudem der elektrische Strom abgeschätzt, der durch die Abscheidung der geladenen Partikel auf der Kollektorelektrode induziert wird. Ein drittes modifiziertes, eindimensionales Modell errechnet das Geschwindigkeitsprofil von Partikeln, die auf der Symmetrieachse emittiert werden.

9.1 Herleitung des numerischen Modells

9.1.1 Numerische Feldberechnung

Die elektrostatische Zerstäubung leitender Flüssigkeiten ist mit einer sehr hohen elektrischen Aufladung der dispergierten Phase bis zur sogenannten Rayleigh-Grenze /Hinds, 1984/ verbunden, was zu einer starken Kopplung zwischen Partikeldynamik und elektrischem Feld führt. Bei Verwendung flüssiger Metalle werden zudem von der Emitterspitze Ionen emittiert, die sowohl den Zerstäubungsprozess als auch die Partikelbewegung beeinflussen.

Ein vollständiges Modell zur Beschreibung der hydrodynamischen Vorgänge im Flüssigkeitskegel bis zur Partikelemission existiert bislang nicht. Viele Studien beschäftigen sich mit der analytischen oder numerischen Beschreibung der Form und der Länge des Flüssigkeitskegels und des Fadens im Kegel-Faden-Modus /Mestel, 1994M; Shtern und Barrero, 1994; Pantano, Ganan-Calvo und Barrero, 1994/. Von Interesse für das vorgestellte Modell sind hier hauptsächlich die Partikelemissionsorte und -geschwindigkeiten. Ein erstes Modell, welches den gesamten Zerstäubungsprozess des Kegel-Faden-Modus für dielektrische Flüssigkeiten unter Einteilung in die drei Phasen 1. Kegel- und Fadenbildung, 2. Zerfall des Fadens und Tropfenbildung sowie 3. Tropfentransport unter teilweise vereinfachten Bedingungen beschreibt, wurde von Hartman /Hartman, 1999/ fast zeitgleich mit der vorliegenden Arbeit veröffentlicht. Die drei Prozessabschnitte wurden voneinander entkoppelt und anschließend zu einem mathematischen Gesamtmodell überlagert.

Die Geometrie des Flüssigkeitskegels ist hauptsächlich abhängig von der angelegten Spannung und den physikalischen Eigenschaften der verwendeten Flüssigkeit. Mit zunehmender Spannung verringert sich der Spitzenradius und erhöht sich die Länge des Flüssigkeitskegels. Hochviskose Flüssigkeiten bilden im Kegel-Faden-Modus einen sehr langen Faden bei einem relativ spitzen Kegelwinkel. Flüssigmetalle neigen aufgrund ihrer guten elektrischen Leitfähigkeit zu einem eher stumpfen Kegel mit extrem feinen Spitzenradien bzw. Fadendurchmessern von einigen zehn Nanometern /Driesel, 1994/. Insbesondere der Spitzenradius besitzt einen großen Einfluss auf das resultierende elektrische Feld und damit auf die Partikeldynamik während der Emission. Im vorliegenden Fall wurden die experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 6.4 herangezogen und eine statische Kegelgeometrie mit einer Länge von 800 µm und einem Halbwinkel von 43° gewählt.

Die Elektrodengeometrie ist dem Flüssigmetallzerstäuber angenähert und beschreibt ein zylindrisches, axialsymmetrisches Elektrodensystem. Dabei kann sowohl das Zweielektrodensystem, bestehend aus Emitter und Kollektor, als auch das Dreielektrodensystem mit der zusätzlichen Extraktorelektrode simuliert werden. Diese dient lediglich zur Aufrechterhaltung der Zerstäubung, so dass sich die Sprühwolke in Form eines Freistrahls entwickeln kann. Das geometrische Modell des Elektrodensystems ist in Abbildung 9.1 grafisch dargestellt.

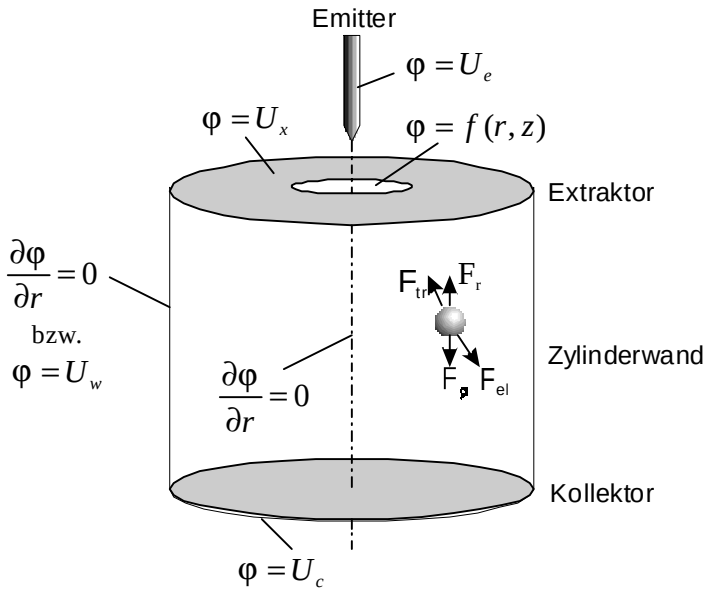


Abbildung 9.1 Modell des zylindrischen, axialsymmetrischen Elektrodensystems

Die Elektroden besitzen konstanten Potentiale U_e, U_x und U_c. In der Simulation kann an die Zylinderwand ein zusätzliches Potential U_w gelegt werden, oder aber die Platten können als unendlich ausgedehnt betrachtet werden, so dass der Einfluss der Wandbegrenzung auf die Partikelbewegung entfällt.

Durch die zylindrische axialsymmetrische Elektrodenanordnung existieren keine winkelabhängigen Größen und alle Gleichungen enthalten nur die Ortskoordinaten r und z. Für alle weiteren Berechnungen und Darstellungen genügt somit eine Halbebene, was den Speicherbedarf des Rechners reduziert und die Auflösung der Rechengenauigkeit erhöht.

Die Poisson-Gleichung für axialsymmetrische Zylinderkoordinaten lautet nach /Wolff, 1989/

$$\Delta\varphi = \frac{1}{r}\frac{\partial\varphi}{\partial r} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon}, \qquad r \neq 0 \tag{9.1}$$

und wird zunächst für zwei Grenzwerte betrachtet. Auf der Symmetrieachse ergeben sich wegen $r \to 0$ Singularitäten für alle Potentiale, so dass der Grenzwert berechnet wird zu

$$\lim_{r\to 0}\frac{\partial\varphi/\partial r}{r} = \lim_{r\to 0}\frac{\partial^2\varphi/\partial r^2}{1} = \frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2} \tag{9.2}$$

und für die Poisson-Gleichung ergibt sich

$$\Delta\varphi = 2\frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon}, \quad r \to 0. \tag{9.3}$$

Für den zweiten Grenzwert $r \to \infty$ erhält man

$$\Delta\varphi = \frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}, \qquad r \to \infty, \tag{9.4}$$

was sich mit der Poisson-Gleichung für kartesische Koordinaten deckt und den Fall unendlich ausgedehnter Elektrodenplatten repräsentiert.

Die Berechnung der Potentialverteilung für die gegebene Elektrodenanordnung wurde mit der Methode der finiten Differenzen realisiert /Hockney, 1988; Zou, 1993/. Dafür wurde die r,z-Halbebene im Bereich $0 \le r \le R_a$ und $0 \le z \le L$ in ein Raster von Potentialpunkten mit der Anzahl N_r und N_z nach Abbildung 9.2 aufgeteilt.

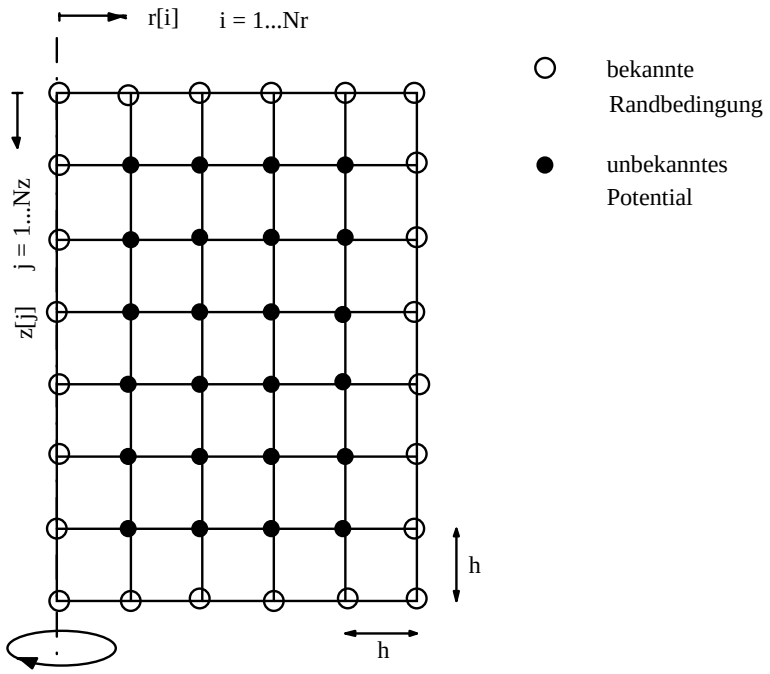


Abbildung 9.2 Axialsymmetrisches Potentialfeld in der diskreten r,z-Halbebene

Die Schrittweite $h_r = h_z = h$ zwischen den Gitterpunkten ist in beiden Koordinatenrichtungen gleich. Zur Lösung der Poisson-Gleichungen müssen die Potentialbedingungen auf dem Rand vollständig bekannt sein. Im vorliegenden axialsymmetrischen Problem herrscht auf allen Elektroden ein konstantes Potential. Auf der Symmetrieachse gehorcht das Potential der Bedingung $\frac{\partial \varphi}{\partial r} = 0$, d.h. es treten nur axiale Feldkomponenten auf. Der Zylindermantel des Simulationsmodells kann sowohl als Elektrode wie auch für den Fall unendlich ausgedehnter Platten ausgelegt werden. Für den Fall, dass der Zylinder einen festen, metallischen Mantel besitzt, liegt dieser auf dem konstanten Potential U_w. Für den Fall unendlich ausgedehnter Platten wird das Potential nach Gleichung 9.4 berechnet. Das Potential auf dem ‚oberen Zylinderdeckel' wird nach Gleichung 9.1 bestimmt.

Damit sind die Randbedingungen der Elektrodenanordnung festgelegt und die unbekannte Potentialverteilung kann im Innenbereich berechnet werden. Durch Überführung der Poisson-Gleichungen 9.1, 9.3 und 9.4 in die entsprechenden Differenzengleichungen ist eine numerische Behandlung der Gleichungen mit iterativen Algorithmen möglich. In diesem Fall wird der häufig verwendete 'Fünf-Punkt-Kreuz'-Operator benutzt, d.h. das gesuchte Potential hängt iterativ nur von den vier direkt benachbarten Potentialen ab. Mit den Laufindizes i für die r-Koordinate und j für die z-Koordinate sowie dem Rasterabstand $\Delta r = \Delta z = h$ und der radialen Komponente $r = i \cdot h$ ergeben sich die diskretisierten Gleichungen 9.5 bis 9.7.

$$\varphi_0 = \frac{1}{4}\left[\varphi_E\left(1+\frac{1}{2i}\right)+\varphi_W\left(1-\frac{1}{2i}\right)+\varphi_N+\varphi_S+h^2\frac{\rho_0}{\varepsilon}\right], \quad i \neq 0 \qquad 9.5$$

$$\varphi_0 = \frac{1}{6}\left[4\varphi_E+\varphi_N+\varphi_S+h^2\frac{\rho_0}{\varepsilon}\right], \quad i = 0 \qquad 9.6$$

$$\varphi_0 = \frac{1}{4}\left[\varphi_N+\varphi_S+\varphi_E+\varphi_W+h^2\frac{\rho_0}{\varepsilon}\right], \quad i \to \infty . \qquad 9.7$$

φ_0 ist das gesuchte Potential im Punkt [i,j], φ_E das ‘östliche’ Potential im Punkt [i+1,j], φ_W das ‘westliche’ im Punkt [i-1,j], φ_N das ‘nördliche’ im Punkt [i,j-1] und φ_S das ‘südliche’ im Punkt [i,j+1].

Das hier verwendete Iterationsverfahren ist ein modifiziertes Gauss-Seidel-Verfahren, die sogenannte SOR-Iteration (Succesive Over-Relaxation) /Filippov, 1991; Hockney und Eastwood, 1988; Zou, 1993/. Sie bietet den Vorteil der beschleunigten Konvergenz für große Felder und verkürzt damit die Rechenzeit je nach Feldgeometrie bis auf ein Zehntel. Dabei wird nach jeder Iteration das neue Potential φ^{neu} mit dem alten Wert φ^{alt} verglichen und die Differenz R_0, auch Residuum genannt, mit einem Beschleuninigungsfaktor α multipliziert und zum alten Wert addiert

$$\varphi_0^{neu} = \varphi_0^{alt} + \alpha R_0 \qquad 9.8$$

mit

$$R_0 = \varphi_0^{neu} - \varphi_0^{alt} . \qquad 9.9$$

Der Beschleunigungsfaktor liegt im Bereich $1 < \alpha < 2$ und kann empirisch ermittelt werden. Die Iterationsdauer richtet sich dabei je nach der vorgegeben unteren Fehlergrenze, den Randbedingungen und den vorhandenen Raumladungen. Letztere werden zunächst in einer definierten Anfangsverteilung als statisch angenommen und nach Konvergenz des Potentialfeldes durch die Berechnung der Partikeltrajektorien neu verteilt.

Aus der Potentialverteilung kann nun das Vektorfeld der elektrischen Feldstärke aus der Maxwell-Gleichung abgeleitet werden zu

$$\vec{E}(r,z) = -\nabla\varphi(r,z) \qquad 9.10$$

In finiten Differenzen ergibt sich für die radiale und axiale Feldkomponente

$$E_0^r = \frac{\varphi_W - \varphi_E}{2h} \qquad 9.11$$

und

$$E_0^z = \frac{\varphi_N - \varphi_S}{2h}. \qquad 9.12$$

Die elektrische Feldstärke weist auf den Elektroden wegen $\varepsilon \to \infty$ nur eine Normalkomponente und auf der Symmetrieachse nur eine Axialkomponente auf.

9.1.2 Partikeltransport in Gasen

Ein Aerosol ist ein Zweiphasensystem, das aus einer dispersen Phase, den feinverteilten Partikeln, und einer Kontinuumsphase, dem umgebenden Gas, besteht. Diese beiden Phasen sind in stetiger Wechselwirkung miteinander, die sich in Form von elastischen Stößen sowohl zwischen Partikeln und Gasmolekülen als auch zwischen Gasmolekülen und Partikeln untereinander statistisch beschreiben lassen.

Eine charakteristische Größe zur Beschreibung der Gaskinetik ist die mittlere freie Weglänge λ der Gasmoleküle, die den Weg zwischen zwei Zusammenstößen darstellt. Die mittlere freie Weglänge ist abhängig von Druck und Temperatur des Gases sowie dem Durchmesser der Gasmoleküle d_m, d.h. deren mittlerem Stoßquerschnitt, und kann nach /Hinds, 1982/ abgeschätzt werden werden zu

$$\lambda(P,T) = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d_m^2 P}, \qquad 9.13$$

wobei P der absolute Druck, T die absolute Temperatur und $k = 1.38 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J \cdot K^{-1}}$ die Boltzmann-Konstante ist. Für die eingesetzten Gase bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen existierten nicht immer Daten in der Literatur, so dass diese Näherung für die Bestimmung der mittleren freien Weglänge herangezogen wurde. Die Wechselwirkung zwischen Partikeln und Gasmolekülen kann je nach Partikelgröße in drei Bereiche unterteilt werden, dem Kontinuumsbereich, dem Übergangsbereich und dem freimolekularen Bereich.

Der Kontinuumsbereich gilt für Partikel, deren Durchmesser deutlich größer als die mittlere freie Weglänge ist (λ = 0.067 µm für Luft bei Normalbedingung), d.h. das Partikel beschreibt bei Kollision mit den Gasmolekülen keine statistische Bewegung. Hier wird das klassische Stokesche Gesetz (Gleichung 9.14) angewandt, das die Partikelbewegung in einer Flüssigkeit durch eine Reibungskraft F_d ausdrückt

$$\vec{F}_d = 3\pi\eta_g \vec{v}_p d_p, \qquad d_p > 1\ \mu\mathrm{m}. \qquad 9.14$$

Dabei ist η_g die dynamische Viskosität des Gases ($\eta_g = 1.81 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{Pa \cdot s}$ für Luft bei Normalbedingung) und v_p die Geschwindigkeit des Partikels.

Für Partikelgrößen $d_p < 1$ µm dringt man unter Normalbedingungen in den Übergangsbereich vor, bei dem der Partikeldurchmesser die Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle aufweist. Während bei dem Stokeschen Gesetz die Annahme getroffen wird, dass die Strömungsgeschwindigkeit an der Partikeloberfläche null ist, gilt dies hier nicht mehr. Die Partikel driften aufgrund eines 'Schlupfes' an deren Oberfläche schneller, als nach dem Stokeschen Gesetz angenommen wird. Gleichung 9.14 muss demnach mit einer Korrektur versehen werden, dem sogenannten Cunningham-Korrekturfaktor C_c. Für den Übergangsbereich existiert nach /Cunningham, 1910/ eine analytische Funktion, die nur von der mittleren freien Weglänge und dem Partikeldurchmesser abhängt

$$C_c(d_p) = 1 + 2.52\frac{\lambda(P,T)}{d_p}, \qquad d_p > 0.1\ \mu\mathrm{m}. \qquad 9.15$$

Gleichung 9.3 ist unter Normalbedingungen gültig für Partikeldurchmesser mit $d_p > 0.1$ µm. Für sehr große Partikel gilt $\lim_{dp\to\infty} C_c = 1$, so dass das Stokesche Gesetz wieder seine Gültigkeit gewinnt. Ändert sich der Gasdruck bzw. Die Gastemperatur, so hat dies auch Einfluss auf die mittlere freie Weglänge und damit auch auf den Gültigkeitsbereich der Gleichung. Es ist somit zunächst zu prüfen, in welchem Bereich Gleichung 9.15 für unterschiedliche Drücke und Temperaturen einsetzbar ist.

Eine bessere Anpassung für kleinere Partikelgrößen bietet der Korrekturfaktor nach Gleichung 9.16, der für eine Auswahl von Gasen unter bestimmten Bedingungen empirisch ermittelt wurde und unter Normalbedingung gültig ist für $d_p > 10$ nm:

$$C_c(d_p) = 1 + \frac{2\lambda}{d_p}\left(\alpha + \beta \exp\left(-\gamma \frac{d_p}{2\lambda}\right)\right), \qquad d_p > 10\ \mathrm{nm}. \qquad 9.16$$

Die Gaskonstanten α, β und γ wurden hierbei experimentell durch Sedimentstudien ermittelt. Der Nachteil dieser Gleichung ist jedoch, dass sie nicht allgemein für verschiedene Gase bei unterschiedlichen Bedingungen anwendbar ist.

Der freimolekulare Bereich gilt für Partikel, deren Durchmesser deutlich kleiner als die mittlere freie Weglänge ist ($d_p < 0.01$ µm unter Normalbedingung). Hier wird zur Beschreibung der Partikelbewegung die klassische theoretische Gaskinetik angewandt. Dieser Bereich ist jedoch nicht Bestandteil der vorliegenden Untersuchungen, so dass hier nicht näher darauf eingegangen wird.

Bei der Flüssigmetallzerstäubung wurden Absolutdrücke von 1 bis 12 bar und Temperaturen von 30 bis 500 °C eingesetzt. Tabelle 9.1 zeigt eine Auflistung mit den aus Gleichung 9.13 und 9.15 berechneten Slip-Korrekturfaktoren.

d_p [µm]	***N_2*** d_m = 370 pm				***CO_2*** d_m = 407 pm			
	20 °C 1 bar *67 nm*	**500 °C 1 bar** *175 nm*	**20 °C 12 bar** *6 nm*	**500 °C 12 bar** *15 nm*	**20 °C 1 bar** *71 nm*	**500 °C 1 bar** *145 nm*	**20 °C 12 bar** *4 nm*	**500 °C 12 bar** *12 nm*
0.1	2.676	5.422	1.140	1.368	2.291	4.654	1.108	1.305
0.2	1.838	3.211	1.070	1.184	1.645	2.827	1.054	1.152
0.5	1.335	1.884	1.028	1.074	1.258	1.731	1.022	1.061
1	1.168	1.442	1.014	1.037	1.129	1.365	1.011	1.030
2	1.084	1.221	1.007	1.018	1.065	1.183	1.005	1.015
5	1.034	1.088	1.003	1.007	1.026	1.073	1.002	1.006
10	1.017	1.044	1.001	1.004	1.013	1.037	1.001	1.003
100	1.002	1.004	1.000	1.000	1.001	1.004	1.000	1.000

Tabelle 9.1 Cunningham-Korrekturfaktor nach Glg. 9.15 für Stickstoff und Kohlendioxid bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen

Für kleine mittlere freie Weglängen, d.h. kleine Temperatur-Druck-Verhältnisse $T/P \leq 2.5°C/bar$, ist der Cunningham-Korrekturfaktor für die verwendeten Gase und Partikelgrößen von d_p > 100 nm in erster Näherung vernachlässigbar. Für höhere Temperaturen bzw. kleinere Drücke kann die Slip-Korrektur hinreichend genau mit Gleichung 9.15 bestimmt werden.

Die Beweglichkeit der Partikel im Gas wird durch die mechanische Mobilität B_p

$$B_p(d_p) = \frac{C_c(d_p)}{3\pi\eta_g d_p} \qquad 9.17$$

dargestellt, die in der Literatur auch oft als inverser Reibungskoeffizient bezeichnet wird. Mit Hilfe der Mobilität lassen sich die unterschiedlichen Kraftwirkungen auf ein gasgetragenes Partikel und die damit verbundenen Geschwindigkeiten einfacher ausdrücken.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit v_s ist als stationäre Geschwindigkeit definiert, mit der sich ein Partikel aufgrund der Gravitation niedersetzt

$$\vec{v}_s(d_p) = m_p(d_p)\vec{g}B_p(d_p)\,. \qquad 9.18$$

Hierbei ist m_p die Partikelmasse und g = 9,81 m/s^2 die Gravitationskonstante. Das Produkt $m_p \cdot B_p$ wird auch als Relaxationszeit

$$\tau_p(d_p) = m_p(d_p)B_p(d_p) \qquad 9.19$$

bezeichnet und beschreibt die Zeit, in der ein Partikel von einer höheren Geschwindigkeit, durch eine externe Kraft beschleunigt, auf die Sedimentationsgeschwindigkeit abfällt. Der resultierende Bremsweg ist dabei abhängig von der Anfangsgeschwindigkeit des Partikels. Die Sedimentationsgeschwindigkeit und Relaxationszeit steigt mit der Mobilität der Partikel und damit für höhere Temperaturen bzw. kleinere Drücke. Entscheidend für die Simulation ist die Relaxationszeit, welche die Schrittweite Δt für die Trajektorienberechnung vorgibt.

In den bisherigen Betrachtungen wurde bei der Wechselwirkung zwischen Gasmolekülen und Partikeln immer die integrale Bewegung der Partikel, d.h. die gemittelte und gerichtete Bewegung, berücksichtigt. In der Realität beschreibt das Partikel jedoch durch die Zusammenstöße mit den Gasmolekülen eine statistische Bewegung, deren Auslenkungen umso größer werden, je kleiner die Partikelmasse ist. Dieser Vorgang wird Brownsche Diffusion genannt und ist neben der Partikelgröße von der thermischen Geschwindigkeit der Gasmoleküle abhängig. Der Diffusionskoeffizient für die Partikel lässt sich berechnen zu

$$D_p(d_p) = k \cdot T \cdot B_p(d_p) \qquad 9.20$$

und ist ein Maß für die Streuung der Partikel durch ungeordnete Bewegungen um die ursprüngliche Bewegungsbahn, die durch externe Kräfte hervorgerufen wird. Eine mittlere Abweichung $\sqrt{\overline{x}_p^2}$ von der Ursprungstrajektorie kann nach /Hinds, 1982/ berechnet werden zu

$$x_p(d_p, t) = \sqrt{2D_p(d_p)t}\,, \qquad t >> \tau_p \qquad 9.21$$

wobei t die Verweildauer des Partikels im Gas ist. Diese Abschätzung ist jedoch nur gültig, wenn die Verweildauer deutlich größer als die Relaxationszeit nach Gleichung 9.19 ist. In einem ruhenden Medium ohne Strömungskräfte kann die Verweildauer sehr groß sein. Allerdings muss an dieser Stelle auf die elektrische Driftgeschwindigkeit nach Gleichung 9.23 hingewiesen werden, die geladene Partikel in einem elektrischen Feld erfahren. Diese Geschwindigkeit kann je nach Größe und Ladungszustand des Partikels sowie dem Betrag des elektrischen Feldes die Sedimentationsgeschwindigkeit deutlich überschreiten, so dass die Partikelbewegung hauptsächlich durch das elektrische Feld bestimmt wird und die Verweildauer von der Partikelemission bis zur Deposition sehr kurz sein kann. Die zu erwartenden Verweilzeiten der geladenen Partikel und die elektrischen

Driftgeschwindigkeiten sind in Kapitel 9.3 abgeschätzt und liegen deutlich entfernt von den berechneten Relaxationszeiten und Sedimentationsgeschwindigkeiten, so dass der Einfluss der Diffusion auf die Partikelbewegung für die betrachteten Partikelgrößen und Prozessparameter vernachlässigt werden kann.

9.1.3 Berechnung der Partikeltrajektorien

Die Bewegungsbahnen der Partikel im Gas können mit Hilfe der allgemeinen Newtonschen Bewegungsgleichung 9.24 beschrieben werden. Dazu ist die Kenntnis der auf die Partikel wirkenden Kräfte erforderlich. Im vorliegenden Fall sind dies mechanische Kräfte, die durch die Gravitation, die Massenträgheit und die Reibung mit dem Gas hervorgerufen werden, sowie einer elektrischen Kraft, die durch das angelegte Feld und durch das Raumladungsfeld der Partikel selbst hervorgerufen wird. Die Raumladung hat für hohe Anzahlkonzentrationen geladener Partikel einen starken Effekt auf die Bewegungsbahn, während die Partikelbewegung wiederum maßgeblich die Raumladung beeinflusst. Diese starke Kopplung zwischen elektrischem Feld und Partikelbewegung wurde bereits von /Filippov, 1991/ unter der Annahme untersucht, dass sich eine stationäre Verteilung der geladenen Partikel ausbildet. Der dafür entwickelte Algorithmus wurde unter Berücksichtigung des Raumladungseffektes, der in Elektrosprays stark ausgebildet ist, mit in die Simulation integriert.

Elektrisch geladene Partikel erfahren in einem elektrischen Feld eine Kraft in Richtung der Feldlinien. Bewegen sich die Partikel in einer Gasatmosphäre, so besitzen sie aufgrund der auftretenden Reibungskraft mit den Gasmolekülen eine größenabhängige Beweglichkeit nach Gleichung 9.17. Analog dazu wurde nach /Fuchs, 1964; Hinds, 1984/ für geladene Partikel eine elektrische Beweglichkeit Z_P definiert, die proportional zur Anzahl n der Elementarladungen q auf den Partikeln ist

$$Z_p(d_p) = nqB_p(d_p)\,, \qquad 9.22$$

mit der Ladungszahl n, die die Anzahl der Elementarladungen auf einem Partikel darstellt. Der Ladungszustand der Partikel wurde bereits in Kapitel 2.1 diskutiert und ist nach Gleichung 2.1 abhängig vom Ladungsmechanismus und der Partikelgröße bzw. dem Partikelmaterial. Werden die geladenen Partikel einem elektrischen Feld ausgesetzt, so bewegen sie sich mit der elektrischen Driftgeschwindigkeit v_{el} nach

$$\vec{v}_{el}(d_p) = Z_p(d_p)\vec{E}(r,z) \qquad 9.23$$

wobei die Feldstärke sowohl das angelegte wie auch das Raumladungsfeld beinhaltet.

Durch die nicht zu vernachlässigende Masse der relativ großen Metallpartikel wird ebenfalls die Trägheit der Partikel und die Gravitationskraft berücksichtigt, so dass man die Newtonsche Bewegungsgleichung

$$m_p \dot{\vec{v}} + \frac{1}{B_p}(\vec{v} - \vec{v}_g) + m\vec{g} + q\vec{E} = 0 \qquad 9.24$$

erhält. Das hier verwendete Runge-Kutta-Verfahren 4.Ordnung /Braun, 1979; Cheney, 1994/ zur Lösung der Bewegungsgleichung ist ein Standard-Algorithmus zur Lösung von Differentialgleichungssystemen, im vorliegenden Fall der Dimension 2 (r- und z-Komponente). Dabei spielt die Wahl der Schrittweite Δt eine entscheidende Rolle zur Fehlerminimierung. Da der Fehler am Intervallende $t+\Delta t$ proportional zu Δt^n ist, wobei n die Ordnung des Runge-Kutta-Verfahrens ist, muss die Schrittweite auf die Relaxationszeit bzw. die maximale elektrische Driftgeschwindigkeit angepasst werden.

Die Möglichkeit der automatischen Schrittweitensteuerung wird hier bewusst außer Betracht gelassen, da nach jedem konstanten Zeitintervall die Position der Partikel und die damit verbundene Raumladung gespeichert und für die nächste Iteration verwendet wird. Bei einer automatischen Schrittweitensteuerung würde für ein hochgeladenes Partikel mit einer hohen Driftgeschwindigkeit durch kleinere Zeitintervalle mehr Positionen gespeichert als bei einer konstanten Schrittweite und die Raumladung zu hoch bewertet.

Nach Vorgabe der Startkoordinaten und der Startgeschwindigkeit liefert die Lösung der Bewegungsgleichung nach jedem Intervallschritt Δt die neuen Ortskoordinaten zusammen mit dem Geschwindigkeitsvektor an diesem Ort. Da aber durch die Feldberechnung mit finiten Differenzen die Ortsauflösung durch die Schrittweite h vorgegeben ist, muss die Feldstärke im gesuchten Ort über die benachbarten Feldvektoren interpoliert werden. Dazu wurde das Elektrodengebiet nach Abbildung 9.3 in quadratische Zellen der Länge h unterteilt, deren Mittelpunkte die diskreten r,z-Koordinaten darstellen.

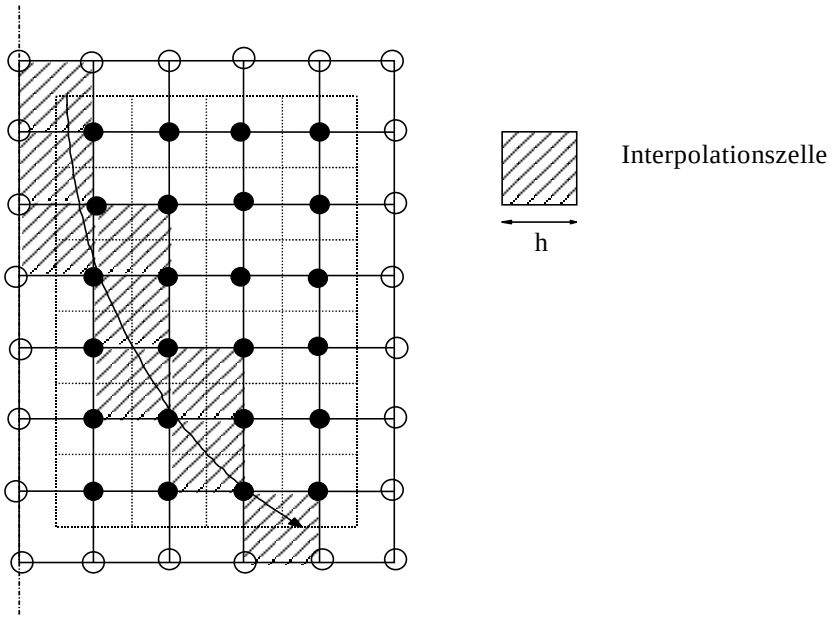


Abbildung 9.3 Zuordnung der Bahnkoordinaten zu den Zellen

Durchlaufen die Partikel die Zellen, so werden in jeder aktuellen Position die Nachbarpunkte berechnet und entsprechend ihrer Entfernung gewichtet. Die resultierende Feldstärke wird dann durch Addition und Mittelung der aktuellen Position zugeordnet. Mit dieser Art Hybridstruktur aus diskretem Raster und analytischer Interpolation erhält man eine verfeinerte Auflösung bei guter Näherung und reduzierter Rechenzeit bzw. reduziertem Speicherbedarf.

9.1.4 Simulationsablauf

Die Berechnung des elektrischen Feldes setzt sich aus dem externen Feld, das aus der angelegten Spannung resultiert, und dem internen Feld, welches durch die Raumladung der geladenen Partikel entsteht, zusammen. Zur Beschreibung des stationären Zustands der Sprühwolke sind Kenntnisse über die Partikelbewegung notwendig. Mit der Bewegung der geladenen Partikel ändert sich auch das interne elektrische Feld, welches wiederum Einfluss auf die Partikelbewegung hat. Diese starke Kopplung erfordert somit ein iteratives Lösungsverfahren, bei dem neben der Feldberechnung auch die Berechnung der Partikeltrajektorien in Abhängigkeit des physikalischen Zustandes der Partikel und des Trägergases erforderlich ist. Während der Iterationen wird von einem stationären Zerstäubungsprozess ausgegangen, d.h. die Gesamtanzahlkonzentration an Partikeln in der Sprühwolke bleibt konstant. Der Programmablauf der Simulation ist in Abbildung 9.4 schematisch dargestellt.

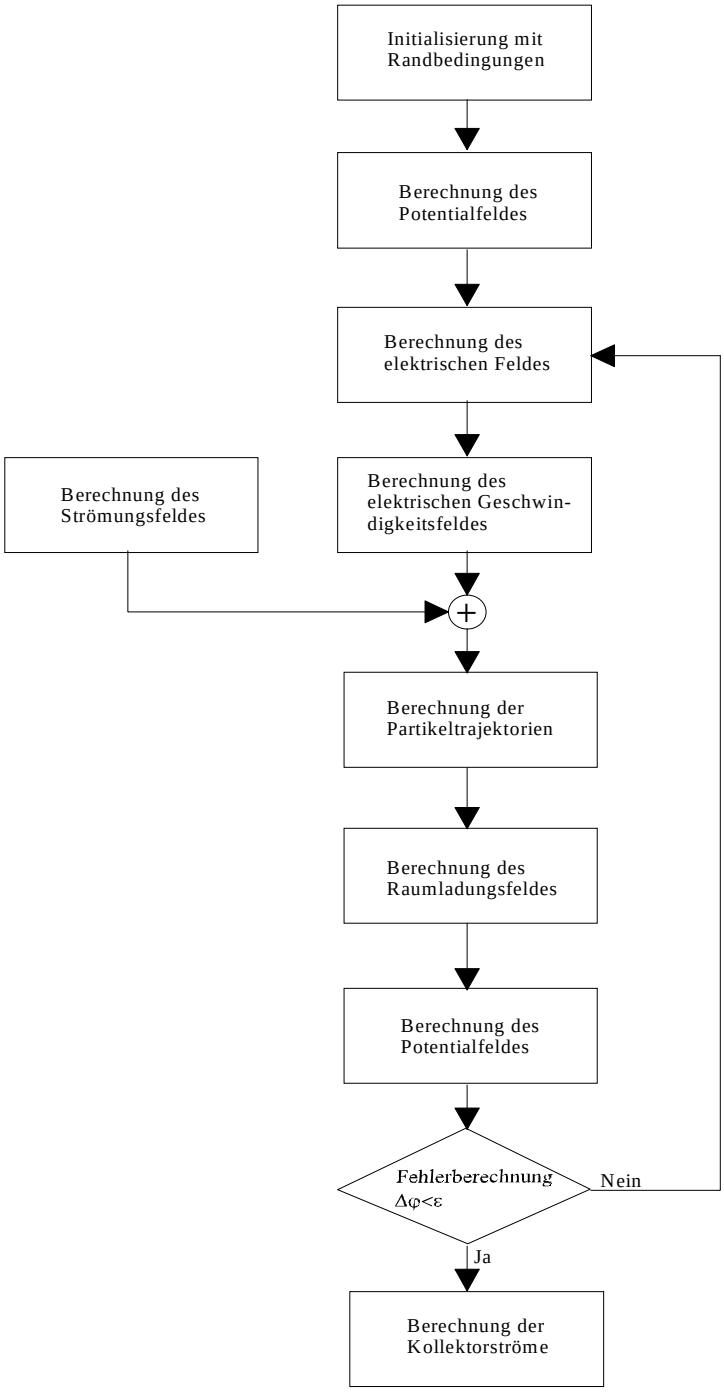


Abbildung 9.4 Simulationsablauf für die Berechnung der stationären Partikelwolke

Nach Vorgabe aller Randbedingungen, wie der Elektrodenspannungen, Symmetrieeigenschaften und Raumladungsverteilung, wird das Potentialfeld berechnet. Daraus kann das elektrische Feld abgeleitet werden, in dem die geladenen Partikel eine ablenkende elektrische Kraft erfahren. Bei Vorhandensein einer Gasströmung kann ebenfalls eine ablenkende Strömungskraft additiv überlagert werden. Im nächsten Schritt werden diese Kräfte durch Lösung der Bewegungsgleichung in Form von Partikeltrajektorien berechnet.

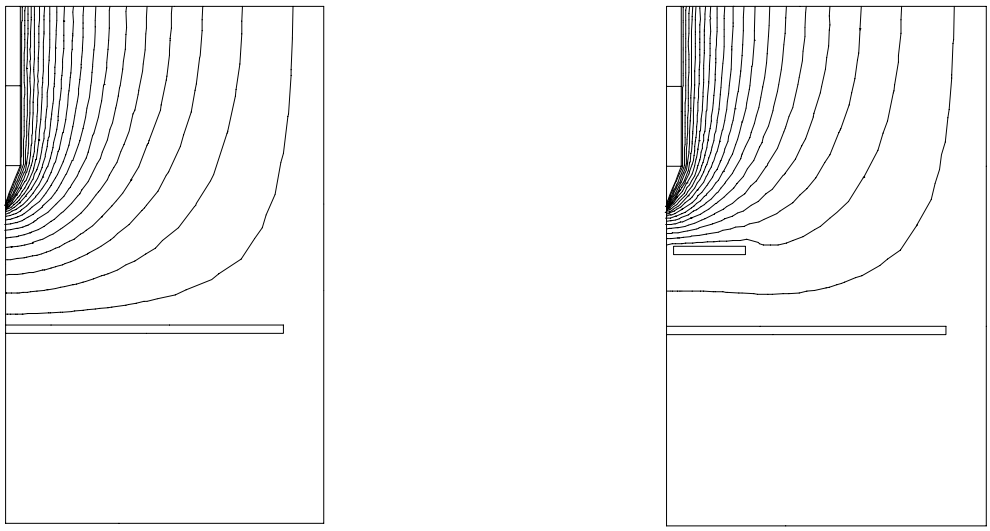
Dabei werden die Zwischenpositionen der Bewegungsbahnen gespeichert, so dass im nachfolgenden Schritt die Konzentrationsverteilung und das damit verbundene Raumladungsfeld bestimmt werden kann. Die erneute Berechnung des Potentialfeldes ermöglicht dann einen Vergleich mit dem zuvor errechneten Potentialfeld. Ist die angewandte Iterationsmethode stabil, so konvergiert die Potentialdifferenz und die Simulation kann durch Vorgabe einer unteren Fehlergrenze abgebrochen werden. In der grafischen Darstellung zeigt sich diese Konvergenz durch eine stationäre Ausbildung des Sprayverhaltens, d.h. in einer stationären Verteilung der Partikeltrajektorien. Im letzten Schritt kann nun durch Kenntnis der Endpunkte der Trajektorien auf der Kollektorelektrode eine radiale Stromdichteverteilung bzw. der durch die geladenen Partikel induzierte Gesamtstrom berechnet werden.

9.2 Modellierung der Sprühwolke

Die Modellierung der Sprühwolke soll eine Aussage über den Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die äußere Spraygeometrie sowie der Partikelverteilung in der Sprühwolke erlauben. Die Spraygeometrie bestimmt in letzter Hinsicht das Depositionsverhalten der Partikel und damit die Qualität der produzierten granularen Filme. So könnten z.B. durch weiterreichende Kenntnisse des Zerstäubungsvorganges Vorhersagen über die Depositionsfläche mit der zugehörigen räumlichen Partikelgrößenverteilung getroffen werden. Dadurch, dass eine Fülle an Prozessparametern auf den Zerstäubungsprozess Einfluss nehmen kann, wird in den numerischen Untersuchungen lediglich die Sensitivität der Spraygeometrie auf Änderungen der Raumladung, d.h. sowohl der Partikelanzahlkonzentration und der -ladungszustände, sowie der angelegten Spannungen untersucht. Die Simulationsergebnisse liefern wichtige Hinweise für eine spätere Optimierung des Zerstäubungsprozesses und die Abschätzung der resultierenden Kollektorströme sowie den Vergleich der experimentellen ermittelten Kollektorströme.

9.2.1 Partikeltransportgeschwindigkeiten

In den Simulationen wurden sowohl Zweielektrodensysteme (ohne Extraktorelektrode) als auch Dreielektrodensysteme (mit Extraktorelektrode) untersucht. Der Einfluss der Elektrodengeometrie hat sowohl Einfluss auf das elektrische Feld in unmittelbarer Nähe der Emitterspitze, das für die Initialisierung der Partikelemission verantwortlich ist, als auch auf die beschleunigende Wirkung der Partikel nach ihrer Emission. Abbildung 9.5 zeigt die berechneten Äquipotentiallinien für die unterschiedlichen Elektrodensysteme.



a) Zweielektrodensystem b) Dreielektrodensystem

Abbildung 9.5 Äquipotentiallinien (Emitter 20 kV, Extraktor 1 kV, Kollektor 0 kV, Linienabstand 1 kV) für das verwendete Elektrodensystem mit (a) und ohne (b) Extraktorelektrode

Der Abstand zwischen Emitterspitze und Kollektorelektrode beträgt 30 mm. Zu erkennen ist, dass die Extraktorelektrode in Abbildung 9.5b die Feldlinien so abschirmt, dass der Potentialgradient in der Nähe der Spitze zunimmt und nach Durchtritt durch die Extraktoröffnung das Feld stark geschwächt wird. Verdeutlicht wird dies in Abbildung 9.6, in der der Feldverlauf auf der Symmetrieachse dargestellt ist.

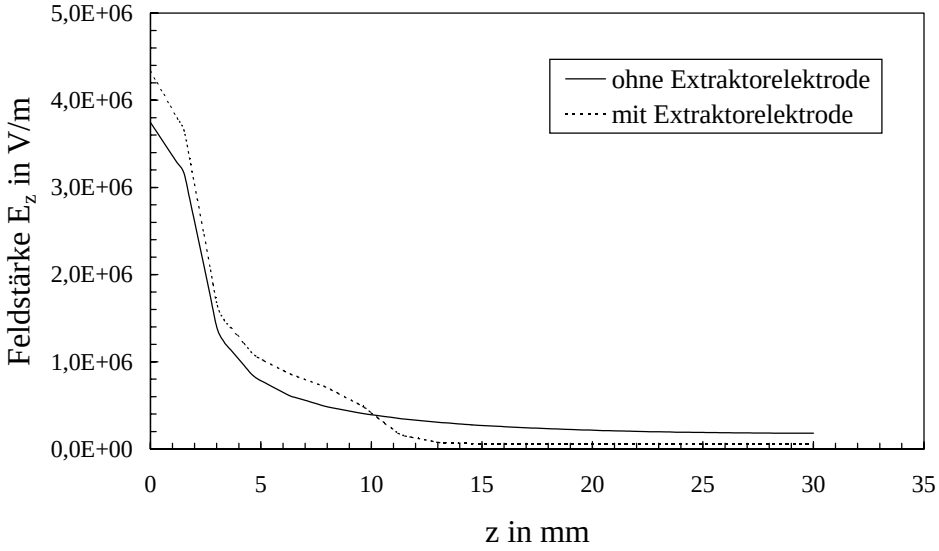


Abbildung 9.6 Berechnete Feldverläufe für unterschiedliche Elektrodensysteme auf der Symmetrieachse zwischen Emitterspitze und Kollektorelektrode

Die Feldstärke in unmittelbarer Nähe der Spitze ist bei dem Dreielektrodensystem deutlich erhöht, während sich der Feldverlauf bis zur Extraktorelektrode weitgehend mit dem Zweielektrodensystem deckt. Erst nach der Extraktorelektrode wird das Feld so weit abgeschirmt, dass die beschleunigende Wirkung auf die geladenen Partikel stark reduziert wird. Um den Einfluss des Feldverlaufes auf die Partikelgeschwindigkeit zu untersuchen, wurden die eindimensionalen Geschwindigkeitsprofile v(z) von Partikeln mit unterschiedlicher Größe und Ladung auf der Symmetrieachse mit der Runge-Kutta-Methode berechnet. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 9.7-9.9 dargestellt.

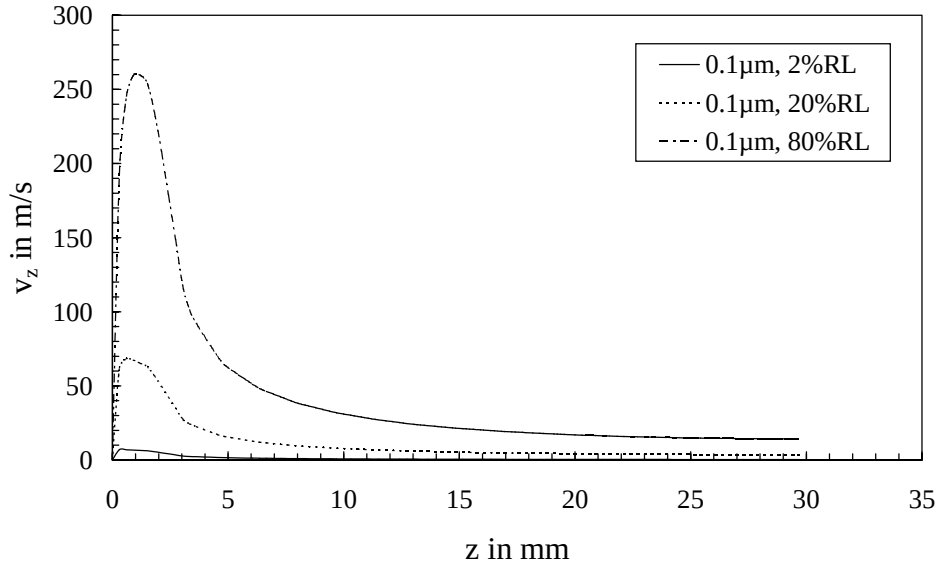


Abbildung 9.7 Geschwindigkeitsprofil auf der Symmetrieachse für $Sn_{60}Pb_{40}$-Partikel mit d_p = 0.1 µm

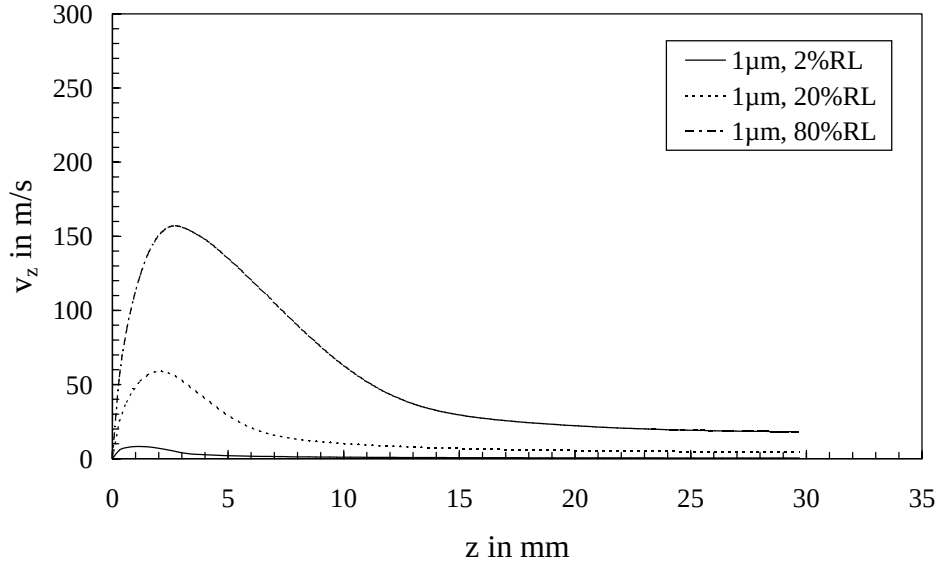


Abbildung 9.8 Geschwindigkeitsprofil auf der Symmetrieachse für $Sn_{60}Pb_{40}$-Partikel mit d_p = 1 µm

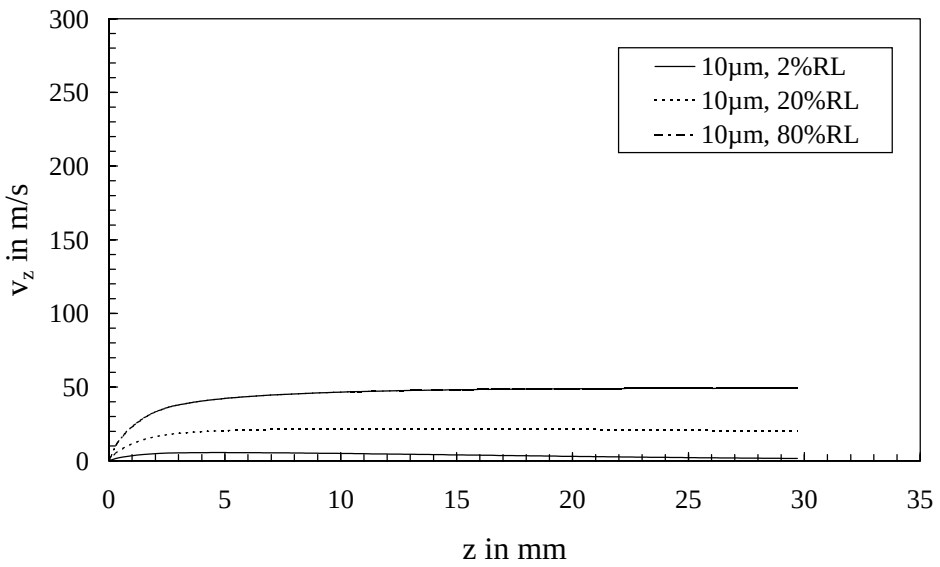


Abbildung 9.9 Geschwindigkeitsprofil auf der Symmetrieachse für $Sn_{60}Pb_{40}$-Partikel mit d_p = 10 µm

Die Geschwindigkeitsprofile der Partikel sind stark unterschiedlich ausgeprägt. Sowohl die Größe als auch die Ladungszahl haben eine massive Auswirkung auf die Emissionsgeschwindigkeit. In den Simulationen wurde eine Aufladecharakteristik verwendet, die qualitativ der Rayleigh-Funktion nach Gleichung 2.1 entspricht. Die elektrische Mobilität der Partikel weist hiernach bei einem Partikeldurchmesser von etwa 230 nm ein Minimum auf und steigt bis zu einem Partikeldurchmesser von 10 µm um das 3.8-fache an. Der starken Beschleunigung durch das elektrische Feld wirkt die Trägheit der Masse entgegen, so dass insbesondere die mikronen Partikel unmittelbar nach ihrer Emission den Bereich des größten Feldgradienten langsamer durchlaufen. Kleinere Partikel werden zunächst stärker beschleunigt, aber durch ihre geringe Relaxationszeit und das stark abnehmende elektrische Feld schnell wieder wieder abgebremst.

Dieser Effekt erklärt auch die starke Expansion der Sprühwolke mit der verbundenen Größentrennung der Partikel. Kleinere Partikel bis hinunter zu 230 nm besitzen zwar eine geringere elektrische Mobilität, dafür aber auch eine geringere Trägheit, so dass sie den Feldlinien besser folgen. Das Resultat ist eine höhere radiale Geschwindigkeitskomponente, die die kleineren Partikel durch den Raumladungseffekt stärker nach außen driften lässt, während die größeren trägen Partikel ihre ursprüngliche Bewegungsrichtung eher beibehalten.

9.2.2 Spraygeometrie

Zur Bestimmung der Sprühgeometrien wurde in den folgenden Simulationen die Zerstäuberspannung von 18 – 20 kV variiert, da sich in den Experimenten erst ab 18 kV eine

messbare Partikelproduktion einstellte (siehe Abbildung 7.4). Die Kollektorelektrode wurde auf φ = 0 V gesetzt und die Extraktorelektrode von 0 - 2 kV so variiert, dass die für die Partikelproduktion notwendige Potentialdifferenz $U_e - U_x$ erhalten bleibt. Die Experimente mit $Sn_{60}Pb_{40}$-Zerstäubungen lieferten messbare Partikelanzahlkonzentrationen von 10^2 - 10^5 cm^{-3} bei mittleren Ladungszahlen von 0.1 – 3% der Rayleigh-Grenzladung. Die sich daraus ergebenden Raumladungen sind wegen der Aufladecharakteristik stark partikelgrößenabhängig, so dass sich wegen der unterschiedlichen elektrischen Partikelmobilitäten auch andere räumliche Verteilungen ergeben. In den Simulationen wurde zunächst eine mikrone und eine submikrone Partikelfraktion mit Lognormal-Größenverteilungen angenommen, bei denen der jeweilige gemessene mittlere geometrische Durchmesser 2.3 µm und 350 nm und die Standardabweichung 1.3 beträgt.

Die Geometrie der Sprühwolke, insbesondere die Expansionsweite und der Expansionsbeginn, hängt maßgeblich von der Partikelladung und der Anzahlkonzentration ab. Abbildung 9.10 zeigt den Einfluss der Partikelladung bei einem konstanten Partikeldurchmesser von 350 nm und einer Anzahlkonzentration von 10^7 cm^{-3}.

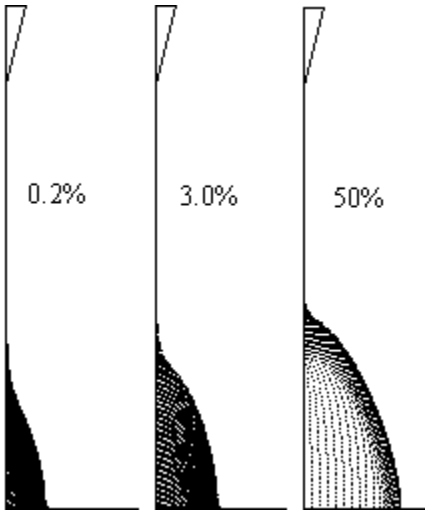


Abbildung 9.10 Spraygeometrie für Partikel mit d_p = 350 nm und N = 10^7 cm^{-3} bei unterschiedlichem Ladungszustand (in % der Rayleigh-Grenze)

Der Abstand zwischen Emitter und Kollektor beträgt 50 mm, wobei die Emitterspitze zur Hervorhebung vergrößert wurde. Eine Erhöhung der Partikelladung bewirkt eine frühere Expansion der Partikelwolke, einen größeren Öffnungswinkel und eine größere Aufweitung des Sprühkegels bis 14 mm im Durchmesser. Für Simulationen mit Partikeln konstanter Größe war bei hohen Raumladungen eine Zunahme der Konzentrationsdichte im Außenbereich der Sprühwolke zu beobachten. Für sehr hohe Anzahlkonzentrationen über 10^8 cm^{-3} und Ladungszahlen über 50% der Rayleigh-Ladung entstanden so hohe Raumladungen, dass eine Konvergenz zu einem stationären Zustand nicht möglich war. Die Verwendung

lognormaler Partikelgrößenverteilungen ermöglichte realistischere Simulationen und zeigt den Einfluss der Größenverteilung auf die Spraygeometrie. Abbildung 9.11 zeigt die Simulationsergebnisse mit den Randbedingungen, die den Ergebnissen aus Abbildung 9.10 entsprechen.

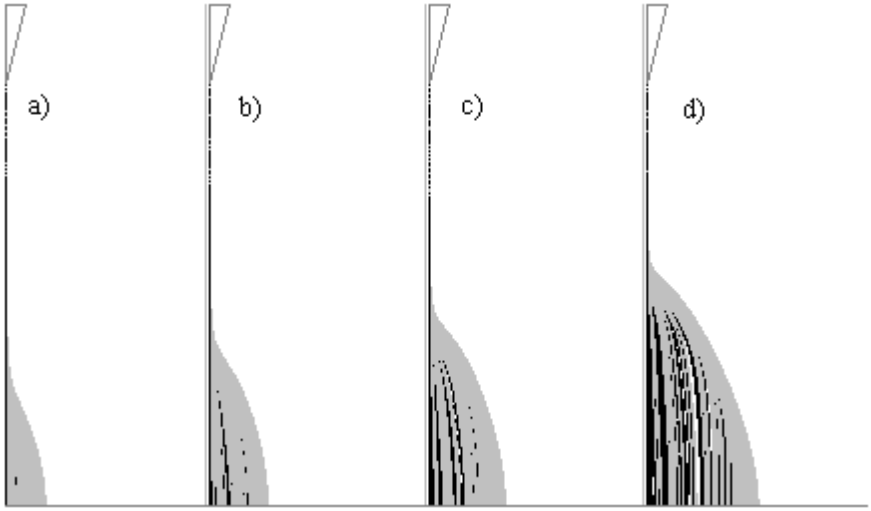


Abbildung 9.11 Spraygeometrie bei einer Lognormal-Partikelgrößenverteilung mit d_{pm} = 350 nm und s = 1.2. Die hellen Trajektorien sind Partikel mit $d_p \leq d_{pm}$ und die dunklen $d_p > d_{pm}$. Die Ladungszustände sind a) 0.2%, b) 3%, c)10% und d) 50% der Rayleigh-Grenze

Die Simulationsergebnisse bestätigten die experimentell beobachteten Effekt der Größentrennung. Die unterschiedlich gefärbten Trajektorien entsprechen den Partikelfraktionen $d_p \leq d_{pm}$ (hell) und $d_p > d_{pm}$ (dunkel). Man erkennt, dass die größeren Partikel bevorzugt im Sprühzentrum deponiert werden, während die kleineren stärker nach außen driften. Durch die begrenzte Auflösung des Monitorbildes ergibt sich in der Abbildung ein verfälschtes Bild, da die neu gezeichneten Trajektorien die älteren überdecken. Der Übergangsbereich zwischen den beiden Fraktionen war insbesondere bei hohen Raumladungen schmaler und schärfer ausgeprägt als dargestellt.

Experimentell konnte der Effekt der Größentrennung bereits von Pantano et al. /Pantano, Ganán-Calvo und Barrero, 1994/ und Ganán-Calvo /Ganán-Calvo, Lasheras und Barreoe, 1994/ beobachtet werden, die mittels Fotographien der Sprühwolke zwei unterschiedliche Fraktionen erkennen konnten. Auch hier war eine räumliche Trennung in einen inneren und einen äußeren Sprühkegel zu beobachten, die mit zunehmender elektrischer Leitfähigkeit der Flüssigkeit deutlicher wurde. Sie führten den transparenteren Außenbereich der Sprühwolke auf die Expansion von Satellitentropfen zurück, die durch Rayleigh-Zerfall der emittierten Tropfen entstehen.

Um den Einfluss der Partikelquelle auf die Spraygeometrie zu untersuchen, wurde in den Simulationen die Geometrie des Emitterkegels variiert. Der Emitterkegel stellt die Emissionsquelle für die Partikel dar, die mit einer definierten Größenverteilung und einer definierten Ladungsverteilung von zufällig erzeugten Positionen von dessen Oberfläche emittiert werden. Abbildung 9.12 zeigt die Ergebnisse, die bei zunehmendem Quellradius von 1 µm auf 100 µm entstanden sind.

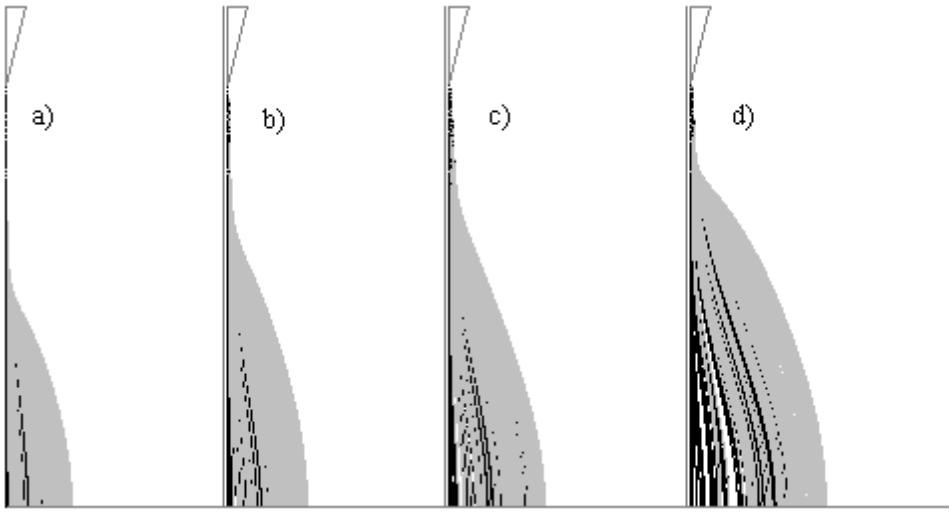


Abbildung 9.12 Spraygeometrie bei Erweiterung des Emissionsbereiches auf der Kegeloberfläche von a) 1 µm auf b) 10 µm, c) 50µm und d) 100 µm

In Abbildung 9.12a werden die Partikel nur in unmittelbarer Nähe der Spitze innerhalb eines Radius von 1 µm emittiert. Die Abbildungen 9.12a-d zeigen die Auswirkung auf die Spraygeometrie, wenn zunehmend Partikel von der Kegeloberfläche und im größeren Abstand von der Symmetrieachse emittiert werden. Durch die zunehmende radiale Feldstärke erfolgt die Expansion bereits sehr früh und die Sprühwolke besitzt einen wesentlich größeren Durchmesser.

Neben der Variation der Raumladung durch Änderung der Partikelladung und der Anzahlkonzentration sowie der Emissionsorte, können noch eine Vielzahl an Parametern variiert werden. Jedoch ist eine quantitative Aussage über die Abmaße der Spraygeometrie und der Partikeleigenschaften durch die unzureichenden Kenntnisse der Prozessparameter nicht möglich. Hilfreich können jedoch die experimentellen Ergebnisse der Strommessungen sein. Durch Kenntnis des Kollektorstromes und der Anzahlkonzentration kann z.B. die mittlere Ladungszahl der Partikel abgeschätzt werden.

9.2.3 Partikelgrößenverteilung in der Sprühwolke

Die in Kapitel 9.2.1 vorgestellten Ergebnisse sind hier noch einmal als Auftreffhäufigkeit für die Partikel auf der Kollektorelektrode dargestellt. Die Partikel sind zur Verdeutlichung in zwei Größenklassen $d_p \leq d_{pm}$ und $d_p > d_{pm}$ aufgeteilt, um den Effekt der Größentrennung durch die Raumladung und die Trägheit besser darzustellen. Abbildung 9.13 zeigt die Ergebnisse aus den Simulationen.

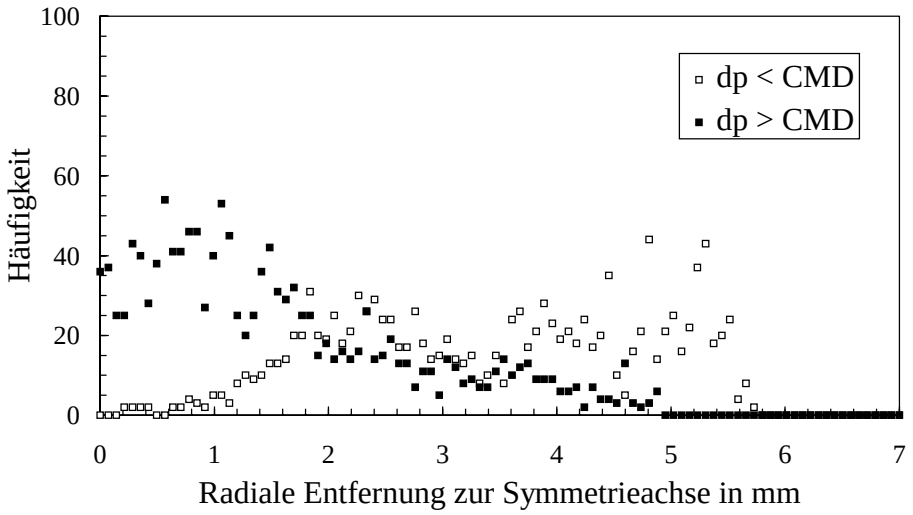


Abbildung 9.13 Simulierte Deposition von $Sn_{60}Pb_{40}$-Partikeln auf der Kollektorelektrode

Der Übersicht halber wurden die verwendeten Partikelgrößenverteilungen in zwei Klassen mit den Fraktionen $d_p < CMD$ und $d_p \geq CMD$ aufgeteilt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die größeren Partikel bevorzugt in der Nähe der Symmetrieachse abgeschieden werden, während der Depositionsradius für die kleineren Partikel zunimmt. Zur Kontrolle der Ergebnisse wurden unterschiedliche Anfangsverteilungen verwendet, bei der die emittierten Partikel sowohl räumlich geordnete als auch statistisch verteilte Größen besaßen. Der Effekt der Größentrennung war zwar unterschiedlich stark ausgeprägt, jedoch in allen Fällen vorhanden.

9.3 Abschätzung des induzierten Kollektorstromes

Elektrisch geladene Aerosolpartikel sind Träger des elektrischen Stromes, vergleichbar mit Ionen geringer Mobilität. Treffen sie auf einen elektrischen Leiter, so geben sie ihre Ladung ab, die dann als elektrischer Stromimpuls gemessen werden kann. Ein Partikelkontinuum erzeugt dagegen einen stetigen Strom, dessen Betrag von der Anzahlkonzentration, dem Ladungszustand und dem Volumenstrom, bzw. dem Partikelstrom, abhängig ist. Eine Voraussetzung für die Simulation ist, dass sich der Zerstäubungsprozess in einem stationären

Zustand befindet. Das bedeutet, dass die Anzahl der in den Zylinder eintretenden Partikel gleich der Anzahl der aus dem Zylinder austretenden Partikel ist. Es herrscht somit eine konstante Anzahl an Partikeln im Simulationsbereich, deren räumliche Verteilung sich in den Iterationen einem stationären Zustand nähert.

Die Bestimmung des Ladungsflusses auf die Kollektorelektrode, d.h. die Anzahl geladener Partikel in einer Volumeneinheit, die pro Zeitintervall durch eine Flächeneinheit auf der Kollektorelektrode treten, erfolgt nach Abbildung 9.14 über das resultierende Geschwindigkeitsfeld $<v_z>$.

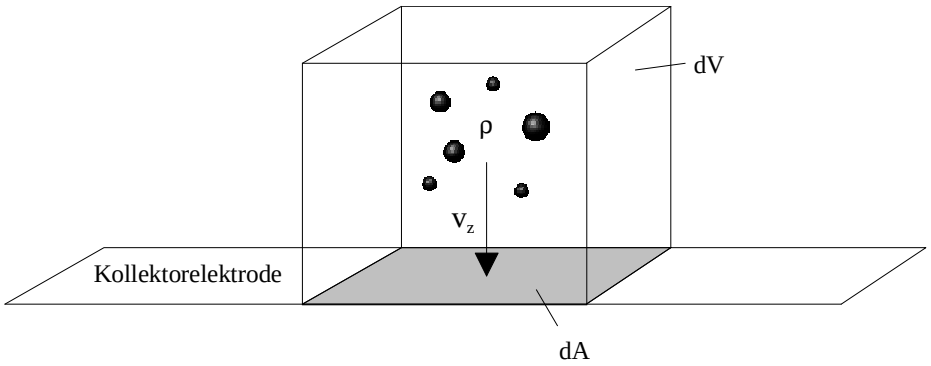


Abbildung 9.14 Schematische Darstellung zur Berechnung des Kollektorstromes aus den lokalen Sektorzellen

Dazu werden die Raumladungen nach Gleichung 9.13 und die axialen Geschwindigkeitskomponenten v_z nach Gleichung 9.14 der Zellen unmittelbar über der Kollektorelektrode herangezogen

$$I = \frac{dq}{dt} = \rho \cdot dA \frac{dz}{dt} \qquad 9.13$$

mit

$$\frac{dz}{dt} = nqBE_z + v_{z,gas}\,. \qquad 9.14$$

Gleichung 9.13 beschreibt den Ladungsfluss durch eine differentielle Fläche auf der Kollektorelektrode. Gleichung 9.14 beschreibt die Geschwindigkeit, mit der sich die Partikel aus dem differentiellen Volumen dV über dieser Fläche auf die Elektrode zubewegen. Dabei ist ρ die Raumladung in der Zelle über der Fläche dA der Kollektorelektrode, n die Ladungszahl der Partikel, q die Elementarladung, B die mechanische Mobilität der Partikel, E_z die axiale Feldkomponente und $v_{z,gas}$ die axiale Komponente der Strömungsgeschwindigkeit. Die Gesamtstromstärke wird durch Aufsummation der differentiellen Stromdichten über die gesamte Kollektorfläche A_c berechnet

$$I_c = \int_{A_c} \rho(nqBE_z + v_{z,gas})dA, \qquad 9.15$$

wobei ρ, E_z, $v_{z,gas}$ und dA lokale Zellgrößen sind, d.h. im Fall eines axialsymmetrischen Zylinders nur eine radiale Abhängigkeit bei der Integration besitzen. Abbildung 9.15 zeigt die simulierten radialen Stromverteilungen auf der Kollektorelektrode für verschiedene Partikelanzahlkonzentrationen.

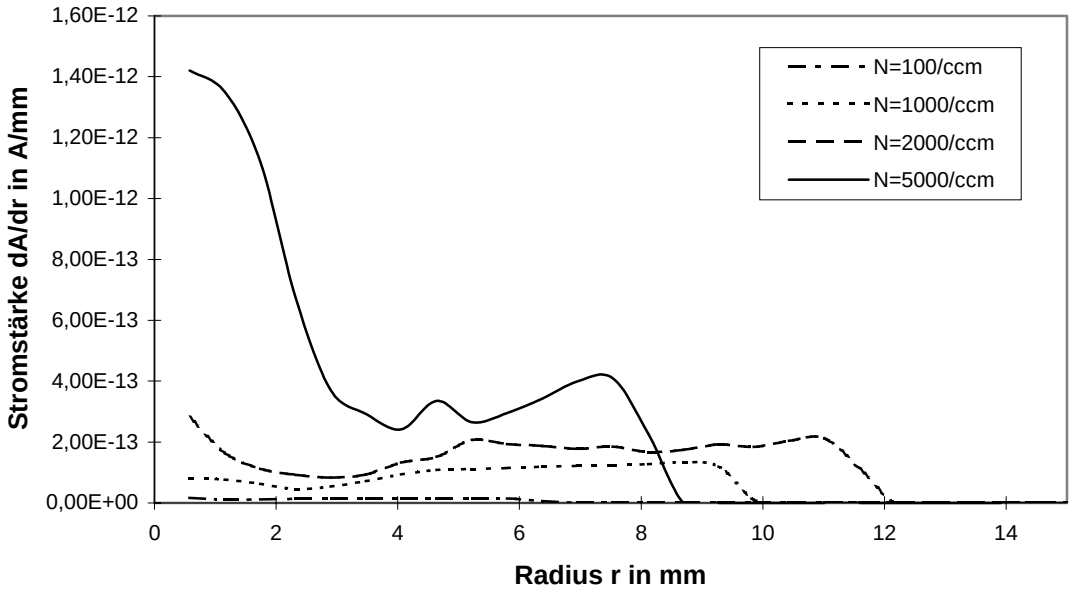


Abbildung 9.15 Simulierte radiale Stromverteilung auf der Kollektorelektrode für verschiedene Partikelanzahlkonzentrationen

Hier ist deutlich der Einfluss der Partikelanzahlkonzentration auf die Stromverteilung und die Gesamtstromdichte zu erkennen. Für geringe Anzahlkonzentrationen ist die Verteilung auf der Kollektorelektrode annähernd homogen, während bei höherer Konzentration die Stromdichte im Sprühzentrum stärker zunimmt. Auffallend ist auch das lokale Minimum der Verteilungen, das sich mit zunehmender Konzentration stärker ausprägt. Dieser Effekt ist ebenfalls auf die selbstinduzierte Größentrennung zurückzuführen, bei der die großen, höher geladenen Partikel sich im Sprühzentrum bewegen und die Fraktion der kleineren Partikel nach außen gedrängt wird. Diese besitzen zwar eine geringere Ladung, dafür aber ist die Anzahl der Partikel im Außenbereich der Sprühwolke deutlich höher, so dass sich hier ein lokales Strommaximum einstellt.

Die Gesamtstromstärke an der Kollektorelektrode liegt nach der Integration für die in Abbildung 9.4 dargestellten Verteilungen im Bereich von 10^{-11} bis 10^{-12} A. Dies gilt für Partikel mit einer Rayleigh-Aufladecharakteristik von 20% der Rayleigh-Grenze. In den durchgeführten Experimenten liegt die effektive Kollektorstromstärke um drei bis vier

Größenordnungen darüber. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die zusätzliche Emission von Ionen zurückzuführen. Die Möglichkeit, aus den Simulationsergebnissen den Anteil an Ionen am Gesamtemissionsstrom zu berechnen, mangelt jedoch an der unbekannten realen Partikelanzahlkonzentration und der unbekannten Ladungszustände im Partikelgenerator.

10 Prozessoptimierung

Die experimentellen Ergebnisse zeigten bisher, dass das untersuchte Zerstäubungsverfahren nur begrenzt für die Produktion definierter metallischer Partikel einsetzbar ist. Werden stark lokal begrenzte Filmspots benötigt, die ohne zusätzlichen Einsatz von Masken auskommen, so kann z.B. eine Fokussierung der geladenen Partikel durch ein externes elektrisches Feld ermöglicht werden. Wenn die Partikel nicht gerade direkt auf Oberflächen abgeschieden werden sollen, sind die Transportverluste im Gas durch die elektrostatische Abscheidung sehr hoch. Dies macht eine frühzeitige Entladung der Partikel zwingend notwendig. Werden zudem monodisperse Partikel mit einer sehr schmalen Größenverteilung benötigt, müssen zusätzliche Klassierungsverfahren angewandt werden. Dies kann z.B. durch Ausnutzung des selbstklassierenden Effektes erfolgen, indem geeignete Blenden, ähnlich einem Impaktor, eingesetzt werden. All diese Möglichkeiten zur Optimierung der Partikelproduktion werden in den folgenden Kapiteln untersucht und bewertet.

10.1 Elektrostatische Fokussierung

Der Öffnungswinkel des Sprühkegels wird hauptsächlich durch den Raumladungseffekt der hoch unipolar geladenen Partikel bestimmt. Die Depositionsfläche auf der Kollektorelektrode nimmt dabei mit der Entfernung zur Emitterelektrode zu, so dass für die Erzeugung lokal scharf begrenzter Spots die Entfernung möglichst kurz gehalten werden muss. Dies ist allerdings nur bis zu einer bestimmten Distanz möglich. Wird der Abstand zu klein, so kann die Zerstäubung durch Entladungen oder einen Kurzschluss gestört werden. Mit Hilfe einer elektrostatischen Linse könnten die Partikel aber auf der Spray-Symmetrieachse fokussiert werden. Dazu wurde in das Simulationsmodell eine zusätzliche koaxiale Zylinderelektrode mit einem Radius von 50 mm und einer Höhe, die dem Abstand von der Emitterspitze zur Kollektorelektrode entspricht, eingesetzt. Die Linse wurde mit einer variablen Spannung von 0 – 10 kV mit der Partikelladung entsprechenden Polarität betrieben. Dadurch werden die Partikel in ihrer Bewegung so beeinflusst, dass sie von der Zylinderelektrode hin zur Symmetrieachse abgelenkt werden. Abbildung 10.1 zeigt die Ergebnisse aus Simulationen, bei denen unterschiedliche Zylinderspannungen eingesetzt wurden.

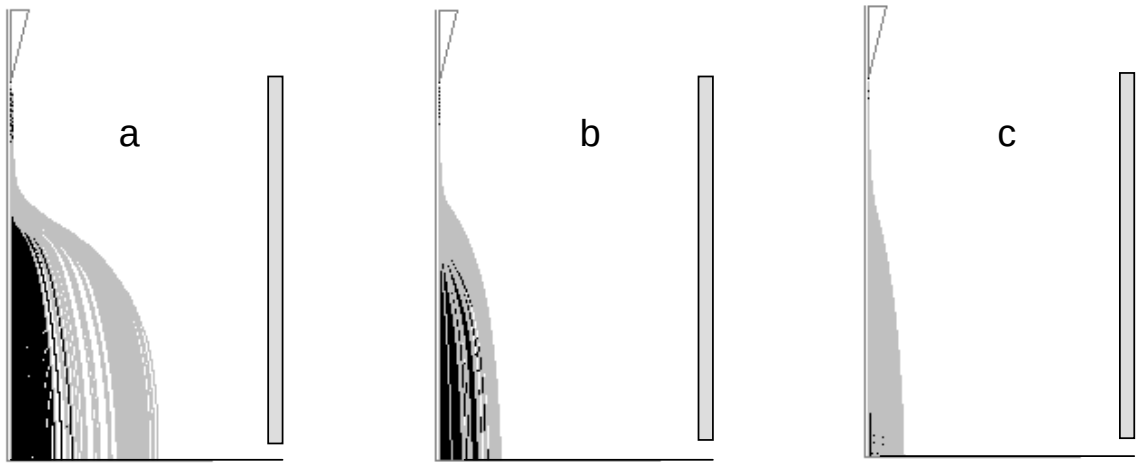


Abbildung 10.1 Steuerung der Spraygeometrie über eine koaxiale elektrostatische Linse a) 0 V, b) 10 kV und c) 16 kV

In Abbildung 10.1a wurde die Linse mit 0 V beaufschlagt, so dass die Elektrodengeometrie einem geerdeten Hohlzylinder entspricht. Durch die geerdete Zylinderwand erhöht sich die radiale Feldstärke so stark, dass der Sprühkegel weit auseinander gezogen wird. Interessant war auch zu sehen, dass mit dieser Anordnung eine deutlich bessere Größentrennung der Partikel erreicht werden konnte. Der Übergangsbereich konnte fast vollständig eliminiert werden und eine exakte Trennung der beiden Partikelfraktionen war in den Simulationen möglich. Mit zunehmender Linsenspannung wurde Expansionswinkel zunehmend schmaler und die Fokussierung der Sprühwolke konnte bis auf etwa 30% der ursprünglichen Aufweitung reduziert werden (Abbildung 10.1c). Die Spannung konnte nicht beliebig weit erhöht werden, da oberhalb der Werte entsprechend der Emitterspannung das Potential in der Nähe der Emitterspitze so weit erhöht wurde, dass keine genügend große Potentialdifferenz mehr für die Zerstäubung gegeben war. Dies führte in den Simulationen auch zu einem „Ladungsstau“, da die emittierten Partikel nicht schnell genug abtransportiert werden konnten.

10.2 Partikelklassierung

Nach den Beobachtungen des selbstinduzierten Klassierungseffektes wurden Versuche zur Entnahme einer schmaleren Größenklasse aus der Sprühwolke mit einer Elektrodenblende durchgeführt. Dieses Verfahren ist dem eines Impaktors ähnlich, bei dem der Effekt der Massenträgheit ausgenutzt wird, um Partikel ab einer bestimmten Größe aus einem Aerosol zu entnehmen bzw. abzuscheiden. Von Interesse ist die Entnahme der submikronen Partikelfraktion mit einer sehr schmalen Größenverteilung. Die Elektrodenanordnung entsprach dem Zerstäubersystem mit der Extraktorelektrode, wobei die Öffnung des Extraktors in der r-Ebene exzentrisch verschoben wurde. Es zeigte sich, dass die Anzahl der

entnommenen Partikel so gering war, dass eine Online-Detektion mit den verwendeten Aerosolmessgeräten nicht möglich war. In weiteren Versuchen wurde eine Kollektorelektrode, die unmittelbar hinter der Blende plaziert wurde, für die Partikeldeposition eingesetzt. Es zeigte sich Untersuchungen mit dem REM, dass die Entnahme von submikronen Partikeln mit sehr schmalen Größenverteilungen möglich ist. Allerdings traten zusätzliche Verluste durch elektrostatische Abscheidung der hochmobilen Partikel an der Blendenelektrode auf. Die Anzahl der entnommenen Partikel war so gering, dass dieses zusätzliche Klassierungsverfahren nicht weiter verwendet und untersucht wurde.

10.3 Partikelneutralisation

Die hohen Partikelverluste durch elektrostatische Abscheidung an Oberflächen während der Erzeugung und im weiteren Transport sind ein bekanntes Problem bei der Elektropspray-Partikelerzeugung. Bisher wurden hauptsächlich Methoden zur Partikelentladung untersucht, die sich auf die Erzeugung von neutralisierenden Ladungsträgern stützten /Marijnissen, 1993; Chen, Pui, Kaufman, 1995/. Die Partikelneutralisation wird schwieriger mit zunehmender Partikelanzahlkonzentration und -größe. Zur Erzielung einer höheren Ausbeute an Partikeln wurden verschiedene Neutralisationsverfahren experimentell untersucht.

Feld- und Diffusionsanlagerung von unipolaren Ladungsträgern

Die Erzeugung der Ladungsträger sollte durch eine Korona erfolgen, die die entgegengesetzte Polarität zur Emitterspannung aufwies. Hier ergaben sich allerdings Schwierigkeiten in der Zündung und der Stabilisierung der Korona bei hohen Gasdrücken, insbesondere in den verwendeten Gasen hoher elektrischer Festigkeit (siehe Abbildung 8.1.1). Da an der Emitterspitze eine Korona unerwünscht ist und die Umgebungsatmosphäre entsprechend ausgelegt wurde, erwies sich die Ionenerzeugung über eine Korona in der Generatorkammer als nicht realisierbar.

In weiteren Versuchen wurde über einen zusätzlichen Gasanschluss Stickstoff in die Spraywolke geleitet. Eine im Stickstoffkanal eingebrachte Koronaelektrode sollte die für die Partikelentladung notwendigen Ladungsträger erzeugen. Auch hier zeigten sich Schwierigkeiten in der Zündung und Stabilisierung der Korona. Zudem stieg die Wahrscheinlichkeit einer Funkenentladung an der Emitterelektrode durch das Zumischen von N_2, weil dieses Gas eine wesentlich geringere elektrische Festigkeit besitzt als SF_6 oder CO_2. Ein weiterer Grund für die Funkenentladungen dürfte in der Erzeugung einer Raumladungswolke mit entgegengesetzter Polarität zur Emitterelektrode liegen, da diese das elektrische Feld an der Emitterelektrode verstärkt.

Die Entladung der Partikel durch Zumischung von Ladungsträgern entgegengesetzter Polarität nach der Entnahme aus dem Partikelgenerator zeigte ebenfalls keinen messbaren

Einfluss. Entweder war die Anzahlkonzentration der neutralisierenden Ladungsträger zu gering, oder die Partikelanzahlkonzentration sank durch die Zumischung des partikelfreien Gases unter die Nachweisgrenze der Messgeräte.

Diffusionsanlagerung von bipolaren Ladungsträgern

Die Verwendung radioaktiver Isotope zur Gasionisierung wird häufig zur Neutralisation bzw. Aufladung von Partikeln verwendet. Der hier verwendete Kr_{85}-Neutralisator sendet β-Strahlen aus, die das Umgebungsgas ionisieren. Dabei entstehenden Ladungsträger beider Polarität, so dass kein makroskopisches Raumladungsfeld entsteht. Partikel, die sich durch die Aufladezone bewegen, nehmen Ladungsträger auf oder werden neutralisiert. Dieser statistische Prozess der bipolaren Diffusionsaufladung führt annähernd zu einer Boltzmannschen Ladungsverteilung /Hinds, 1982/. Dabei spielt die Partikelgröße und die Verweildauer der Partikel in der Aufladezone eine große Rolle.

Der Einsatz der radioaktiven Quelle in die Druckkammer wurde aus sicherheitstechnischen Gründen nicht durchgeführt, da es sich bei dem Behälter für das radioaktive Gas um ein Röhrchen mit einer sehr dünnen Metallfolie handelt, die unter Druckbeanspruchung bersten könnte. Stattdessen wurde das Aerosol nach der Entnahme aus der Druckkammer durch den Neutralisator geleitet und die Anzahlkonzentration sowie das Mobilitätsspektrum gemessen. Auch hier zeigte sich keine messbare Änderung in der Partikelanzahlkonzentration. Sehr wahrscheinlich war die Anzahl der neutralisierenden Ladungsträger und die Verweilzeit in der Aufladezone zu gering. Ein weiterer Grund könnte in der starken Elektronenaffinität des verwendeten Prozessgases SF_6 zu suchen sein. Dieses elektronegative Gas könnte einen Großteil der erzeugten Ladungsträger an sich binden, und so einer effektiven Neutralisation der Partikel entgegenwirken.

Elektronenemission durch UV-Strahlungsabsorption

Ziel des Versuchs war, hoch negativ geladene Partikel durch Einstrahlung von UV-Licht mit einer Wellenlänge, welche die Austrittsarbeit des Partikelmaterials überschreitet, zu entladen. Dazu wurden spezielle Sichtfenster aus Quarzglas mit einer hohen UV-Transmission verwendet, um den Bereich der Sprühwolke auszuleuchten. Nach Einkopplung des UV-Lichts von einer KrCl-Excimer-Lampe mit einer Wellenlänge von 220 nm in die Druckkammer wurde die Partikelanzahlkonzentration und das Mobilitätsspektrum des Aerosols gemessen. Es zeigte sich in den Messungen kein Unterschied zwischen ein- und ausgeschalteter UV-Lampe. Gründe hierfür könnten in der Absorption der Strahlung durch das Gas /Li, 1996/ oder in der Erzeugung weiterer Elektronen durch Bestrahlung großer Metalloberflächen liegen, die zur Neuaufladung der Partikel führen. Auch hier kann die elektronegative Eigenschaft des Gases eine Reduzierung der neutralisierenden Ladungsträger bewirken.

11 Zusammenfassung und Ausblick

Eine bisher neue Variante zur Herstellung definierter Metallpartikel im mikronen und submikronen Größenbereich über Aerosolverfahren wurde vorgestellt. Sie basiert auf der elektrostatischen Zerstäubung von Flüssigkeiten, die für Flüssigmetalle bisher nur im Vakuum durchgeführt wurde. Die Modifikation, die Partikel in einer gasförmigen Umgebung zu erzeugen und für die weitere Nachbehandlung, Klassierung oder Deposition im gasgetragenen Zustand zu transportieren, stellt eine effektive und kostengünstigere Variante zur Partikelproduktion im Hochvakuum dar. Erstmals wurden hier experimentelle Untersuchungen zur elektrostatischen Zerstäubung von leichtschmelzenden Metallen und Legierungen in einer gasförmigen Umgebung durchgeführt und bewertet. Neben elementaren, leichtschmelzenden Metallen wie Gallium und Indium wurden auch eutektische Legierungen wie Woodsches Metall und Lötzinn verwendet. Insbesondere wurde die Produktion definierter sphärischer Partikeln aus $Sn_{60}Pb_{40}$ untersucht. Die Verwendung dieser Lötzinnpartikel spielt in der Herstellung elektrischer Kontakte eine große Rolle.

Zu den experimentellen Untersuchungen wurde ein vereinfachtes numerisches Modell entwickelt, das den Partikeltransport von der Emissionsquelle bis zur Deposition der Partikel auf der Gegenelektrode beschreibt. Ziel dieser theoretischen Untersuchungen war, die Simulationsergebnisse für eine Optimierung des Zerstäubungsprozesess zu nutzen. Weiterhin konnten mit Hilfe dieses Modells zusätzliche Effekte, die bei den experimentellen Untersuchungen beobachtet wurden, erklärt und bestätigt werden.

Eine Partikelproduktion war bei allen ausgewählten Metallen und Legierungen möglich. Eine wesentliche Einschränkung ergab sich bei der Auswahl geeigneter Prozessgase. Nur SF_6 und CO_2 konnten aufgrund ihrer hohen elektrischen Durchbruchspannung verwendet werden. Dazu musste der Gasdruck auf mindestens 8 bar erhöht werden, um Gasentladungen, die bereits vor Beginn der Partikelproduktion auftraten, zu minimieren. Hier zeigte sich ein wesentlicher Unterschied zu den klassischen elektrostatischen Zerstäubungen, die in der Regel nur unter Ausschluss einer Korona betrieben werden können. Trotz einer anwesenden Korona konnten Zerstäubungen über längere Zeiträume aufrecht erhalten werden. Der dominierende Modus ist im Vergleich zum Kegel-Faden-Modus jedoch ein anderer. Es wird vermutet, dass sich durch die Anwesenheit der Korona ein pulsierender Kegel-Faden-Modus einstellt, der zwei unterschiedliche Partikelfraktionen hervorruft.

In experimentellen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Zerstäubungen bimodale Partikelgrößenverteilungen mit einer mikronen und einer submikronen Fraktion hervorrufen. Die mittleren geometrischen Partikeldurchmesser der submikronen Partikel lagen bei 220 nm (Indium), 320 nm (Gallium), 350 nm (Lötzinn) und 370 nm (Woodsches Metall). Die Durchmesser der mikronen Fraktionen lagen bei 1.3 µm (Indium), 1.8 mm (Gallium), 2.3 µm (Lötzinn) und 1.4 µm (Woodsches Metall). Zusätzlich konnte eine dritte

Fraktion aus Nanopartikeln unter 100 nm detektiert werden, die allerdings nichtmetallischer Natur waren. Sie werden vermutlich durch die Auswirkung der Korona aus der Gasphase gebildet und bestehen zum größten Teil aus Elementen wie Silizium, Aluminium und Eisen.

Die erzeugten Metallpartikel unterschieden sich stark in ihrer Morphologie, aber nur unwesentlich in ihrer Größenverteilung. Während Gallium und Indium eher irreguläre Strukturen aufwiesen, konnten bei den Legierungen Lötzinn und Woodsches Metall fast ausschließlich sphärische Formen beobachtet werden. Bei der Zerstäubung von Lötzinn wurde zudem eine rotationssymmetrische kapselförmige Morphologie entdeckt. Diese Kapseln besaßen eine sehr schmale Größenverteilung bei einer mittleren axialen Länge von ca. 5 µm und einem Durchmesser von 3 µm. Sie wurden bevorzugt im Sprühzentrum detektiert, als geringer Anteil der vergleichbaren sphärischen Partikel in dieser Größenklasse. Die ungewöhnliche Morphologie lässt auf ein bestimmtes Massen-Ladungs-Verhältnis und einen bestimmten Emissionsort schließen. Mit ihrer Hilfe könnten theoretische Modelle zur Tropfenbildung und –emission erklärt werden.

Der Ladungszustand der Metallpartikel lag mit 0.2 – 3% der Rayleigh-Grenze weit unter dem der sonst durch elektrostatische Zerstäubung produzierten Tropfen, die üblicherweise zwischen 20 und 80% der Rayleigh-Grenze liegen. Grund dafür dürfte der vorherrschende Zerstäubungsmodus sein, der unter Anwesenheit einer Korona arbeitet und zusätzliche neutralisierende Ladungsträger erzeugt. Der vermutlich pulsierende Modus kann auch auf der Flüssigmetalloberfläche mechanische Wellen erzeugen, die die Emission von Tropfen bereits vor Erreichen der kritischen Oberflächenladung begünstigt. Die resultierende Ladungsverteilung kann annähernd mit einer Rayleigh-Aufladecharakteristik bei der o.a. prozentualen Abweichung beschrieben werden.

Eine weitere interessante Beobachtung war die selbstinduzierte Größentrennung der Partikel innerhalb der Sprühwolke, die auch in numerischen Simulationen bestätigt werden konnte. Der Effekt beruht auf Coulombschen Kräften, bei der die gleichnamig geladenen Partikel vom Zentrum der Sprühwolke aus nach außen driften. Größere Partikel verbleiben aufgrund ihrer Trägheit bevorzugt in der Nähe des Sprühzentrums, während kleinere Partikel nach außen driften. Es konnten auf der Abscheideelektrode zwei unterschiedliche Zonen, ein Fokus mit größeren Partikeln und eine konzentrische periphere Zone mit kleineren Partikeln detektiert werden. Simulationen zeigten, dass der Ladungszustand und die Anzahlkonzentration der Partikel einen starken Einfluss auf die Sprühgeometrie und den Klassierungseffekt besitzen.

Anhand der Ergebnisse aus den experimentellen und numerischen Untersuchungen wurden verschiedene Verfahren zur Optimierung des Zerstäubungsprozesses getestet und bewertet. Für die Herstellung granularer Filme ist die weite Expansion der Sprühwolke von Vorteil, allerdings wird für eine gezielte lokale Beschichtung eine Fokussierung notwendig. Numerische Untersuchungen zeigten, dass mit Einsatz einer elektrostatischen Linse, die aus

einer zylindrischen Hilfselektrode besteht, sowohl eine zusätzliche Aufweitung der Sprühwolke als auch eine Fokussierung bis auf 30% des ursprünglichen Depositionsradius möglich ist. Zudem wird bei der Aufweitung der Sprühwolke die Größentrennung durch die Raumladung so weit unterstützt, dass eine fast vollständige Trennung von zwei unterschiedlichen Partikelfraktionen möglich ist. Weitere experimentelle Optimierungsversuche zur schnellen Entladung der Partikel zur Reduzierung der Verluste durch elektrostatische Abscheidung scheiterten anhand physikalischer und technischer Gegebenheiten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Verfahren der elektrostatischen Zerstäubung von Flüssigmetallen in Gasen zur Produktion metallischer Partikel erstmals erfolgreich eingesetzt wurde. Allerdings ist der Einsatz für industrielle Zwecke nur sehr eingeschränkt in bestimmten Fällen sinnvoll. Die Einschränkungen sind hauptsächlich durch die begrenzte Zahl der verwendbaren Metalle und Legierungen gegeben. Insbesondere sind leichtschmelzbare Legierungen wie Lötzinn für den technischen Einsatz sehr geeignet. Dies gibt dem Verfahren das Potential für den Einsatz in der Fertigung elektrischer Komponenten, bei denen gezielt elektrische Kontakte bereitgestellt werden müssen. Die Vorteile des Verfahrens liegen in der effizienten Ausnutzung der Quellsubstanz, dem hohen Abscheidegrad, der einfachen Prozesssteuerbarkeit, den geringen Energie- und Materialkosten und vor allem in der Möglichkeit, definierte sphärische, submikrone Metallpartikel zu produzieren. Letzterem kommt im Zeitalter der immer stärkeren Miniaturisierung eine bedeutende Rolle zu, da herkömmliche mechanische Verfahren hier versagen oder nur mit großem Aufwand einsetzbar sind.

Nomenklatur

Symbol	Dimension	Erklärung
A	m^2	Fläche
B_p	s/kg	mechanische Mobilität der Partikel/Tropfen
c_p		spezifische Wärmekapazität der Partikel/Tropfen
C_c	-	Cunningham-Korrekturfaktor
c_t	m/s	mittlere thermische Molekülgeschwindigkeit
d_m	m	Moleküldurchmesser
d_p	m	Partikel-, Tropfendurchmesser
D_c	m	Kapillar-Innendurchmesser
D_p		Diffusionskoeffizient der Partikel/Tropfen
E	V/m	elektrisches Feld
F_d	N	Stokesche Reibungskraft
G_v		Dampfflussdichte
h	m	Schrittweite
i	-	natürliche ganze Zahl
I	C/s	elektrische Stromstärke
I_c	C/s	Kollektorstrom
$\dot{m}$	kg/s	Massenstrom
m_p	kg	Masse der Partikel/Tropfen
n	-	Ladungszahl
N	m^{-3}	Anzahlkonzentration
P_g	bar	absoluter Gasdruck
$\dot{q}$	W	Gesamtwärmefluss
q_R	C	Rayleigh-Ladungsgrenze
Q_E	m^3/s	emittierter Volumenstrom
Q_I	m^3/s	immittierter Volumenstrom
Q_L	m^3/s	Flüssigkeitsvolumenstrom
r	m	radiale Koordinate
R_i	m	Innenradius
R_a	m	Außenradius
t	s	Zeit
T_g	°C	Gastemperatur
T_m	°C	Schmelztemperatur
T_p	°C	Temperatur der Partikel/Tropfen
U	V	Elektrische Spannung
v_{el}	m/s	elektrische Driftgeschwindigkeit der Partikel/Tropfen
v_p	m/s	Geschwindigkeit der Partikel/Tropfen
v_s	m/s	Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikel/Tropfen
v_z	m/s	axiale Geschwindigkeit

$v_{z,gas}$	m/s	axialeGasgeschwindigkeitskomponente
$\dot{V}$	m^3/s	Volumenstrom
x_p	m	mittlere diffusive Abweichung der Partikel von der Ursprungsbahn
z	m	axiale Koordinate
Z_p		elektrische Mobilität der Partikel/Tropfen

Griechische Symbole

α	°	Halbwinkel des Taylor-Kegels
α	-	Iterations-Beschleunigungsfaktor
α	-	empirischer Faktor
β	-	empirischer Faktor
γ	-	empirischer Faktor
γ_L	N/m	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
γ_p	N/m	Oberflächenspannung der Partikel/Tropfen
λ	m	mittlere freie Weglänge
τ_p	s	Relaxationszeit der Partikel/Tropfen
τ_{dL}	s	Tropfenbildungszeit
τ_{el}	s	Ladungsrelaxationszeit
τ_{sL}	s	Zeit zum Ausgleich von Oberflächendeformationen
τ_{vL}	s	Zeit zum Abbau von Schubspannungen
ε	-	Emissionsgrad
ε_r	-	relative Dielektrizitätszahl
ρ_{el}	Ω/m	spezifische elektrische Widerstand
ρ_L	kg/m^3	spezifische Dichte der Flüssigkeit
ρ_p	kg/m^3	spezifische Dichte der Partikel/Tropfen
η_L	Pa s	dynamische Viskosität der Flüssigkeit
Δ	-	Delta-Operator
Δh		spez. Verdampfungswärme
∇	-	Gradienten-Operator
φ	V	elektrisches Potential

Indizes

A	außen
El	elektrisch
I	innen
L	Flüssigkeit
P	Partikel, Tropfen

Konstanten

ε_0	$8.854\ 10^{-12}$ F/m	elektrische Feldkonstante
q_0	$1.602\ 10^{-19}$ C	elektrische Elementarladung
K	$1.38\ 10^{-23}$ J/K	Boltzmann-Konstante
G	9.81 m/s^2	Gravitationskonstante
σ	$5.67\ 10^{-8}$ $W/m^2\ K^4$	Stefa-Boltzmann-Konstante

Literaturverzeichnis

/1/ ABBAS M.A., LATHAM J.
The Instability of Evaporating Charged Drops
J. Fluid Mech. 30(4), 663-670, 1967

/2/ ALLEN J.E.
A Note on the Taylor Cone
J. Phys. D: Appl. Phys. 18, L59-L62, 1985

/3/ BAILEY A.G.
Electrostatic Spraying of Liquids
John Wiley & Sons Inc, New York, 1988

/4/ BALACHANDRAN W., CVETKOVIC S.R., KLEVELAND B.
Computer Aided Design Optimization of Nozzle Extractor Geometry in a Liquid Metal Atomizer
Inst. Phys. Conf. Ser. No. 118: Section 5, 287-292, 1991

/5/ BALACHANDRAN W., LJEPOJEVIC N.N., DOMBROWSKI N.
Evaluation of the Electric Field Strngth at the Surface of a Flowing Liquid Film in an Ionized Gas
J. Phys. D: Appl. Phys. 25, 1182-1186, 1992

/6/ BALLINGER K.W.A., MICHELSON D., PRZYBYLA J.S.
The Study of the Electrical Dispersion of Dielectric Liquids in Different Gaseous Environments
J. Electrostatics 5, 431-438, 1978

/7/ BARR D.L., BROWN W.L.
Droplet Emission from a Gallium Liquid Metal Ion Source as Observed with an Ion Streak Camera
J. Vac. Sci. Technol. B 7(6), 1806-1809, 1989

/8/ BAUMGARTEN P.K.
Electrostatic Spinning of Acrylic Microfibers
J. Colloid and Interface Sci. 36(1), 71-79, 1971

/9/ BECKMANN J.C., CHANG T.H.P., WAGNER A., PEASE R.F.W.
Minimum Emission Current of Liquid Metal Ion Sources
J. Vac. Sci Technol. B 15(6), 2332-2336, 1997

/10/ BEDDOW J.K.
The Production of Metal Powders by Atomization
Heyden & Son Ltd, London 1978

/11/ BLADES A.T., IKONOMOU M.G., KEBARLE P.
Mechanism of Electrospray Mass Spectrometry. Electrospray as an Electrolysis Cell
Anal. Chem. 63, 2109-2114, 1991

/12/ BRAUN M.
Differentialgleichungen und ihre Anwendungen
Springer Verlag, Heidelberg, 1979

/13/ CHANG T.H.P., KERN D.P., MCCORD M.A.
Electron Optical Performance of a Scanning Tunneling Microscope Controlled Field Emission Microlens System
J. Vac. Sci. Technol. B 7(6), 1855-1861, 1989

/14/ CHEN D.R., PUI D.Y.H., KAUFMAN S.L.
Nanometer Aerosol Generation Using an Electrospraying Technique
Proceedings of the Seminar Trends in Aerosol Research IV, Duisburg 1995

/15/ CHO G.S., KIM D.E., KANG S.O.
Electric Field Solutions between an Emitter Tip and a Plane Extractor in LMIS
J. Phys. D: Appl. Phys. 23, 85-89, 1990

/16/ CHUNG M., CUTLER P.H., FEUCHTWANG T.E., KAZES E., MISKOVSKY N.M.
An Electrohydrodynamic Analysis of the Equilibrium Shape and Stability of Stressed Conducting Fluids: Application to LMIS
Journal de Physique C 7(11), 351-358, 1986

/17/ CHUNG M.S., CUTLER P.H., HE J., MISKOVSKY N.M.
A First-Order Electrohydrodyamic Treatment of the Shape and Instability of Liquid Metal Ion Sources
Surface Science 246, 118-124, 1991

/18/ CHUNG M., CUTLER P.H., FEUCHTWANG T.E., MISKOVSKY N.M., SUJATHA N.
On the Theory of the Equilibrium Configuration and Stability of an Electrostatically Stressed Conducting Fluid: Application to Liquid Metal Ion Sources
Scanning Electron Microscopy IV, 1547-1556, 1984

/19/ CLOUPEAU M., PRUNET-FOCH B.
Electrohydrodynamic Spraying Functioning Modes: A Critical Review
J. Aerosol Sci. 25(6), 1021-1036, 1994

/20/ CUNNINGHAM E., FELLOW M.A.
On the Velocity of Steady Fall of Spherical Particles through Fluid Medium
357-365

/21/ CUTLER P.H., FEUCHTWANG T.E., KAZES E., CHUNG M., MISKOVSKY N.M.
Response to ‘A Note on the Taylor Cone’
J. Phys. D: Appl. Phys. L13-L18, 1986

/22/ D’CRUZ C.,POURREZAEI K.
Ion Cluster Emission and Deposition from Liquid Gold Ion Sources
J. Appl. Phys. 58 (7), 2724-2730, 1985

/23/ DOYLE A., MOFFETT D.R., VONNEGUT B.
J. Coll. Sci. 19, 136, 1964

/24/ DRIESEL W.,DIETZSCH CH.
In Situ Observation of the Tip Shape of AuGe Liquid Alloy Ion Sources Using a High Voltage Transmission Electron Microscope
J. Vac. Sci. Technol. B 14(5), 3367-3380, 1996

/25/ DRIESEL W.,DIETZSCH CH.
In Situ HVTEM Observation of the Tip Shape of Tin Liquid Metal Ion Sources
Applied Surface Science 93, 179-190, 1996

/26/ DRIESEL W.
Micromachining Using Focused Ion Beams
Phys. Stat. Sol. (a) 146, 523-535, 1994

/27/ DROZIN V.G.
The Electrical Dispersion of Liquids as Aerosols
158-164, 1954

/28/ FERNANDEZ DE LA MORA J., GOMEZ A.
Electrospray Atomization: Fundamentals and Applications
AAAR'95 Tutorial Conference Paper, Pittsburgh, 1995

/29/ FILIPPOV A.V.
Electrostatic Deposition of Inertially Moving Charged Aerosol Particles onto the Earthed Disk
J. Electrostatics 26, 81-98, 1991

/30/ FILIPPOV A.V.
Electrostatic Deposition of a Moving Charged Aerosol Cloud onto a Conducting Sphere
J. Aerosol Science 23(3), 203-215, 1992

/31/ FORBES R.G.
Understanding How the Liquid-Metal Ion Source Works
Vacuum 48, 85-97, 1997

/32/ FORBES R.G.
The Liquid Metal Ion Source as an Electrically Driven Vena Contracta, and some Comments on LMIS Stability
Journal de Physique IV C5(6), 43-47, 1996

/33/ FORBES R.G.
A Comment on the Relationship Between Field and Tip Radius for a Liquid-Metal Ion Source
Applied Surface Science 67, 9.12, 1993

/34/ FORBES R.G., LJEPOJEVIC N.N.
Calculation of the Shape of the Liquid Cone in a Liquid-Metal Ion Source
Surface Science 246, 113-117, 1991

/35/ FORBES R.G., LJEPOJEVIC N.N.
Liquid-Metal Ion Source Theory: Electrohydrodynamics and Emitter Shape
Surface Science 266, 170-175, 1992

/36/ FRIEDLANDER S.K.
Smoke, Dust and Haze. Fundamentals of Aerosol Behavior
John Wiley & Sons, New York, 1977

/37/ FUCHS N.A.
The Mechanics of Aerosol
Pergamon Press, Oxford, 1964

/38/ GABOVICH M.D.
Liquid-Metal Ion Emitters
Sov. Phys. Usp. 26(5), 447-455, 1983

/39/ GAMERO-CASTAÑO M., AGUIRRE-DE-CARCER I., DE JUAN L., FERNANDEZ DE LA MORA J.
On the Current Emitted by Taylor Cone-Jets of Electrolytes in Vacuo. Implications for Liquid Metal Ion Sources
Appl. Phys. 4, 1997

/40/ GAÑÁN-CALVO A.M.
On the Theory of Electrohydrodynamically Driven Capillary Jets
J. Fluid Mech. 335, 165-188, 1997

/41/ GOMEZ A., TANG K.
Phys. Fluids 6, 404, 1994

/42/ GONZÁLES H., RAMOS A., CASTELLANOS, A.
Parametric Instability of Dielectric, Slightly Viscous Liquid Jets Under AC Electric Fields
Phys. Fluids 9, 1830-1837, 1997

/43/ GRACE J.M., DUNN P.F.
Droplet Motion in an Electrohydrodynamic Fine Spray

/44/ HARPUR I.G., BAILEY A.G., HASHISH A.H.
A Design Method for the Electrostatic Atomization of Liquid Aerosols
J. Aerosol Sci. 27(7), 987-996, 1996

/45/ HAU J.
Ionisation bei Atmosphärendruck. Entwicklung und Anwendung einer Elektrospray-Ionenquelle für ein doppelfokussierendes Sektorfeld-Massenspektrometer
Deutscher Universitäts-Verlag, Wiesbaden, 1994

/46/ HINDS W.C.
Aerosol Technology. Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles
John Wiley & Sons, New York, 1982

/47/ HOCKNEY R.W., EASTWOOD J.W.
Computer Simulation Using Particles
IOP Publishing Ltd, Bristol, 1988

/48/ HORNSEY R.I.
The High-Temperature Behaviour of Gallium and Indium Liquid Metal Ion Sources
Appl. Phys. A 49, 697-705, 1989

/49/ HORNSEY R., ISHITANI T.
A New Droplet Breakup Model for Dimer Ion Formation from a Gallium Liquid Metal Ion Source
Japanese Journal of Applied Physics 29(6), L1007-L1010, 1990

/50/ HU C.W., KASUYA A., WAWRO A., HORIGUCHI N., CZAJKA R., NISHINA Y., SAITO Y., FUJITA H.
Gold Clusters Deposited on Highly Oriented Pyrolytic Graphite by Pulse Laser Ablation and Liquid Metal Ion Source
Materials Science and Engineering A2 17(218), 103-107. 1996

/51/ HU D., MAKIN B.
Investigation of the Characteristics of a Non-Conductive Liquid Spraying Process Using a Finite Element Method to Map Liquid Profiles
Inst. Phys. Conf. Ser. No. 118: Section 5, 281-286, 1991

/52/ INOUE T., NAKADA M.
A Novel Zirconiating Technique for High Brightness Zr/W Emitter
Surface Science 246, 87-93, 1991

/53/ JAWOREK A., KRUPA A.
Generation and Characteristics of the Precession Mode of EHD Spraying
J. Aerosol Sci. 27(1), 75-82, 1996

/54/ JAWOREK A., KRUPA A.
Forms of the Multijet Mode of Electrohydrodynamic Spraying
J. Aerosol Sci. 27(7), 979-986, 1996

/55/ KAYE G.W.C., LABY T.H.
Tables of Physical and Chemical Constants
Longman, London, 1986

/56/ Kebarle P., Tang L.
From Ions in Solution to Ions in the Gas Phase. The Mechanism of Electrospray Mass Spectrometry
Analytical Chemistry, 1993

/57/ KELLY A.J.
Charge Injection Electrostatic Atomizer Modeling
Aerosol Science and Technology 12, 526-537, 1990

/58/ KELLY A.J.
Electrostatic Metallic Spray Theory
J. Appl. Phys. 47(12), 5264-5271, 1976

/59/ KINGHAM D.R., BELL A.E.
Comment on „Variational Formulation for the Equilibrium Condition of a Conducting Fluid in an Electric Field“
Appl. Phys. A 36, 67-70, 1985

/60/ KNUTSON E.O., WHITBY K.T.
Aerosol Classification by Electric Mobility: Apparatus Theory and Applications
J, Aerosol Sci. 6, 443, 1975

/61/ KREISSIG U., KAHN A., RUEDENAUER F.G., STEIGER W.
Mass and Energy Analyses of an AuSi Liquid Metal Ion Source
J. Phys. D: Appl. Phys. 23, 959-963, 1990

/62/ KUHN W.E., LAMPREY H., SHEER C.
Ultrafine Particles
John Wiley & Sons, New York, 1963

/63/ LARRONDO L., MANLEY R.S.J.
Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts. I. Experimental Observations on Fiber Formation and Properties
Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition 19, 909-920, 1981

/64/ LARRONDO L., MANLEY R.S.J.
Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts. II. Examination of the Flow Field in an Electrically Driven Jet
Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition 19, 921-932, 1981

/65/ LARRONDO L., MANLEY R.S.J.
Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts. III. Electrostatic Deformation of a Pendant Drop of Polymer Melt
Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition 19, 933-940, 1981

/66/ LEFEBVRE A.H.
Atomization and Sprays
Hemisphere Publishing Corporation, New York 1989

/67/ LEVI-SETTI R., HALLÉGOT P., GIROD C., CHABALA J.M., LI J., SODONIS A., WOLBACH W.
Critical Issues in the Application of a Gallium Probe to High Resolution Secondary Ion Imaging
Surface Science 246, 94-106, 1991

/68/ LI J., McCONKEY J.W.
Vacuum ultraviolet emission from radio frequency plasmas of SF_6 and CF_4
J. Vac. Sci. Technol. A 14(4), 1996

/69/ LJEPOJEVIC N.N., FORBES R.G.
A Comparison of the Numerical and Analytical Treatments of a Liquid-Metal Ion Source
Surface Science 266, 176-179, 1992

/70/ LOHMANN M., SCHMIDT-OTT A.
Production of metallic nanoparticles via electrostatic atomization
Journal of Aerosol Science 26(1), 829, 1995

/71/ LOHMANN M., KIRSCH H., SCHMIDT-OTT A.
High pressure assisted electrostatic atomization of liquid metals
Journal of Aerosol Science 27(1), 185, 1996

/72/ LOHMANN M., BEYER H., SCHMIDT-OTT A.
Production of metallic particles via electrostatic atomization of liquid metals
Journal of Aerosol Science 28(1), 349, 1997

/73/ LOHMANN M., KIRSCH H., SCHMIDT-OTT A.
Production of metallic particles via electrostatic atomization of liquid metals
Fine Solid Particles, 152-162, Editors: J. Schwedes, S. Bernotat, Shaker Verlag Aachen, 1997

/74/ LOHMANN M., BEYER H., SCHMIDT-OTT A.
Size and charge distribution of liquid metal electrospray generated particles
7th European Symposium - Particle Characterization / Partec 98 Nürnberg, 789, 1998

/75/ LOHMANN M., SCHMIDT-OTT A.
Spatial particle distribution in liquid metal electrospray clouds
1st Israel-Germany Bi-National Workshop on Trends in Aerosol Research - Atmospheric and Industrial Aerosols; Shefayim/Israel, Juni 1998

/76/ LOHMANN M., SCHMIDT-OTT A.
Experimental determination of spatial particle size distribution in liquid metal electrospray clouds
Journal of Aerosol Science 29(1), 131, 1998

/77/ LÜTTGENS U.
Elektrohydrodynamische Zerstäubung und Ionenfreisetzung aus geladenen Tropfen in der Elektrospray-Massenspektrometrie
Inaugural-Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1994

/78/ MACHALETT F.
Untersuchungen zum Einsatz binärer und ternärer eutektischer Systeme in Flüssigmetall-Ionenquellen
Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1991

/79/ MAHONEY J.F., TAYLOR S., PEREL J.
Fine Powder Production Using Electrohydrodynamic Atomization
IEEE Trans. Ind. Appl. IA 23(2), 197-204, 1987

/80/ MAIR G.L.R.
Theoretical Determination of Current-Voltage Curves for Liquid Metal Ion Sources
J. Phys. D: Appl. Phys. 17, 2323-2330, 1984

/81/ MAIR G.L.R., MULVEY T.
Liquid Metal Sources in Ion Microscopy and Secondary Ion Mass Spectrometry
Scanning Electron Microscopy III, 959-971, 1985

/82/ MAIR G.L.R., FORBES R.G.
Analytical Determination of the Dimensions and Evolution with Current of the Ion-Emitting Liquid-Metal Ion Sources
J. Phys. D: Appl. Phys. 24, 2217-2221, 1991

/83/ MAIR G.L.R., FORBES R.G.
An Analytical Calculation of LMIS Cusp Length
Surface Science 266, 180-184, 1992

/84/ MARIJNISSEN J.C.M., VERCOULEN P.H.W., CAMELOT D.M.A., PRATSINIS S., SCARLETT B.
SnO_2 Production by an Electrostatic Spray Pyrolysis Process
Proceedings of the ESF Explotary Workshop Aerosol Methods and Advanced Techniques for Nanoparticle Science and Nanopowder Technology, Duisburg, 1993

/85/ MARRIOTT P.
A Liquid Metal Ion Source Analysis System
J. Phys. D: Appl. Phys. 19, L115-L119, 1986

/86/ MAYER H.P.
Entwicklung einer Gallium-Flüssigmetall-Ionenquelle und Untersuchung ihrer Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten
Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1987

/87/ MCCORD M.A., CHANG T.H.P., KERN D.P., SPEIDELL J.L.
A Novel Scanning Tunneling Microscope Controlled Field Emission Microlens Electron Source
J. Vac. Sci. Technol. B7, 1851-1854, 1989

/88/ MEESTERS G.M.H., VERCOULEN P.H.W., MARIJNISSEN J.C.M., SCARLETT B.
Generation of Micron-Sized Droplets from the Taylor-Cone
J. Aerosol Sci. 23(1), 37-48, 1992

/89/ MICHELSON D.
Electrostatic Atomization
Adam Hilger, Bristol and New York

/90/ MITTERAUER J.
Miniaturized Liquid Metal Ion Sources (MILMIS)
Surface Science 246, 107-112, 1991

/91/ MOUSA M.S.
Effect of an Internally Conductive Coating on the Electron Emission from Glass Tips
Surface Science 246, 79-86, 1991

/92/ von MÜNCH W.
Werkstoffe der Elektrotechnik
B.G. Teubner, Stuttgart, 1985

/93/ NORDLING C., ÖSTERMAN J.
Physics Handbook
Studentlitteratur, Lund, 1980

/94/ OGURA M., KOMURO M., SHIMIZU K., YABE A.
Capillary-Type Cluster Ion Source and ist Application for Selective Depostion of Aluminum Film
J. Vacuum Sci. Technol. B8(6), 1239-1241, 1990

/95/ ORLOFF J.
The Effect of Extraction Voltage and Beam Voltage of a Liquid Metal Ion Source Focused Beam System on the Current Density in a Focused Spot
Scanning Electron Microscopy IV, 1541-1546, 1984

/96/ PAPADOPOULOS S.
The Average Mass-to-Charge Ratio of Species Emitted from Liquid In Ion Sources
J. Phys. D: Appl. Phys. 20, 530-535, 1987

/97/ PFEIFER R.J.
Charge-to-Mass Relationships for Electrohydrodynamically Sprayed Liquid Droplets
Phys. Fluids 10(10), 2149-2154, 1967

/98/ PRAPTRONIK B., DRIESEL W., DIETZSCH C., NIEDRIG H.
HV-TEM In-Situ Investigations of the Tip Shape of Indium Liquid Metal Ion Emitter
Surface Sci. 314, 353-364, 1994

/99/ Ptitsin V.E., Shevchenko S.I.
On the Mechanism of the LMIS Emission
Surface Science 266, 191-196, 1992

/100/ RAYLEIGH L.
On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses Charged with Electricity
Philos. Mag. 14, 184-186, 1882

/101/ RENEKER D.H., CHUN I.
Nanometre Diameter Fibres of Polymer, Produced by Electrospinning
Nanotechnology 7, 216-223, 1996

/102/ ROTH D.G., KELLY A.J.
Analysis of the Disruption of Evaporating Charged Droplets
IEEE Trans. Ind. Appl. IA-19(5), 771-775, 1983

/103/ ROTH P., FILIPPOV A.V.
In Situ Ultrafine Particle Sizing by a Combination of Pulsed Laser Heatup and Particle Thermal Emission
Journal of Aerosol Science 29(1), 95-104, 1996

/104/ SHTERN V., BARRERO A.
Striking Features of Fluid Flows in Taylor Cones Related to Electrosprays
J. Aerosol Sci. 25(6), 1049-1063, 1994

/105/ SMITH D.P.H.
The Electrohydrodynamic Atomization of Liquids
IEEE Trans. Ind. Appl. IA-22(3), 527-535, 1986

/106/ SMITH R.D., OLIVARES J.A., NGUYEN N.T., UDSETH H.R.
Capillary Zone Electrophoresis-Mass Spectrometry Using an Electrospray Ionization Interface
Anal. Chem. 60, 436-441, 1988

/107/ SMITHELLS C.J.
Smithells Metal Reference Book
Edited by E.A. Brandes, Oxford, 1992

/108/ SOBOTA J., SORENSEN G.
Ion Bombardment of Solid Lubricating Nanoparticle Coatings
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 127/128, 945-948, 1997

/109/ TAYLOR G. I.
Proceedings of the Royal Society (London) Serial A 280, 383, 1964

/110/ TOWNSEND J. S.
Philosophical Magazine 6, 358, 1903

/111/ UMRATH W.
Grundlagen der Vakuumtechnik
Leybold Vakuum GmbH, 1997

/112/ VIEU C., GIERAK J., DAVID C., LAGADEC Y., BOURLANGE A., LARIGALDIE D., WANG Z., FLICSTEIN J.
Gold Nanograins Deposited from a Liquid Metal Ion Source
Microelectronic Engineering 35, 349-352, 1997

/113/ VLADIMIROV V.V., BADAN V.E., V. N. GORSHKOV
Microdroplet Emission and Instabilities in Liquid-Metal Ion Sources
Surface Sci. 266, 185-190, 1992

/114/ VLADIMIROV V.V., BADAN V.E., GORSHKOV V.N., GRECHKO L.G., SOLOSHENKO I.A.
Microdroplet Generation in Liquid Metal Ion Sources
J. Vac. Sci. Technol. B9(5), 2582-2587, 1991

/115/ VLADIMIROV V.V., BADAN V.E., GORSHKOV V.N., SOLOSHENKO I.A.
Liquid Metal Microdroplet Source for Deposition Purposes
Appl. Surface Sci. 65/66, 1-12, 1993

/116/ WHITE H.J.
Entstaubung industrieller Gase mit Elektrofiltern
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1969

/117/ WOLFF I.
Grundlagen und Anwendungen der Maxwellschen Theorie I
Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1988

/118/ YU X.F., HU Z.Q., LIU X., JIANG Z.
Investigation of Nanometer Powders Produced by an Electrohydrodynamic Technique
Nanostructured Materials 5(7/8), 793-799, 1995

/119/ ZELENY J.
Physical Review 24, 255, 1924

/120/ ZHENG C., LINSU T.
Dynamical Characteristics of Liquid Metal Ion Sources
J. Vac. Sci. Technol. B7(6), 1813-1815, 1989

/121/ ZHENG C., LINSU T.
Some Improvements on the Calculation of Emission Current in Liquid Metal Ion Sources
Microelectronic Engineering 11, 435-438, 1990

/122/ ZHENG C., LINSU T.
A Boundary Integral Method for Calculating the Field in Liquid Metal Ion Sources
Microelectronic Engineering 11, 439-442, 1990

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname:	Lohmann, Martin
Geburtsdatum:	28. März 1963
Geburtsort:	Bottrop
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schulbildung

08.96 – 06.73	Droste-Hülshoff-Grundschule, Bottrop
08.73 – 07.81	Heinrich-Heine-Gymnasium, Bottrop
09.81 – 01.85	Ausbildung zum Energieanlagenelektroniker bei Rothrist-Rohr GmbH, Bottrop
08.86 – 08.87	Fachoberschule für Technik, Gelsenkirchen

Grundwehrdienst

04.85 – 06.86	Grundwehrdienst bei der NATO

Studium

10.87 – 04.94	Elektrotechnik/Informationstechnik an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg

Berufstätigkeit

01.85 – 04.85	Energieanlagenelektroniker bei Rothrist-Rohr GmbH, Bottrop
04.94 – 12.94	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet für Prozess- und Aerosolmesstechnik an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
01.95 – 09.99	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Verbrennung und Gasdynamik der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
11.99 – heute	Entwicklungsingenieur bei ET Electrotechnology GmbH, Gelsenkirchen