Untersuchungen zum Anwendungsbereich und zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit eines Partikelmassenspektrometers (PMS)

Der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau der
Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR – INGENIEUR

genehmigte Dissertation

von

Marc Gerd Dieter Strecker
aus
Düsseldorf

Referent: Prof. Dr.-Ing. P. Roth
Korreferent: Prof. Dr. sc. techn. A. Schmidt-Ott
Tag der mündlichen Prüfung: 23.04.2004

Danksagung und Widmung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verbrennung und Gasdynamik der Universität Duisburg-Essen. Wesentliche Teile sind das Ergebnis des Teilprojektes „Partikelmassenspektrometer: on-line Partikel-Größenanalyse im nm-Bereich" des Schwerpunktprogramms „Feinste fest Partikeln - Erzeugen, Klassieren, Abscheiden und Messen" der Deutschen Forschungsgemeinschaft, DFG.

Im Besonderen danke ich meinem Doktorvater, Prof. Dr.-Ing. Paul Roth, für die Möglichkeit der Promotion. Seine wissenschaftliche Betreuung und konstruktive Kritik waren stets sehr wertvoll für mich.

Herrn Prof. Dr. sc. techn. Andreas Schmidt-Ott vom Department of Chemical Technology der technischen Universität Delft danke ich sehr herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Darüber hinaus danke ich Jörg Albrecht, Berthold Franz, Andreas Hospital, Christian Janzen, Jörg Knipping, Boris Kock, Dirk Lindackers, Birgit Nelius, Hans Orthner, Natascha Schlösser, meinem Bruder Jörg Strecker und Hartmut Wiggers für ihre Unterstützung und einmaligen Beitrag zu dem tollen Arbeitsklima.

Ein besonderes Dankeschön gilt Berthold Franz, Christian Janzen, Dirk Lindackers und Boris Kock für die Hilfe bei der Korrektur meiner Arbeit sowie den Prüfungsvorbereitungen.

Auch gilt mein Dank allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, Freunden und Studenten am Institut für Verbrennung und Gasdynamik, die alle auf ihre Weise dazu beigetragen haben, dass diese Arbeit erfolgreich abgeschlossen wurde.

Für meine Familie.

Duisburg, im April 2004

Verwendete Formelzeichen ..... **iii**

1 Einleitung und Problemstellung **1**

2 Versuchsaufbau und verwendete Messtechnik **4**

2.1 Gasversorgungssystem und Reaktionskammer 4

2.2 Partikelgeneratoren 9

2.2.1 Niederdruckbrenner 9

2.2.2 Mikrowellenreaktor 12

2.2.3 Funkengenerator 14

2.2.4 Vergleich der Partikelgeneratoren 16

2.3 Partikelmassenspektrometer 17

2.3.1 Vakuumapparatur 17

2.3.2 Probennahmesystem 20

2.3.3 Analyseeinheit 23

2.3.4 Detektionseinheit 31

2.3.5 Aufladevorrichtung 34

3 Untersuchungen zum Anwendungsbereich des PMS **36**

3.1 Mikrowellenreaktor 36

3.2 Funkengenerator 44

3.3 Zusammenfassung und Interpretation 51

4 Untersuchungen zur Aufladung elektrisch neutraler Partikel **55**

4.1 Aufladung von Rußpartikeln 55

4.2 Aufladung von Zinnoxidpartikeln 60

4.3 Zusammenfassung und Interpretation 62

5 Untersuchungen zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit 64

5.1 Betriebsparameter der SEV-Detektor - Einheit..... 64

5.2 Vergleich SEV und Faraday-Cup – Messungen am Flammenreaktor 70

5.3 Steigerung der Nachweisempfindlichkeit 72

5.4 Zusammenfassung und Interpretation 78

6 Zusammenfassung und Ausblick..... 81

7 Literaturverzeichnis 85

Verwendete Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
b_K	mm	Breite des Ablenkkondensators
d	mm	Durchmesser
$d_{Düse}$	mm	Öffnungsdurchmesser der Probennahmedüse
$d_{Skimmer}$	mm	Öffnungsdurchmesser des Skimmers
e	C	Elementarladung
E_P	J	Partikelenergie
$f_{Mikrowelle}$	GHz	Frequenz der Mikrowellenstrahlung des Mikrowellenreaktors
f_{RP}	kHz	Taktfrequenz der Spannung an den Rückprallpotentialen
$h_{Düse}$	mm	Höhe der Probennahmedüse
$I_{gemessen}$	A	Gemessener Ladungsstrom
k_{PMS}	J / V	PMS-Konstante
l_B	mm	Abstand der Schlitzblende von dem Ablenkkondensator
l_K	mm	Länge des Ablenkkondensators
l_P	mm	Länge der Partikelpakete zwischen den Rückprallpotentialen
l_{RP}	mm	Abstand der beiden Rückprallpotentiale
m_P	g	Partikelmasse
n_P	cm^{-3}	Anzahlkonzentration
p	mbar	Druck
p^*	mbar	Druck im engsten Querschnitt der Probennahmedüse
p_0	mbar	Ruhedruck
$p_{Analyse}$	mbar	Druck in der Analysekammer des PMS
p_D	mbar	Dampfdruck
$p_{Expansion}$	mbar	Druck in der Expansionskammer des PMS
$p_{Reaktion}$	mbar	Druck in der Reaktionskammer

Symbol	Einheit	Bedeutung
P_M	W	Leistung des Mikrowellenreaktors
S	m^3 / h	Saugvermögen der Vakuumpumpen
$U_{Beschl.}$	kV	Beschleunigungsspannung der externen Konversionsdynode
U_K	V	Spannung des Ablenkkondensators
U_{RP}	kV	Spannung der Rückprallpotentiale
U_{SEV}	kV	Betriebsspannung des SEV
v_p	m / s	Geschwindigkeit der Partikel in Strömungsrichtung
x	mm	Strömungskoordinate
x_{Ma}	mm	Abstand der Mach'schen Scheibe von der Probennahmedüse
y_B	mm	Abstand des Schlitzes der Blende von der Strömungsachse
z	-	Ladungszahl

Griechische Symbole

$\alpha_{Öffnung}$	°	Kegelwinkel der Probennahmedüse
ε_{PMS}	A / ccm	Empfindlichkeit des PMS
Δf_{Extrem}	kHz	Frequenzabstand zweier Extremstellen des v_p-Messsignals
$\lambda_{Mikrowelle}$	cm	Wellenlänge der Mikrowellenstrahlung
χ	-	Isentropenexponent

1 Einleitung und Problemstellung

Am Ende des 20. und zu Beginn des 21. Jahrhunderts gehört die Nanotechnologie neben der Gentechnik und der Bioinformatik zu den wichtigsten Technologien, die voraussichtlich stärkere Änderungen für die Gesellschaft mit sich bringen werden. Nanowerkstoffe sind Materialien, deren Korngröße bzw. Partikelgröße kleiner als 100 Nanometer sind. In diesem Größenbereich ändert sich z. B. die Schmelztemperatur /1, 2/, die magnetischen /3/, die elektrischen /4/ und die mechanischen Eigenschaften /5/ der Materialien. Grund dafür ist der bei kleiner werdenden Partikelgrößen immer größere Einfluss der Oberfläche der Partikel gegenüber ihrem Volumen. Die Herstellung dieser Materialien sowie die Analyse und Untersuchungen zum Verständnis ihrer Eigenschaften sind die Aufgabenfelder der Nanotechnologie.

Auch die enorme Leistungssteigerung in der Computertechnologie ist nur mit immer kleiner werdenden Strukturen und damit einhergehend mit dem Einsatz von Nanomaterialien möglich. In den letzten 20 Jahren ist z. B. die Leistung heutiger Alltagscomputer um das 10 Millionenfache gestiegen. Dabei messen die größten Strukturen der Transistoren nur noch ca. 90 nm. Ohne diese Miniaturisierung würden Computer mit heutiger Rechenleistung mehrere Räume ausfüllende Großanlagen darstellen. Gleichzeitig konnte in den letzten Jahren die Betriebsspannung aufgrund der kleiner werdenden Strukturen von 5,0 V auf nur noch 1,3 V verringert und damit die elektrische Verlustleistung um den Faktor 7 reduziert werden. Ziel der Forschung und Entwicklung ist es daher, die Strukturen weiter so zu verkleinern, dass zur Speicherung einer Informationseinheit nur noch ein einziges Elektron benötigt wird.

Weitere Forschungen beschäftigen sich mit der Entwicklung von Kohlenstoff – Nanoröhrchen /6/. Diese lang gezogenen Strukturen von nur einigen Nanometer Durchmesser bestehen aus zahlreichen, miteinander verknüpften Ringen von jeweils sechs Kohlenstoffatomen, die in der Regel mehrwandig sind. Elektronen können sich parallel zu diesen mehrwandigen Strukturen frei bewegen. In dieser Richtung fungiert das Kohlenstoff-Nanoröhrchen als Leiter, senkrecht dazu hingegen als Isolator. Zukünftig können die Nanoröhrchen die Grundlage für eine völlig neue auf Kohlenstoff an Stelle von Silizium beruhende Halbleitertechnologie bilden.

Um dieses Ziel zu erreichen, sowie neue Materialien für den Einsatz in der Medizin, Bioinformatik und Ingenieurwissenschaften herzustellen, sind umfassende Kenntnisse über die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Materialien im Nanometergrößenbereich erforderlich. Für den praktischen Einsatz sind zudem Verfahren zur Herstellung von Nanomaterialen mit reproduzierbaren und steuerbaren Eigenschaften notwendig. Darüber hinaus ist die Verfügbarkeit der notwendigen Messinstrumente sowie Messverfahren unabdingbare Voraussetzung, um die Ergebnisse überprüfen zu können.

Für die Herstellung von Nanomaterialen hat sich u. a. die Gasphasensynthese in Aerosolreaktoren bewährt. Dabei werden in chemischen Reaktionen aus gasförmigen Grundstoffen kondensierbare Reaktionsprodukte gebildet. Aus ihnen entstehen durch Phasenwechsel und Wachstum die gasgetragenen Partikel. Durch Abscheidung dieser Partikel aus dem Aerosol wird das gewünschte Nanomaterial in Form von Pulver gewonnen. Zur in-situ Größenbestimmung dieser gasgetragenen Partikel steht ein neu entwickeltes Partikelmassenspektrometer (PMS) als Messinstrument zur Verfügung /7/. Es wurde zur Untersuchung der Entstehung und des Wachstums von Rußpartikeln im Größenbereich von 1 nm bis 10 nm bei der Verbrennung entwickelt /8/. Diese Arbeiten tragen zum Verständnis der Rußbildung in Verbrennungsprozessen bei und zeigen gleichzeitig das große Potential der neu entwickelten Messtechnik auf. Als weiterführende Arbeiten wurde unter anderem vorgeschlagen, die Anwendungs- und die Verbesserungsmöglichkeiten des PMS zu untersuchen, die sich bislang nur auf natürlich geladene Partikel aus Flammen beschränkten.

Diesen Vorschlag aufgreifend, hat die vorliegende Arbeit die Ziele, das PMS in Hinblick auf die Anwendungsmöglichkeiten, die Aufladung neutral geladener Partikeln und die Steigerung der Nachweisempfindlichkeit zu untersuchen. Weiterhin sollen neben den Niederdruckflammen neue Partikelgeneratoren für diese Messtechnik erschlossen werden. Dazu wurden Messungen an drei verschiedenen Partikelgeneratoren durchgeführt:

- einem Niederdruckbrenner, der mit seinen bekannten Eigenschaften eine ideale Grundlage zur Verbesserung der PMS-Analysetechnik ist,

- einem Mikrowellenreaktor, dem durch seine vielversprechende Zukunft in der Synthese nicht-oxidischer Nanopartikel ein breites Anwendungsspektrum zugeschrieben wird. An diesem Beispiel soll gezeigt werden, dass die Kombination aus Erzeugung und in-situ

Charakterisierung von Partikeln die Grundlage für eine gesicherte Produktqualität in der Nanotechnologie ist,

- einem Funkengenerator zur Erzeugung von Nickel-, Silber- und Glaskohlenstoffpartikel. Die Nickelpartikel entstehen durch den Abbrand einer handelsüblichen Ottomotorenzündkerze im Funkengenerator und stellen damit ein Beispiel für die Anwendbarkeit der Messmethode für den Spurennachweis von Partikeln dar.

Im folgenden Kapitel werden die Versuchsapparaturen ausführlich beschrieben sowie die Grundlagen der verwendeten Messtechnik erläutert. Das Kapitel drei ist den Untersuchungen und Ergebnissen der Experimente an den verschiedenen Partikelgeneratoren gewidmet. Die Versuche zur Aufladung von nicht geladenen Partikeln behandelt das vierte Kapitel. Im Anschluss daran werden die Untersuchungen zu den wichtigsten Parametern des neuen Detektors sowie die erreichbare Steigerung der Nachweisempfindlichkeit beschrieben. Das letzte Kapitel dieser Arbeit fasst die gewonnen Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick für weitere Entwicklungsmöglichkeiten des Partikelmassenspektrometers.

2 Versuchsaufbau und verwendete Messtechnik

Um die Anwendungsmöglichkeiten des Partikelmassenspektrometers zu untersuchen, sind verschiedene Partikelquellen wie Niederdruckbrenner, Mikrowellenreaktor und Funkengenerator getestet worden. In ihnen wurden mit unterschiedlichen Methoden Ruß-, Siliziumoxid- (SiO_2), Zinnoxid-, Nickel-, Silber- und Glaskohlenstoffpartikel erzeugt. Ein Überblick über die Gesamtanlage ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die zur Erzeugung der Aerosole notwendigen Gase stellt ein Gasversorgungssystem bereit. Um reproduzierbare Versuchsbedingungen zu erhalten, befinden sich die Partikelgeneratoren in einer druckregulierten Reaktionskammer. Aus ihr werden mit Hilfe eines Probennahmesystems Proben des zu untersuchenden Aerosol entnommen und mit der PMS-Messtechnik, die aus der Selektions- und der Detektionseinheit besteht, untersucht. Die Selektionseinheit trennt in einem elektrischen Feld die Partikel entsprechend ihrer Masse und elektrischen Ladung. In der Detektionseinheit wird ein zu der Anzahl der selektierten Partikeln proportionaler elektrischer Strom erzeugt, der durch einen Operationsverstärker in eine Spannung umgewandelt und gemeinsam mit den charakteristischen elektrischen Größen der Massenselektion mit Hilfe eines PC ausgewertet wird. Das Probennahmesystem und die Analysekammer, bestehend aus Selektions- und Detektionseinheit, bilden zusammen das Partikelmassenspektrometer (PMS).

Die einzelnen Komponenten des Versuchsaufbaus und die Messtechnik sind Gegenstand der nächsten Abschnitte.

2.1 Gasversorgungssystem und Reaktionskammer

Die Nanopartikelreaktoren haben ein gemeinsames Gasversorgungssystem sowie eine Reaktionskammer mit modularem Aufbau. Das Gasversorgungssystem stellt für die verschiedenen Syntheseprozesse die notwendigen Reaktanten zur Verfügung. Die Reaktionskammer sorgt für reproduzierbare und von äußeren Einflüssen unabhängige Versuchsbedingungen. In Abbildung 2.2 ist das Gasversorgungssystem mit Reaktionskammer sowie der Partikelgenerator - als Beispiel der Niederdruckbrenner - abgebildet.

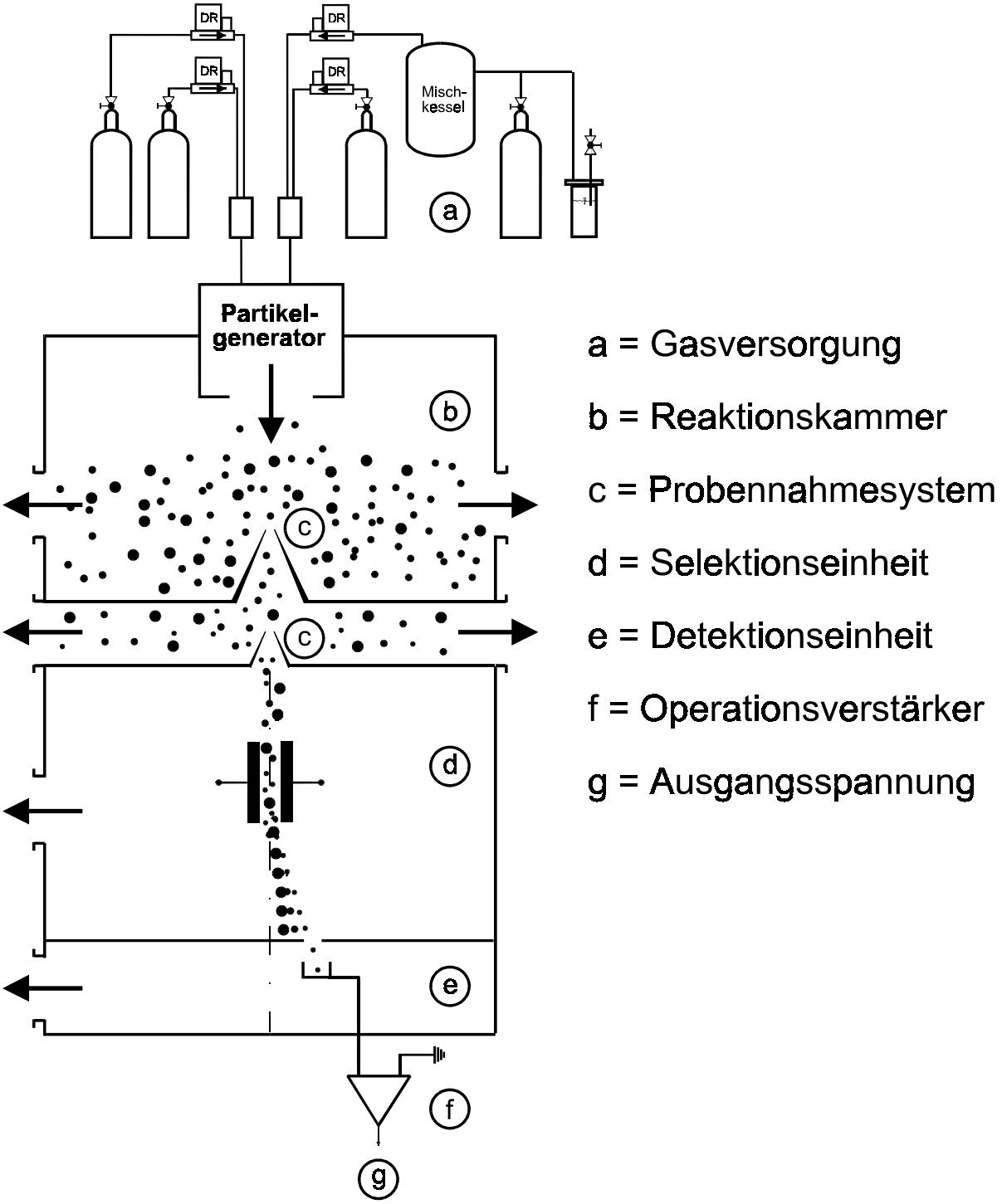


Abbildung 2.1: Überblick über die Gesamtanlage. Oben: Gasversorgung mit Gasflaschen, Durchflussreglern (DR) und Mischkessel für flüssige Ausgangsstoffe. Mitte: Partikelgenerator und Reaktionskammer. Unten: PMS mit Probennahmesystem, Selektions- und Detektionseinheit.

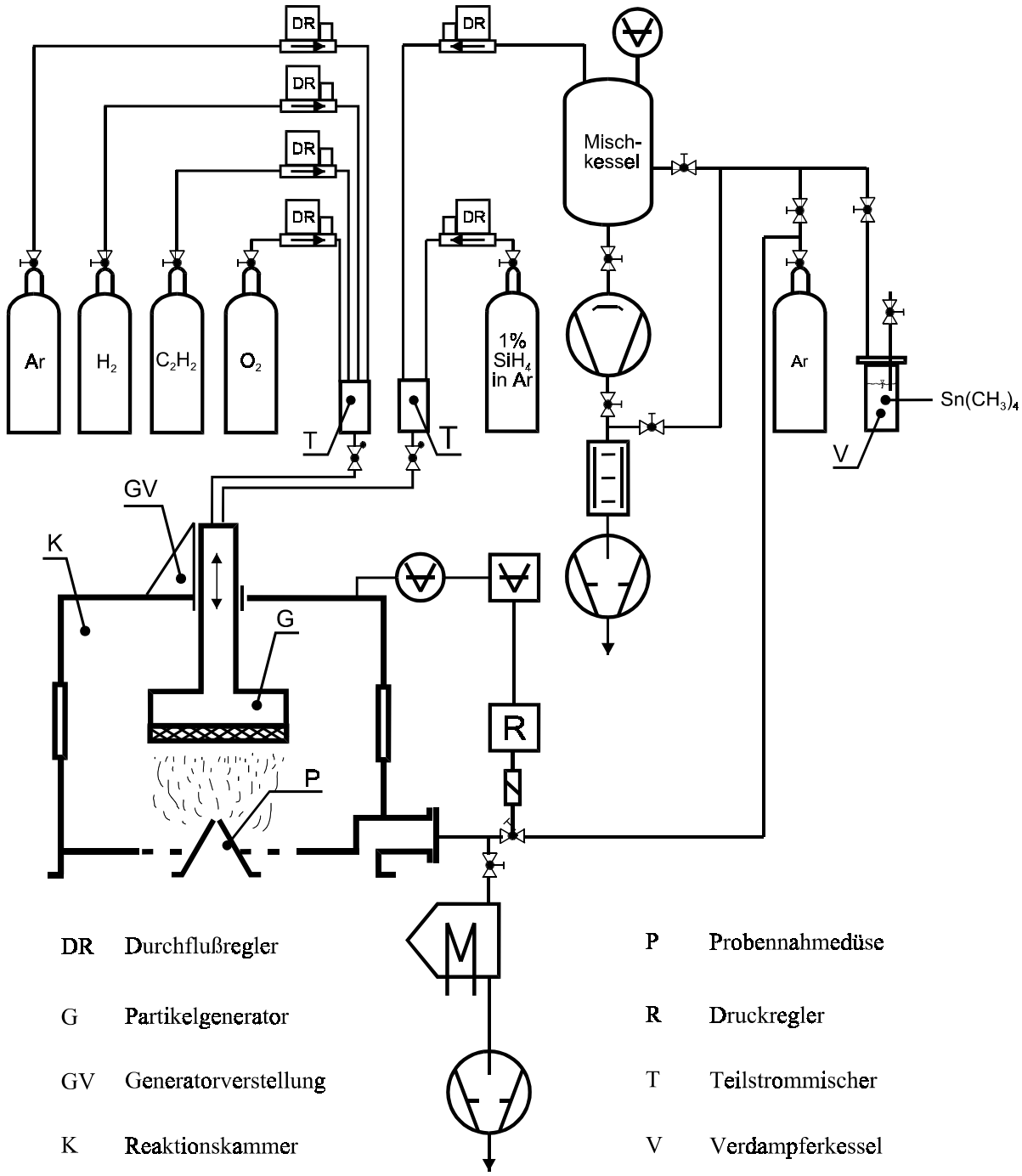


Abbildung 2.2: Gasversorgungssystem und Reaktionskammer mit Partikelgenerator

Die Aufgabe des Gasversorgungssystems ist die Versorgung des Partikelgenerators mit Gemischen aus Gasen oder Dämpfen flüssiger Ausgangsstoffe. Gasförmige Anteile werden aus Druckgasflaschen entnommen. Flüssige Substanzen werden in der Verdampfer-

Mischkessel-Einheit verdampft und mit einem Trägergas vermischt. Das System enthält zwei getrennte Mischeinheiten (Teilstrommischer), welche es ermöglichen, einem Hauptgasstrom, der über die erste Mischeinheit in die Reaktionskammer strömt, einen Dotierstoff über die zweite Mischeinheit zuzuführen. Bei allen Experimenten wurden die Volumenströme der verwendeten Gase durch kalibrierte Durchflussregler eingestellt und anschließend in den Teilstrommischern zusammengeführt. Zur Vermeidung von Rückströmungen sind die Mischer mit Rückschlagventilen ausgestattet. Sämtliche Gasströme wurden mit Argon verdünnt. Mit diesem Gasversorgungssystem wurden die Ausgangsstoffe für folgende Experimente mit dem Niederdruckbrenner bereitgestellt:

Rußpartikel wurden in einer fetten Acetylen / Sauerstoffflamme bei unvollständiger Verbrennung von technischem Acetylen und Sauerstoff der Reinheit 2.6 (Messer Griesheim) erzeugt. Für die Experimente mit SiO_2-Partikel wurde 1%iges Silan (SiH_4) dem Hauptgasstrom in der Reaktionskammer als Dotierstoff zugeführt. Dazu wurde eine Wasserstoff (Reinheit 5.0) / Sauerstoff Stützflamme stabilisiert, in deren Reaktionszone u. a. Siliziumoxid gebildet wird. Dieses kondensiert bei einer ausreichend hohen Konzentration und bildet die Nuklei der Partikel. Versuche zur Aufladung elektrisch neutraler Partikel wurden sowohl an Rußpartikeln als auch an Zinnoxidpartikel durchgeführt, die in einer mit Tetramethylzinndampf ($Sn(CH_3)_4$) dotierten Wasserstoff / Sauerstoffflamme synthetisiert wurden. Der Dampfdruck des $Sn(CH_3)_4$ von $p_D = 113$ mbar /9/ reicht jedoch nicht aus, um die erforderliche Druckdifferenz von 150 mbar zwischen der Eintrittseite der Durchflussregler und der Reaktionskammer zu gewährleisten. Diese Druckdifferenz ist notwendig, um die Druckverluste im Zuleitungssystem und im Reaktor zu kompensieren. Infolgedessen wurde der Dampf in einem Mischkessel (siehe Abbildung 2.2) nach dem Partialdruckverfahren mit einem inerten Gas gemischt. Als Inertgas wurde bei allen Experimenten Argon der Reinheit 4.6 (Messer Griesheim) verwendet. Der Mischkessel ist identisch mit dem von Lindackers /10/ beschriebenen System. In dem zylindrischen Behälter mit einem Volumen von 50 l kann der Druck des Gasgemischs bis auf 2 bar erhöht werden. Seine Innenwandung wurde zur Reduzierung der effektiven Adsorptionsoberfläche elektropoliert /11/. So wird eine Leck- und Abdampfrate von weniger als $1 \cdot 10^{-7}$ mbar l s^{-1} erreicht. Das System kann durch einen Pumpstand, bestehend aus einer Öldiffusionspumpe und einer Drehschiebervorpumpe, auf Drücke bis zu $p \leq 2 \cdot 10^{-7}$ mbar evakuiert werden.

Bei der Verwendung des Mikrowellengenerators stellte die Pyrolyse von Acetylen in einem Argonplasma den rußpartikelbildende Prozess dar. Um SiO_2 Partikel zu generieren, wurde ebenfalls ein Argonplasma gezündet. In dieses Plasma strömt über den ersten Teilstrommischer das Silan und über den zweiten der reine Sauerstoff. In der Plasmazone steht die notwendige Wärmeenergie zur Reaktion des Silans mit dem Sauerstoff zur Verfügung.

Für die Herstellung der Silber- und der Glaskohlenstoffpartikel im Funkengenerator sowie für die Partikelerzeugung im Zündfunken einer Ottomotorenzündkerze wurde die Gasversorgung verwendet, um den hohen Inertgastrom zur Verfügung zu stellen, der benötigt wird, um die Agglomeration der Partikel in der Funkenentladungszone zu vermeiden. Der Gasstrom ist mittig auf das Probennahmesystem gerichtet, sodass ein Teil des Aerosls zur Analyse in das PMS strömt.

Neben der mechanischen Kopplung der verschiedenen Partikelgeneratoren an das Probennahmesystem des PMS, sorgt die Reaktionskammer für reproduzierbare und von äußeren Einflüssen unabhängige Versuchsbedingungen. Es wurden drei verschiedene Kammern benutzt, die lediglich konstruktiv auf den jeweiligen Generator angepasst wurden und ansonsten identisch sind. Die verwendeten Reaktionskammern bestehen aus Edelstahl und haben einen Innendurchmesser von 160 mm und eine Länge von 320 mm (Niederdruckbrenner), 200 mm (Funkengenerator) und 100 mm (Mikrowellenreaktor). An allen Kammern können über Vakuumflansche Druckmessgeräte, Sichtfenster zur visuellen Kontrolle der Reaktion, eine Reinigungsvorrichtung für die in die Reaktionskammer hinein ragende Probennahmedüse sowie ein Abgaskühler angeschlossen werden. Zusätzlich steht für den Brenner noch eine elektrische Zündvorrichtung zur Verfügung.

Der Flansch zur Verbindung des Abgaskühlers ist seitlich an der Reaktionskammer (siehe Abbildung 2.2) und prinzipbedingt vor der Probennahmedüse angebracht. Damit das Aerosol zentrisch die Probennahmedüse umströmt, wird der Flansch von dem restlichen Reaktionskammerraum durch ein Strömungsblech getrennt. Das Aerosol wird am Fuß der Probennahmedüse über einen konzentrischen Spalt, der sich hinter der Probennahmestelle befindet, in diesen Abgaskühlerraum geleitet. Die Größe des konzentrischen Spalts ist so an die Querschnittsfläche der Brennerplatte bzw. des Innendurchmessers der Reaktionskammer

des Mikrowellengenerators angepasst, dass eine Beschleunigung des Aerosols in Richtung der Probennahmedüse vermieden wird. Als Abgaspumpe dient eine Drehschieberpumpe mit einem Saugvermögen von S = 200 m^3 / h. Über eine variable Drossel wird das Saugvermögen des Pumpensystems dem Gasfluss und dem gewünschten Reaktionskammerdruck angepasst. Zur Stabilisierung des Drucks wird ein Regelungsystem der Firma MKS eingesetzt, das nach dem Ballastgasprinzip arbeitet. Dabei wird dem Abgasgasstrom entsprechend der Abweichung des Istwerts vom eingestellten Sollwert des Reaktionskammerdrucks über ein Regelventil mehr oder weniger Ballastgas zugegeben. Als Ballastgas wurde Argon und zur Messung des Drucks ein temperatur- und gasartunabhängiger Membrandrucksensor verwendet.

Neben der Stabilisierung des Drucks ist über die Regelung auch die Einstellung des Drucks vom Niederdruck- bis hin zum Normaldruckbereich möglich. Damit kann der Einfluss des Reaktionskammerdrucks auf das Partikelwachstum für die verschiedenen Syntheseprozesse bestimmt werden. Für den Niederdruckbrenner steht eine axiale Verstellung mit einem maximalen Hub von 220 mm zur Verfügung. Sie ist am Reaktionskammerdeckel montiert und bewegt den Brennerkopf in Strömungsrichtung der Flammenabgase. Durch Variation des Abstandes zwischen Brenner und Probennahme ist es möglich, das Wachstum der Partikel in Abhängigkeit von der Strömungskoordinate x zu untersuchen.

2.2 Partikelgeneratoren

Die Konstruktion des Gasversorgungssystems und der Reaktionskammer ermöglicht es, verschiedene Partikelgeneratoren zu betreiben und die Bildung von Partikeln sowie deren Wachstum mit Hilfe des PMS zu untersuchen. In den folgenden Abschnitten werden die drei verwendeten Partikelgeneratoren beschrieben und miteinander verglichen.

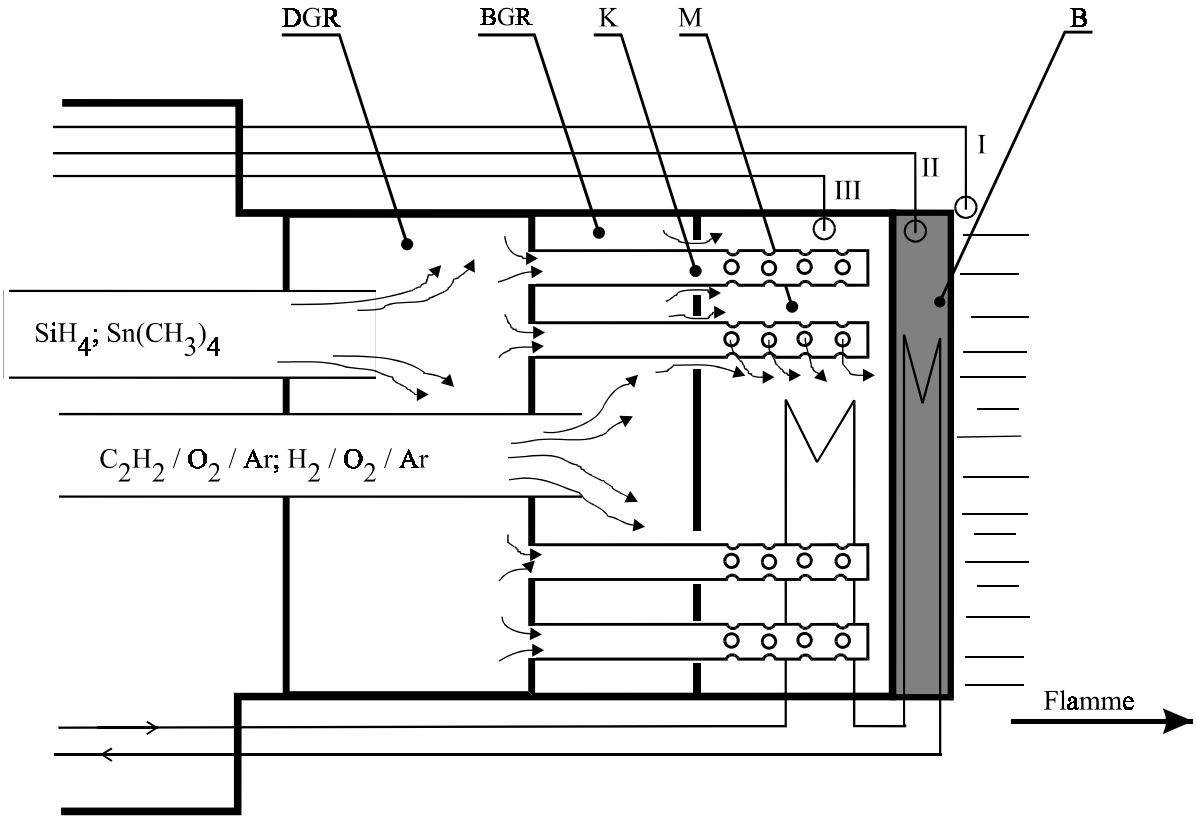
2.2.1 Niederdruckbrenner

Ein bekanntes Verfahren zur Erzeugung von Rußpartikeln /12 - 16/ sowie oxidkeramischen und metalloxidischen Partikeln /17, 18/ im Nanometergrößenbereich ist die Verwendung von vorgemischten Niederdruckflammen. Dabei wird ein gasförmiger Precursor in homogenen

chemischen Reaktionen pyrolysiert und im weiteren Reaktionsverlauf das jeweilige Oxid der eingebrachten Elemente gebildet. Der anschließende Phasenwechsel des kondensierbaren Produkts zum festen Partikel basiert auf physikalischen Vorgängen wie Nukleation, Koagulation und Sintern. Entsprechend der Prozessführung kann der Phasenwechsel bereits einsetzen bevor die Oxidation abgeschlossen ist. Das Wachstumsverhalten oxidischer Partikel in einer H_2 / O_2 /-Stützflamme unterscheidet sich von dem der Rußpartikel in brennstoffreichen Kohlenwasserstoffflammen. In diesen Flammen wird das Wachstum der Rußkeime durch radikalische Oberflächenreaktionen bestimmt, in denen gasförmige Wachstumskomponenten als Kohlenstoffquelle dienen /8, 16/.

Durch die entsprechende Wahl der Brennbedingungen und der Zusammensetzung der Gasgemische können die gewünschten Partikel erzeugt werden. Der verminderte Druck streckt die Reaktionszone im Vergleich zu atmosphärischen Flammen, wodurch eine höhere räumliche Auflösung für die Analyse der Partikelbildung und des Partikelwachstums erreicht wird.

Mit dem hier verwendeten Brenner wurden Rußpartikel sowie SiO_2-und SnO_2-Partikel in vorgemischten Flammen im Niederdruckbereich zwischen 20 und 60 mbar hergestellt. Der Kopf des Brenners ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Gasgemische zur Erzeugung der mit Argon verdünnten Acetylen / Sauerstoff- bzw. Wasserstoff / Sauerstoffflammen strömen durch die erste wassergekühlte Gasleitung in den Brenngasraum BGR des Brennerkopfes. Von dort gelangen die Gasgemische über 12 im Deckel des Brenngasraums befindlichen Bohrungen in die mit Glasperlen gefüllte Mischkammer M. Die Glasperlen bewirken eine gleichmäßige Homogenisierung des Brenngasstroms über den gesamten Brennerkopf. Über die Brennerplatte B strömen die Gasgemische in die Reaktionskammer. Die Brennerplatte, mit einem Durchmesser von 54 mm, besteht aus einer 12 mm dicken, porösen Sinterbonzescheibe, die zur Vermeidung von Vorreaktionen wassergekühlt ist. Die Sinterscheibe ist seitlich mit hitzebeständigem Dichtmittel in den Brennerkopf eingesetzt und bildet so einen geometrisch definierten Austritt der unverbrannten Gase in die Reaktionskammer.



B	Brennerplatte	BGR	Brenngasraum	I	Flammenzone
K	Kapillarrohr	DGR	Dotiergasraum	II	Thermoelement (B)
		M	Mischkammer	III	Thermoelement (M)

Abbildung 2.3: Kopf des Niederdruckbrenners

Die gasförmigen Dotierstoffe SiH_4 sowie $Sn(CH_3)_4$ zur Erzeugung von SiO_2- und SnO_2-Partikeln strömen durch die zweite wassergekühlte Gasleitung über den separaten Dotiergasraum DGR in den Brennerkopf. Von dort tritt das jeweilige Dotiergas durch die Kapillarrohre K in die Mischkammer ein. Dazu sind die Rohre mit 20 Bohrungen mit einem Durchmesser von nur 0,7 mm versehen, wodurch eine hohe Austrittsgeschwindigkeit der Gase in die Mischkammer erreicht wird. Durch die hohe Relativgeschwindigkeit beider Gasströme, dem abgesenktem Druck in der Mischkammer, der unter Vernachlässigung des Druckverlustes in der Brennerplatte dem Druck der Reaktionskammer entspricht sowie der Wasserkühlung der Mischkammer wird die Selbstentzündung des Silans oder die Vorreaktion des $Sn(CH_3)_4$ mit dem Sauerstoff vermieden.

Mit drei Thermoelementen I, II und III wird die Flamme, die Temperatur der Brennerplatte und die der Mischkammer überwacht. Um die Verbrennungsreaktion in der Flammenzone nicht zu beeinträchtigen, ist das Thermoelement I nicht unmittelbar in der Reaktionszone sondern seitlich daneben angebracht. Die Thermolemente sind an Relais angeschlossen, die auf die Temperatur der jeweiligen Messstelle eingestellt werden. Liegt nur einer der Temperaturen außerhalb des eingestellten Bereichs, so wird der Gasstrom aus Sicherheitsgründen automatisch abgestellt. Dies ist z. B. bei einem Kühlwasserausfall oder einer unerwünschten Vorreaktion im Brennerkopf erforderlich.

2.2.2 Mikrowellenreaktor

Ein weiteres Verfahren für die Synthese nanokristalliner Werkstoffe ist das Plasmasyntheseverfahren /19 - 22/, bei dem die Partikel ebenfalls durch Gasreaktionen gebildet werden. Dabei ist die Erzeugung von Mikrowellenplasmen verfahrenstechnisch einfacher zu handhaben als Gleich- oder Wechselstromplasmen, da die Reaktionstemperaturen nur zwischen 700 und 1300 K gegenüber 5000 bis 15000 K liegen /23/. Im Gegensatz zu Flammenprozessen wird im vorliegenden Fall Mikrowellenenergie in die Gasströmung eingekoppelt. Es bildet sich ein relativ „kaltes“ Plasma, in dem die Pyrolyse-/ Oxidationsreaktionen ausgelöst werden, die dann schließlich zur Partikelbildung führen. Verfahrensbedingt können – anders als bei der H_2 / O_2 /–Stützflamme – auch nicht-oxidische Materialien erzeugt werden. Die Plasmazone ist allerdings nicht als eindimensional zu betrachten, da die elektromagnetischen Wellen der Mikrowellenstrahlung keine gleichbleibende Amplitude über die gesamte Reaktionszone besitzen.

Der hier verwendete Mikrowellenreaktor (siehe Abbildung 2.4) ähnelt in seinem Aufbau dem von Vollath /23/. Der Trägergasstrom tritt durch die Hauptgasversorgungsleitung in den Trägergasraum TR ein. Dort verteilt sich das Gas und strömt durch 10 konzentrisch angeordnete Bohrungen von 6 mm Durchmesser in die Reaktionskammer RK. Hier vermischt sich der Trägergasstrom mit dem Dotiergas. Dieses wird durch eine separate Gasleitung mittig in die Reaktionskammer geleitet.

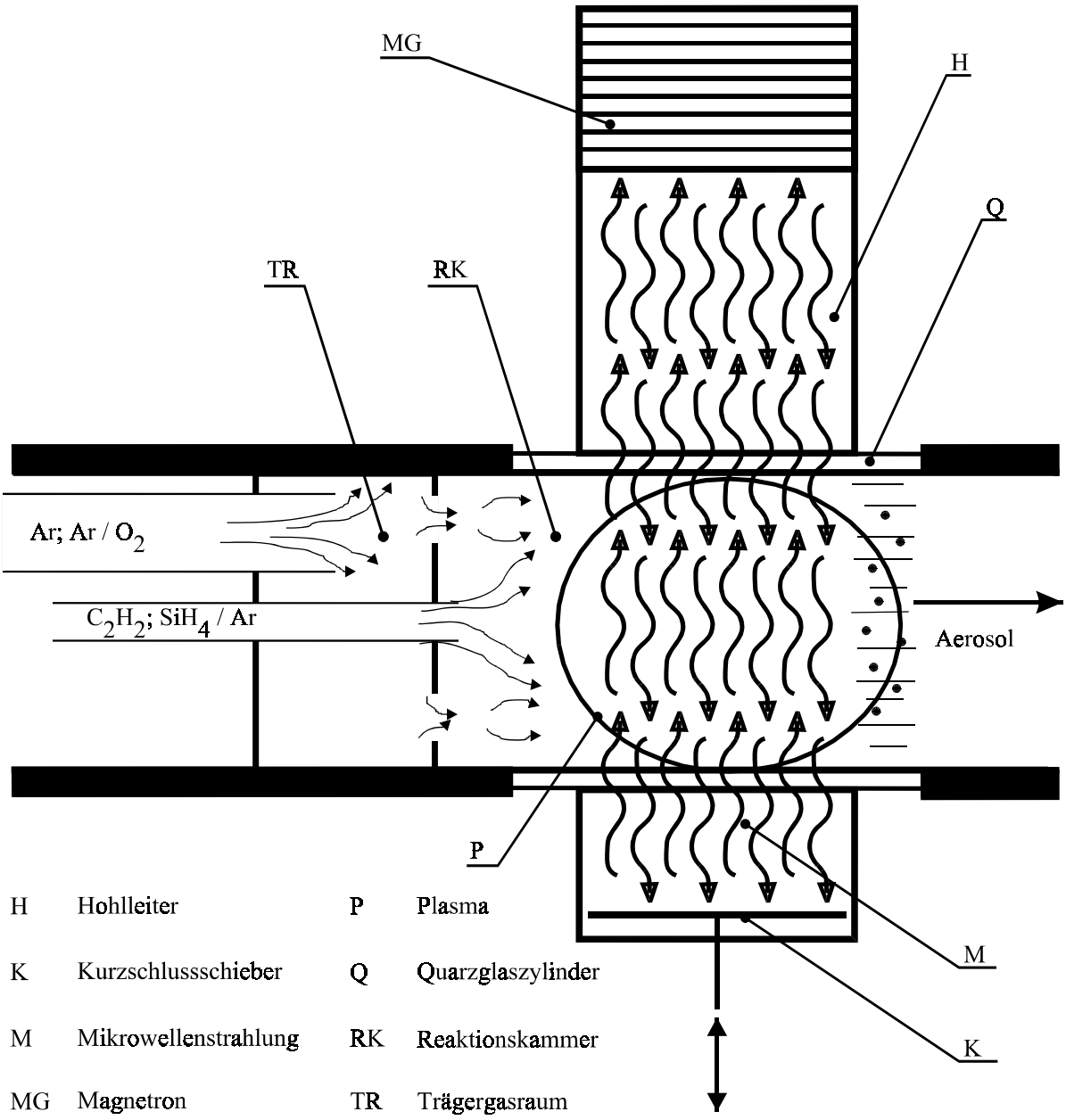


Abbildung 2.4: Mikrowellenreaktor

Zur Herstellung von Rußpartikeln wurde Acetylen (C_2H_2) als Dotiergas und Argon (Ar) als Trägergas verwendet. Durch Pyrolyse im Plasma bilden sich aus dem Acetylen in der Gasphase die Rußvorläufer, die aufgrund der hohen Konzentration kondensieren. Die Rußpartikel entstehen ihrerseits durch Oberflächenwachstum und Agglomeration aus diesen Vorläufern. Für SiO_2–Partikel wurde 1%iges Silan (SiH_4) einem Argon / Sauerstoffgasstrom zugemischt. Um eine Selbstentzündung des Silans zu vermeiden, wird der Sauerstoff getrennt im Trägergastrom dem Reaktor zugeführt. Das Silan reagiert mit dem Sauerstoff in der

Reaktionszone des Mikrowellenreaktors u. a. auch zu SiO_2. Ebenfalls durch Kondensation entsteht ein Phasenwechsel von gasförmigen zu festen SiO_2.

Die Reaktionskammer besteht aus dem Quarzglaszylinder Q, der mittig im Hohlleiter des Mikrowellen-Generators positioniert ist. Der Hohlleiter wird durch den Kurzschlussschieber K abgeschlossen. Das Magnetron MG erzeugt eine Mikrowellenstrahlung der Frequenz $f_{Mikrowelle} = 2.45$ GHz, deren Leistung auf bis 500 W einstellbar ist. Um das Maximum der elektrischen Feldstärke in der Plasmazone P zu erhalten, lässt sich die Stellung des Kurzschlussschiebers über eine Länge von 12.2 cm variieren. Dies entspricht der Wellenlänge der Mikrowellenstrahlung.

2.2.3 Funkengenerator

Durch die Atomisierung von Elektroden in einem Lichtbogen ist eine Synthese von Nanopartikeln im Größenbereich von 1 bis 20 nm möglich /24/. Zur Erzeugung des Lichtbogens wird eine Spannung zwischen zwei Elektroden, die von einem Gas umgeben sind, angelegt. Dabei bildet sich ein elektrisches Feld aus. Es findet aber zunächst kein Stromfluss statt. Sobald eine ausreichend hohe Spannung an die Elektroden angelegt wird, werden einige der Gasmoleküle zwischen den Elektroden aufgrund der hohen elektrischen Feldstärke ionisiert. Diese Ionen und die vorhanden freien Ladungsträger im Gas werden durch das elektrische Feld beschleunigt. Bei ausreichend hoher kinetischer Energie werden durch Stöße der Ladungsträger mit den Gasmolekülen weitere Gasmoleküle ionisiert. Sobald die angelegte Spannung zwischen den Elektroden die sogenannte Durchschlagsspannung des Gases überschreitet, läuft dieser Prozess lawinenartig ab. Die freien Ladungsträger bewirken einen Stromfluss zwischen den Elektroden. Hierdurch entsteht der Lichtbogen, in dem in einem räumlich eng begrenzten Gebiet Temperaturen von über 10000 K /25/ herrschen. Dadurch werden kleine Mengen des Elektrodenmaterials verdampft. Aufgrund der Vermischung mit dem Umgebungsgas kühlt dieses ab und kondensiert. Ein gleichmäßiger Abbrand wird durch eine periodische Folge kurzer Funken erreicht.

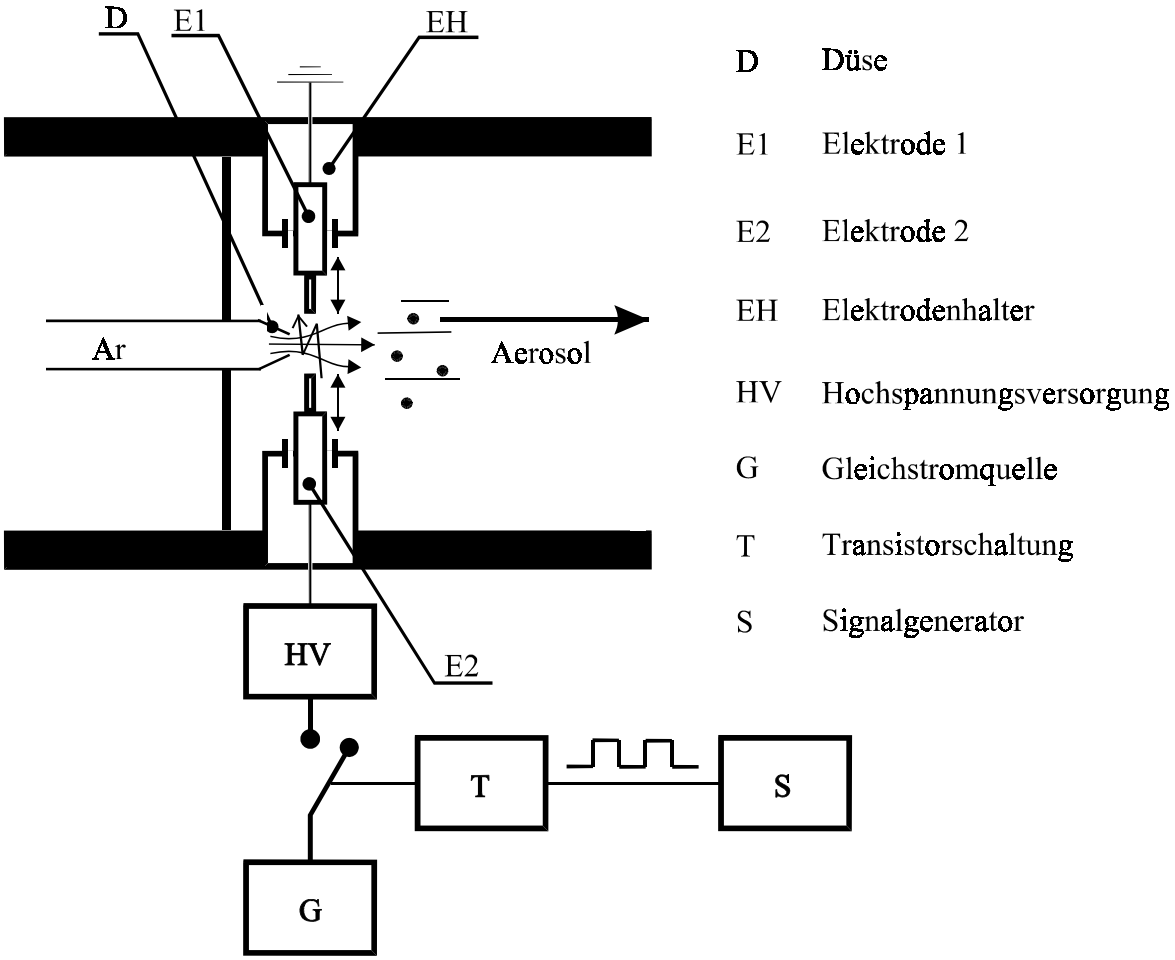


Abbildung 2.5: Funkengenerator

Der hier verwendete Funkengenerator besteht aus zwei Elektroden E1 und E2, die sich in einem einstellbaren Abstand von maximal 20 mm gegenüberstehen (siehe Abbildung 2.5). Die Elektrode E1 ist geerdet, während die Elektrode E2 an der Hochspannungsversorgung HV angeschlossen ist. Durch einen Argongasstrom werden die gebildeten Partikel aus dem Lichtbogen herausgetragen. Dazu wird das Gas in einer Düse D beschleunigt. Um eine symmetrische Anordnung zu gewährleisten wurden die Elektrodenhalter EH so konstruiert, dass die Elektroden unabhängig von einander in axialer Richtung verschoben werden können. Die dazu verwendeten Schrittmotoren ermöglichen es, jede Elektrode mit einer Schrittweite von 0.1 mm über einen Hub von 10 mm zu verfahren. Die aktuelle Position der Elektroden kann zu Kontrollzwecken über zwei LCD-Anzeigen abgelesen werden. Die notwendige elektrische Energie, die zum Zünden des Funkens benötigt wird, ist ebenfalls vom Abstand der beiden Elektroden abhängig. Falls die Funkenenergie sowie -frequenz nicht auf den

Abstand und dem Material der verwendeten Elektroden abgestimmt sind, bildet sich der Lichtbogen nicht bei jedem Takt aus. In diesem Fall sind nicht genug freie Ladungsträger vorhanden, um den Spannungsdurchschlag zu erreichen. Der Abstand der Elektroden wurde bei den Experimenten daher so gewählt, dass immer eine stabile Funkenentladung stattfand.

In der Hochspannungsversorgung ist als Quelle eine Ottomotorenzündspule integriert, die von einer Gleichstromquelle G der Firma Constantan erregt wird. Sie liefert einen Strom von bis zu 5 A bei einer Spannung von maximal 24 V. Ein Signalgenerator S dient der Einstellung der Funkenfrequenz. Dazu schaltet das Rechtecksignal des Signalgenerators über eine Transistorschaltung die Gleichstromquelle und damit die Erregung der Zündspule ein und aus. Mit diesem Aufbau konnten Funkenfrequenzen von bis zu 2000 Hz erzeugt werden.

Als Elektrodenmaterialien wurden Silber und Glaskohlenstoff (technischer Name: Sigradur – G) verwendet. Die beiden Elektrodenhalter können durch ein zweites System ersetzt werden, dass es ermöglicht, eine handelsübliche Ottomotorenzündkerze als Partikelquelle in den Funkengenerator einzusetzen. Somit besteht die Möglichkeit, Untersuchungen an einem besonders technisch interessantem System vorzunehmen.

2.2.4 Vergleich der Partikelgeneratoren

Niederdruckreaktoren ermöglichen eine höhere räumliche Auflösung der Reaktionszone. Darüber hinaus erleichtern sie den Übergang der zu untersuchenden Aerosole in die Messtechnik, da bei vorgegebenem Saugvermögen des angeschlossenen Pumpensystems ein größerer Öffnungsdurchmesser der Probennahmedüse realisiert werden kann. Die wichtigsten Versuchsparameter bei Niederdruckreaktoren sind die Strömungskoordinate und der Reaktionskammerdruck.

Die Bildung sowie das Wachstum von Rußpartikeln in fetten Acetylen / Sauerstoffflammen und von oxid-keramischen Partikeln in Wasserstoff / Sauerstoffstützflammen, die in einem Niederdruckflammenreaktor erzeugt wurden /8, 10/, sind bereits gut bekannt. Aus diesem Grund wird der Niederdruckflammenreaktor benutzt, um mit Partikel bekannter Größe die PMS – Messtechnik bezüglich der Sensitivität zu verbessern.

Die Kopplung eines Mikrowellenreaktors, zur Herstellung von Nanopartikeln, und dem PMS, zur Analyse der Partikelbildung und des –wachstums, wurde erstmalig in dieser Arbeit durchgeführt. Hergestellt und untersucht wurden Ruß- und SiO_2-Partikel.

Der Einsatz des Funkengenerators ermöglicht es, festes anstatt gasförmiges Ausgangsmaterial für die Synthese von Nanopartikeln zu verwenden. Mit der Ottomotorenzündkerze kann darüber hinaus ein technisch relevantes System bei atmosphärischen Versuchsbedingungen untersucht werden.

2.3 Partikelmassenspektrometer

Das Partikelmassenspektrometer (PMS) besteht aus einer Vakuumapparatur, in die ein Probennahmesystem sowie eine Analyseeinheit integriert sind. In den folgenden Abschnitten wird zunächst die Vakuumapparatur und das Probennahmesysteme beschrieben. Anschließend wird das Messprinzip der Analyseeinheit erläutert.

2.3.1 Vakuumapparatur

Die Vakuumapparatur des PMS (siehe Abbildung 2.6) besteht im Wesentlichen aus zwei differentiell gepumpten Kammern. Die erste Kammer ist aus einem zylindrischen Edelstahlrohr mit einem Durchmesser von $d = 250$ mm gefertigt und bildet die Expansionskammer des PMS. In diese werden die verschiedenen Aerosole aus den drei verwendeten Reaktoren durch die Probennahmedüse D expandiert. Der Druck in der Expansionskammer ist vom Öffnungsdurchmesser der Düse, dem Druck in der Reaktionskammer sowie vom Saugvermögen der Vakuumpumpe abhängig.

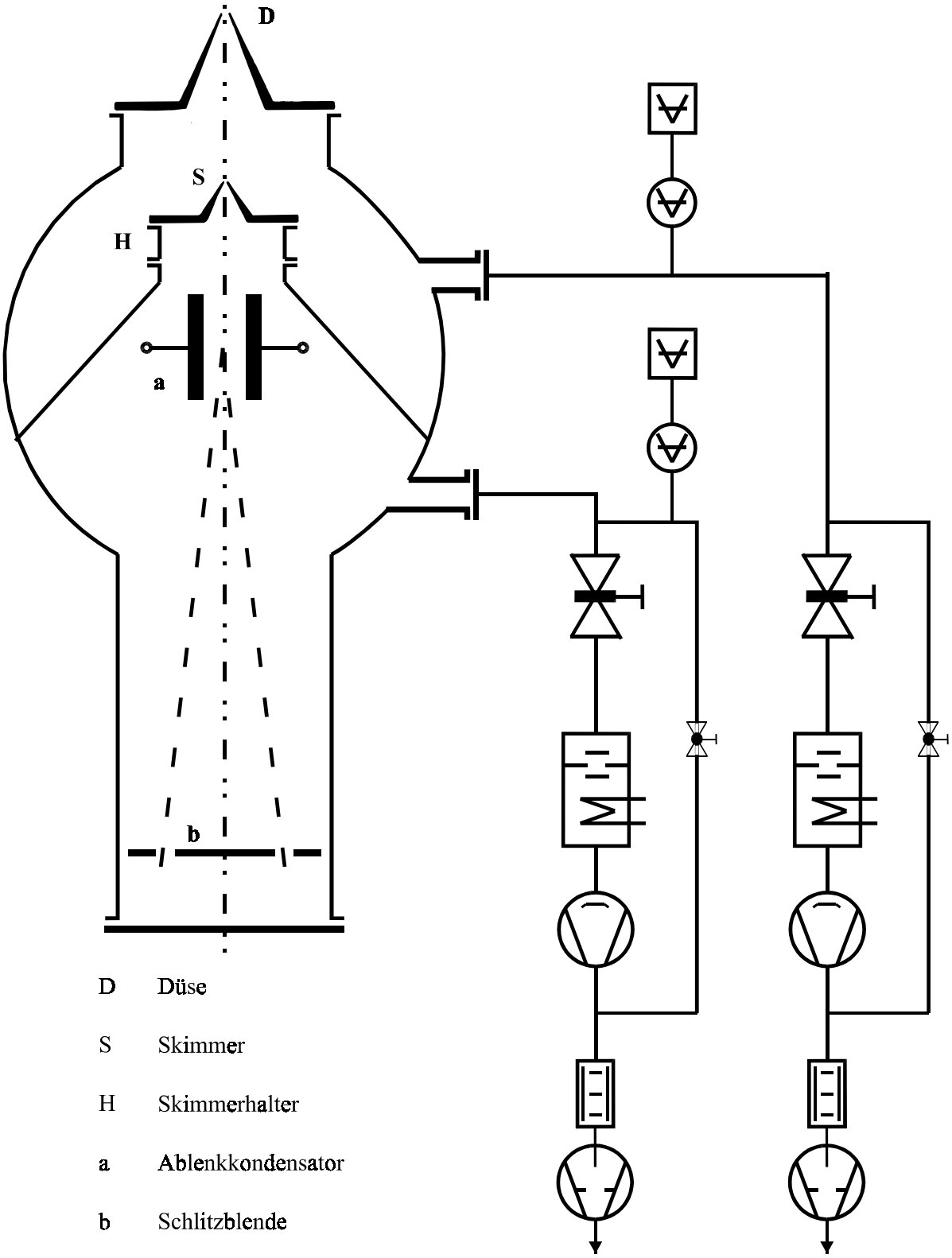


Abbildung 2.6: Vakuumapparatur mit Hochvakuumpumpständen zur Erzeugung des Molekularstrahls. Schematisch dargestellt ist die Messtechnik des PMS bestehend aus Ablenkkondensator und Schlitzblende.

Der verwendete Hochvakuumpumpstand besteht aus einer Öldiffusionspumpe mit einem Saugvermögen von S = 2000 l/s und einer Vorpumpe, die ein Saugvermögen von S = 40 m^3/h aufweist. Als Vorpumpe wird eine zweistufige Drehschieberpumpe verwendet. Die Öldiffusionspumpe wird über einen Flansch mit einem Durchmesser von d = 250 mm von unten an die Expansionkammer gekoppelt. Zur Messung des Drucks wird ein Wärmeleitungs- und ein Kaltkathoden-Ionisationsvakuummeter eingesetzt. In den hier durchgeführten Experimenten wurden Drücke in der Expansionkammer von $p_{Expansion} = 10^{-3}$ mbar bis $p_{Expansion} = 10^{-4}$ mbar erreicht.

Am vorderen Ende der Expansionskammer befindet sich die Probennahmedüse D. Es wurden verschiedene Quarzglasdüsen mit Öffnungsdurchmessern zwischen $d_{Düse} = 0.1$ mm bis $d_{Düse} = 0.8$ mm verwendet. Sie sind kegelförmig und weisen einen Kegelwinkel von $\alpha_{Öffnung} = 45°$ und einer Höhe von $h_{Düse} = 60$ mm auf.

Aufgrund des niedrigen Formwiderstands und der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Düse wird eine Beeinflussung des Temperatur- und des Strömungfeldes des zu untersuchenden Aerosols weitgehend vermieden. Die Probennahmendüsen wurden innen sowie außen mit elektrisch leitendem Platin beschichtet und geerdet. Elekrische Ladungen natürlich geladener Partikel, die auf die Düse treffen, werden dadurch gegen Erde abgeleitet. Damit wird die Bildung von Raumladungen und eine Störung der Strömung infolge elektrischer Felder an der Oberfläche der Düse verhindert.

Die Expansionskammer ist stromab durch einen Skimmer S mit der Analysekammer verbunden. Der scharfkantige Skimmer der Firma Beamdynamics besteht aus dünnem, mit Rhenium beschichtetem Nickelblech und besitzt einen Öffnungsdurchmesser von $d_{Skimmer} = 0.79$ mm. Der Abstand zur Probennahmedüse ist durch verschiedene Skimmerhalter H in einem Bereich von 22 mm bis 62 mm variabel. Die Analysekammer wird ebenso wie die Expansionskammer durch einen Hochvakuumpumpstand aus typgleichen Pumpen evakuiert. Die Öldiffusionspumpe mit einem Saugvermögen von S = 700 l/s ist über einen 160 mm-Flansch mit der Analysekammer verbunden. Die zweistufige Drehschiebervorpumpe besitzt ein Saugvermögen von 18 m^3/h. Mit der dargestellten Kombination konnten je nach Experiment Drücke im Bereich von $p_{Analyse} = 10^{-5}$ mbar bis $p_{Analyse} = 10^{-6}$ mbar eingestellt werden. Die Analysekammer selbst besteht aus einem zylindrischen Edelstahlrohr, das einen

lichten Durchmesser von d = 160 mm hat. Am vorderen Ende dieser Kammer besteht die Möglichkeit, über einen 250 mm Flansch von oben in die Analysekammer einzugreifen. Zwei weitere Flansche mit einem Durchmesser von je 160 mm stehen hierfür am hinteren Ende zur Verfügung. Einer dieser Flansche ermöglicht ebenfalls den Zugriff von oben. Der zweite Flansch hingegen schließt die Analysekammer ab und ermöglicht das Einbringen der einzelnen Messinstrumente. Zusätzliche Flansche dienen zur Aufnahme der Druckmessgeräte sowie diverser weiterer Durchführungen für Signal- und Versorgungsleitungen. Diese sind notwendig, um die Messeinrichtungen der Analysekammer mit den erforderlichen Betriebsspannungen zu versorgen und das Messsignal mit dem PC zu verarbeiten. Als Druckmessgeräte werden ebenfalls ein Wärmeleitungs- und ein Kaltkathoden-Ionisationsvakuummeter verwendet.

2.3.2 Probennahmesystem

Die Molekulahrstrahlprobennahme besteht aus der in Abbildung 2.6 gezeigten Düse / Skimmer Anordnung. In der Expansionskammer bildet sich ein Überschallfreistrahl aus, sobald das kritische Druckverhältnis zwischen dem Expansionskammerdruck im engsten Querschnitt der Düse und dem Ruhedruck vor der Probennahmedüse unterschritten wird. Es lässt sich wie folgt bestimmen /26, 27/:

$$\frac{p^*}{p_0} = \left(\frac{2}{\chi + 1}\right)^{\frac{\chi}{\chi - 1}} \tag{2.1}$$

Beim Übergang in den Freistrahl wird das Gas stark beschleunigt, wobei die Temperatur absinkt und die mittlere freie Weglänge größer wird. Dadurch werden alle chemischen Reaktionen und physikalischen Prozesse, insbesondere die Partikelbildung sowie das Partikelwachstum, eingefroren. Der Freistrahl stellt somit eine repräsentative „eingefrorene“ Probe aus der Reaktionskammer dar. Durch eine rotationssymmetrische Stoßfront wird der Freistrahl radial begrenzt /28/. Die Gasmoleküle werden durch diesen sogenannten „Barrel-Shock“ auf Geschwindigkeiten unterhalb der Schallgeschwindigkeit abgebremst und in der Expansionskammer mit dem Hintergrundgas vermischt. In Strömungsrichtung wird der Freistrahl durch eine zweite, fast ebene Stoßfront, der Mach‘schen Scheibe, begrenzt. Eine Vermischung mit dem Hintergrundgas findet auch hinter der Mach’schen Scheibe statt. Um

den ungestörten Kern des Freistrahls in die Analysekammer zu überführen, muss sich der Skimmer daher vor der Mach'schen Scheibe befinden. Der Abstand der Mach'schen Scheibe von der Probennahmedüse lässt sich aus

$$x_{Ma} = 0{,}67\, d_{Düse} \sqrt{\frac{p_0}{p_{Expansion}}} \tag{2.2}$$

berechnen /29/. Durch Diffusion von Molekülen aus dem Hintergrundgas in den Freistrahl wird die Zusammensetzung der Probe nach der Düse stromab weiter verändert. Aus diesem Grund sollte der Skimmer möglichst nah an der Probennahmedüse angebracht sein. Mit verringertem Abstand wird der Spalt zwischen Düse und Skimmer jedoch kleiner und dadurch nimmt auch der vakuumtechnische Leitwert ab. Dies führt zur einer Erhöhung des Drucks in der Expansionskammer. Bei Überschreiten des kritischen Druckverhältnisses ist die Ausbildung eines Freistrahls dann nicht mehr gegeben, siehe Gleichung (2.1).

Für alle verwendeten Gasgemische sowie den entsprechenden Reaktionskammerdrücken und –temperaturen müssen die Bedingungen zur Ausbildung des Freistrahls berechnet werden /26, 30/. Zur Vereinfachung wird hier die Berechnung beispielhaft für die ungünstigsten Versuchsbedingungen durchgeführt: Im Niederdruckbrenner wurden hauptsächlich fette Acetylen / Sauerstoffflammen untersucht. Der Hauptanteil des Abgases besteht aus Kohlenmonoxid /8/. Bei Drücken zwischen 25 mbar und 30 mbar lagen die Temperaturen bei maximal 1800 K. Für die Untersuchungen an Zinnoxidpartikeln wurden die gleichen Versuchsbedingungen verwendet, für die in /10/ bereits die Ausbildung eines Freistrahls nachgewiesen wurde. Im Mikrowellenreaktor wurde Argon als Trägergasstrom eingesetzt und diesem dann Dotiergase in ‰-Konzentrationen beigemischt. In diesen geringen Mengen beeinflussen die Dotiergase kaum die Gemischgrößen wie z. B. Molmasse oder Isentropenexponent und werden daher für die Berechnung nicht berücksichtigt. Die Versuchsdrücke lagen zwischen 23 mbar und 26 mbar bei Temperaturen bis 1300 K. Der Funkengenerator wurde mit Argon als Verdünnungsgas in Druckbereichen zwischen 200 mbar und 1000 mbar bei Temperaturen um 300 K betrieben. Der Öffnungsdurchmesser der Düse betrug $d_{Düse} = 0.7$ mm. Aufgrund der niedrigen Temperaturen, die bei den Experimenten im Funkengenerator herrschten, ist der Masse- und somit der Volumenstrom, der in die Expansionskammer des PMS strömt, entsprechend höher. Um den Volumenstrom

dem Saugvermögen des Pumpstandes anzupassen, wurden bei den Experimenten mit dem Funkengenerator Düsen mit einem kleineren Öffnungsdurchmesser von $d_{Düse} = 0.1$ mm gewählt. In Tabelle 2.1 sind die zur Berechnung der Düsenströmung notwendigen Daten für die ungünstigsten Versuchsbedingungen angegeben sowie das daraus resultierende kritische Druckverhältnis und der Abstand der Mach'schen Scheibe von der Probennahmedüse.

Tabelle 2.1: Daten zur Berechnung der Düsenströmung, sowie kritisches Druckverhältnis und Abstand der Masch'schen Scheibe

	Funken-generator	Mikrowellen-reaktor	Niederdruck-brenner
Molmasse / kg $kmol^{-1}$	40	40	28
Molekülmasse / 10^{-23} g	6.65	6.65	4.65
Gaskonstante / J kg^{-1} K^{-1}	207.75	207.75	296.79
Isotropenexponent	1.67	1.67	1.26
Moleküldurchmesser / 10^{-10} m	1.42	1.42	3.32
Ruhedruck / mbar	200	23	25
Ruhetemperatur / K	300	1800	1800
Düsendurchmesser / mm	0.1	0.7	0.7
Expansionskammerdruck / mbar	10^{-4}	10^{-3}	10^{-3}
kritisches Druckverhältnis	0.49	0.49	0.55
Abstand Mach'sche Scheibe / mm	95	71	74
Universelle Gaskonstante	$8.31 \cdot 10^{3}$ J $kmol^{-1}$ K		
Avogadro Konstante	$6.02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}		

Das größte Verhältnis zwischen Expansionskammer- und Reaktionskammerdruck beträgt $(p_{Expansion} / p_{Reaktion})_{max} = 10^{-3}$ mbar / 23 mbar= $4.35 \cdot 10^{-5}$ und liegt damit deutlich unterhalb der notwendigen kritischen Druckverhältnisse, sodass die Ausbildung des Freistrahls sichergestellt ist. Der Abstand zwischen der Masch'schen Scheibe und der Probennahmendüsenspitze liegt zwischen 71 mm und 95 mm. Um eine Probe aus dem Freistrahl zu entnehmen, muss der Skimmer innerhalb dieses Abstandes liegen. Daher wurde in den Experimenten eine Entfernung des Skimmers von der Probennahmendüse von 42 mm gewählt. In einer Reihe von Optimierungsschritten hat sich zudem gezeigt, dass dieser Abstand sich besonders günstig auf die Schärfe des Strahls sowie die Signalintensität auswirkt.

2.3.3 Analyseeinheit

Die Masseverteilung elektrisch geladener Partikel kann mit Hilfe der Analyseeinheit, die aus der Selektions- und der Detektionseinheit besteht, bestimmt werden. Die Selektionseinheit ohne die eigentliche Vakuumapparatur des PMS ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

Mit Hilfe des Probennahmesystems (siehe Abschnitt 2.3.2) wird dem zu untersuchenden Aerosol eine Probe entnommen und in Form eines Molekularstrahls in die Analysekammer des PMS überführt. Die im Molekularstrahl befindlichen Partikel besitzen in Strömungsrichtung eine Geschwindigkeit v_p, die im Wesentlichen auf die Freistrahlexpansion zurückzuführen ist. Stromab des Skimmers befindet sich in der Analysekammer ein Ablenkkondensator. Wird an diesen eine Spannung angelegt, so werden geladene Partikel aufgrund des elektrischen Feldes senkrecht zur Strömungsrichtung abgelenkt. Um zu verhindern, dass das elektrische Feld Einfluss auf die Geschwindigkeit in Strömungsrichtung nimmt, ist dieses symmetrisch zum Erdpotential ausgelegt. Das Erdpotential befindet sich genau in der Strömungsachse.

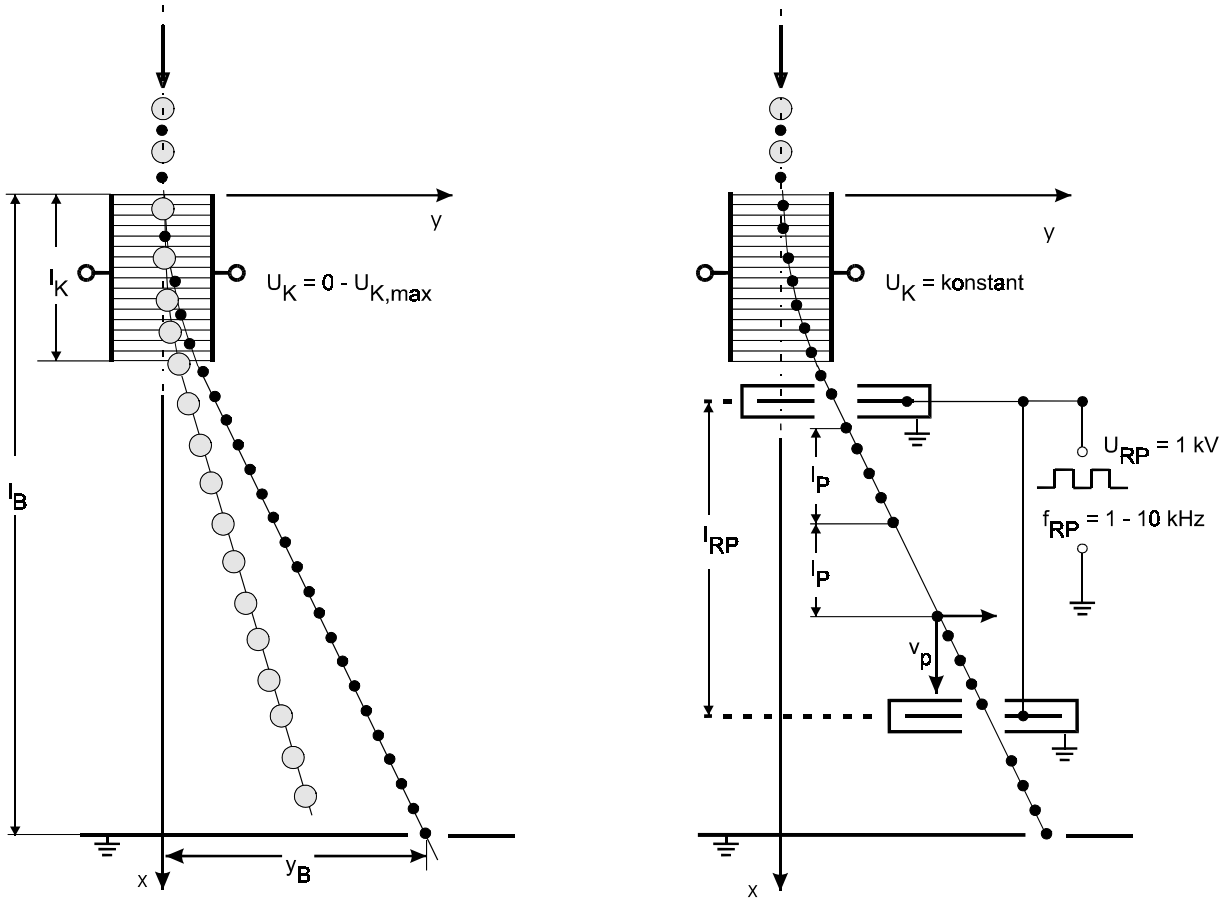


Abbildung 2.7: Linke Seite: Partikelselektion durch Ablenkkondensator mit variabler Spannung und Schlitzblende. Rechte Seite: Bestimmung der Geschwindigkeit mit Rückprallpotentialebenen bei konstanter Ablenkkondensatorspannung /31/.

Partikel mit einer geringeren kinetischen Energie werden im elektrischen Feld stärker abgelenkt, sodass sich der Partikelstrahl in verschiedene Partikelklassen auffächert. Weiter stromab befindet sich im Abstand l_B vom Ablenkkondensator eine Schlitzblende, die jeweils von Partikeln nur einer Klasse passiert werden kann. Für die Durchtrittsbedingung ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Ablenkspannung und der kinetischen Energie der Partikel /31/:

$$U_K = \frac{b_K}{l_K} \cdot \frac{2 \cdot y_B}{2 \cdot l_B - l_K} \cdot \frac{m_P \cdot v_P^2}{z \cdot e} \tag{2.3}$$

Die ersten beiden Terme enthalten ausschließlich geometrische Daten des PMS, die sich während der Experimente nicht ändern. Fasst man diese mit der elektrischen Elementarladung e zu der PMS–Konstanten k_{PMS} zusammen, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$E_P = \frac{m_P \cdot v_P^2}{z} = k_{PMS} \cdot U_K \tag{2.4}$$

E_P bezeichnet in dieser Gleichung die Partikelenergie, die im Fall einfach geladener Partikel z = 1 der doppelten kinetischen Energie entspricht. Bei einer vorgegebenen Ablenkspannung ist über Gleichung (2.4) die Partikelenergie der selektierten Partikel bekannt. Durch Variation der Ablenkspannung von 0 V bis zu einer maximalen Spannung $U_{K,max}$ lassen sich alle Partikelklassen des Molekularstrahls erfassen.

Die Detektion der selektierten Partikel erfolgt über die Messung der von ihnen transportierten elektrischen Ladungen. Dieser Ladungsstrom, der im Falle von einfach geladenen Partikeln proportional zur Anzahl der Partikel pro Sekunde ist, wird über einen Strom-Spannungsverstärker gemessen. Da die Ablenkspannung proportional zur Partikelenergie ist, ergibt sich auf diese Weise das Energiespektrum der Partikel.

Mit dem PMS können in der verwendeten Ausführungsform Partikel im Größenbereich bis ca. 10 nm gemessen werden. Die Ladungszahl z lässt sich unter Berücksichtigung der Ladungswahrscheinlichkeit im Gleichgewicht bestimmen, welche mit abnehmender Partikelgröße sinkt /32/. Oberhalb eines Partikeldurchmessers von 50 nm lässt sich diese durch die Boltzmannverteilung bestimmen. Für kleinere Partikel ist die Verteilung nach Fuchs zweckmäßig /33/. Sie gibt für Partikel bis zu einer Größe von 20 nm eine Ladungswahrscheinlichkeit für einfach positiv oder negativ geladene Partikel von 32 % an /34/. Für zweifach geladene Partikel sinkt die Wahrscheinlichkeit auf nur noch 1 %. Für Größen bis 6 nm liegt die Wahrscheinlichkeit für mehrfach geladene Partikel nahezu bei Null. Diese Ladungswahrscheinlichkeiten gelten für Diffusionsaufladung mit einer ausreichend langen Verweilzeit der Partikel in der Aufladungszone. Für die hier untersuchten natürlich geladenen Partikel ist die Ladungswahrscheinlichkeit noch geringer und deshalb ist bei Auftreten eines einzigen Maximums im Energiespektrum die Ladungszahl z gleich eins /7, 8/. Treten einfach und mehrfach geladene Partikel gleichzeitig auf, so müssen aufgrund von

Gleichung (2.4) die Spannungen der Strommaxima in einem ganzzahligen Vielfachen zueinander stehen.

Um von dem Energiespektrum auf das Massenspektrum zu schließen, muss nach Gleichung (2.4) neben der Ladungszahl z noch die Partikelgeschwindigkeit v_P in Strömungsrichtung bestimmt werden. Zur Geschwindigkeitsmessung wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Bewegung eines geladenen Partikels im Molekularstrahl durch ein elektrisches Potential gleicher Polarität abgebremst werden kann. Übersteigt die Höhe des Potentials dabei die mit der Ladungszahl gewichtete kinetische Energie des Partikels, so prallt es an dem Potential zurück. Dieser Sachverhalt kann durch ein Takten des Potentials zum Aufbau eines elektrischen Choppers genutzt werden. Zur Realisierung wird über eine Transistorschaltung eine von einer Hochspannungsversorgung bereitgestellte Spannung entsprechend einer Schaltfrequenz an- und ausgeschaltet.

Die Potentialebene selbst besteht aus einem geschlitzten Kupferblech, auf dem sich der Kontaktpunkt für die getaktete Hochspannung befindet. Der horizontale Schlitz befindet sich mittig in der Flugbahn der Partikel. Liegt an der Potentialebene keine Spannung an, so können die Partikel ihre Bewegung durch den Schlitz hindurch geradlinig fortsetzen. Wird das Kupferblech jedoch mit dem Rückprallpotential versorgt, so kommt es zu einer vollständigen Unterbrechung des Partikelstrahls. Um die räumliche Ausdehnung des elektrischen Feldes zu minimieren, ist das Kupferblech wiederum in einem geerdeten Gehäuse untergebracht, das ebenfalls in der Mitte einen horizontalen Schlitz aufweist. In Bezug auf die Gesamtfläche des Gehäuses bzw. des Kupferbleches sind die Schlitze so klein, dass die Störung des elektrischen Feldes unwesentlich ist.

Im PMS werden zwei dieser Potentialebenen benutzt (siehe Abbildung 2.7, rechte Seite). Sie sind nach dem Ablenkkondensator in der Analyseeinheit in einem Abstand l_{RP} zueinander angeordnet. Beide Potentialebenen werden synchron mit dem getakteten Rückprallpotential U_{RP} versorgt. Die Schaltfrequenz f_{RP} wird von einem Signalgenerator in Form eines symmetrischen Rechtecksignal geliefert. Zur Bestimmung der Geschwindigkeit einer Partikelklasse wird die Ablenkspannung konstant gehalten und die Schaltfrequenz des Rückprallpotentials kontinuierlich bis zu einer maximalen Frequenz $f_{RP,max}$ erhöht. Dabei wird durch die erste Potentialebene der kontinuierliche Strom der Partikel in kleinere Pakete der

Länge l_P aufgeteilt. Entspricht der Quotient aus dem Abstand der beiden Potentialebenen l_{RP} und der Periodendauer der Taktfrequenz f_{RP}^{-1} genau der Partikelgeschwindigkeit, so können alle Partikel der einzelnen Pakete auch die zweite Potentialebene passieren. Da das Tastverhältnis des Rechtecksignals 50 % beträgt, entspricht der gemessene Ladungsstrom genau der Hälfte des ursprünglichen Ladungsstroms. Wird die Taktfrequenz um die Hälfte erhöht, so werden entsprechend alle Partikel durch die zweite Potentialebene gesperrt. Für alle Takfrequenzen, die dazwischen liegen, kann ein entsprechend großer Anteil der Partikel die zweite Potentialebene passieren. Bei weiterer Erhöhung der Taktfrequenz wiederholen sich diese Verhältnisse. Aus diesem Grund ergibt der gemessene Ladungsstrom in Abhängigkeit von der Taktfrequenz ein periodisches Messsignal. Aus dem gleichbleibenden Frequenzabstand zwischen zwei aufeinanderfolgende Strommaxima und -minima lässt sich die Geschwindigkeit wie folgt bestimmen:

$$v_P = 2 \cdot l_{RP} \cdot \Delta f_{Extrem} \tag{2.5}$$

In den Experimenten wurde die Taktfrequenz des Rückprallpotentials im Bereich von 1 kHz bis 10 kHz variiert. Nach der Bestimmung der Partikelgeschwindigkeit lässt sich aus dem Energiespektrum das Massenspektrum der Partikel berechnen.

Anhand des folgenden Beispiels wird die Auswertung einer Messung erläutert, wie sie auch für alle weiteren Messungen in dieser Arbeit durchgeführt wurde. Im oberen Teil der Abbildung 2.8 ist der gemessene Ladungsstrom in Abhängigkeit von der Ablenkspannung aufgetragen. Es handelt sich dabei um eine Messung am Niederdruckbrenner. In einer mit Silan dotierten Wasserstoff / Sauerstoff / Argon – Flamme wurden Siliziumoxidpartikel synthetisiert.

Für das Strommaximum bei der Ablenkspannung von $U_K = 19$ V ist im unteren Teil die Geschwindigkeitsmessung abgebildet. Hier ist der Ladungsstrom in Abhängigkeit von der Taktfrequenz der Rückprallpotentiale dargestellt. Aus dem Frequenzabstand Δf eines Stromminimums und des benachbarten Strommaximums lässt sich mit Gleichung (2.5) die Geschwindigkeit bestimmen. Sie beträgt in diesem Beispiel $v_P = 650$ /s. Mit dieser Geschwindigkeit sowie der Beziehung nach Gleichung (2.4) wird die Ablenkspannung in eine Partikelmasse umgerechnet.

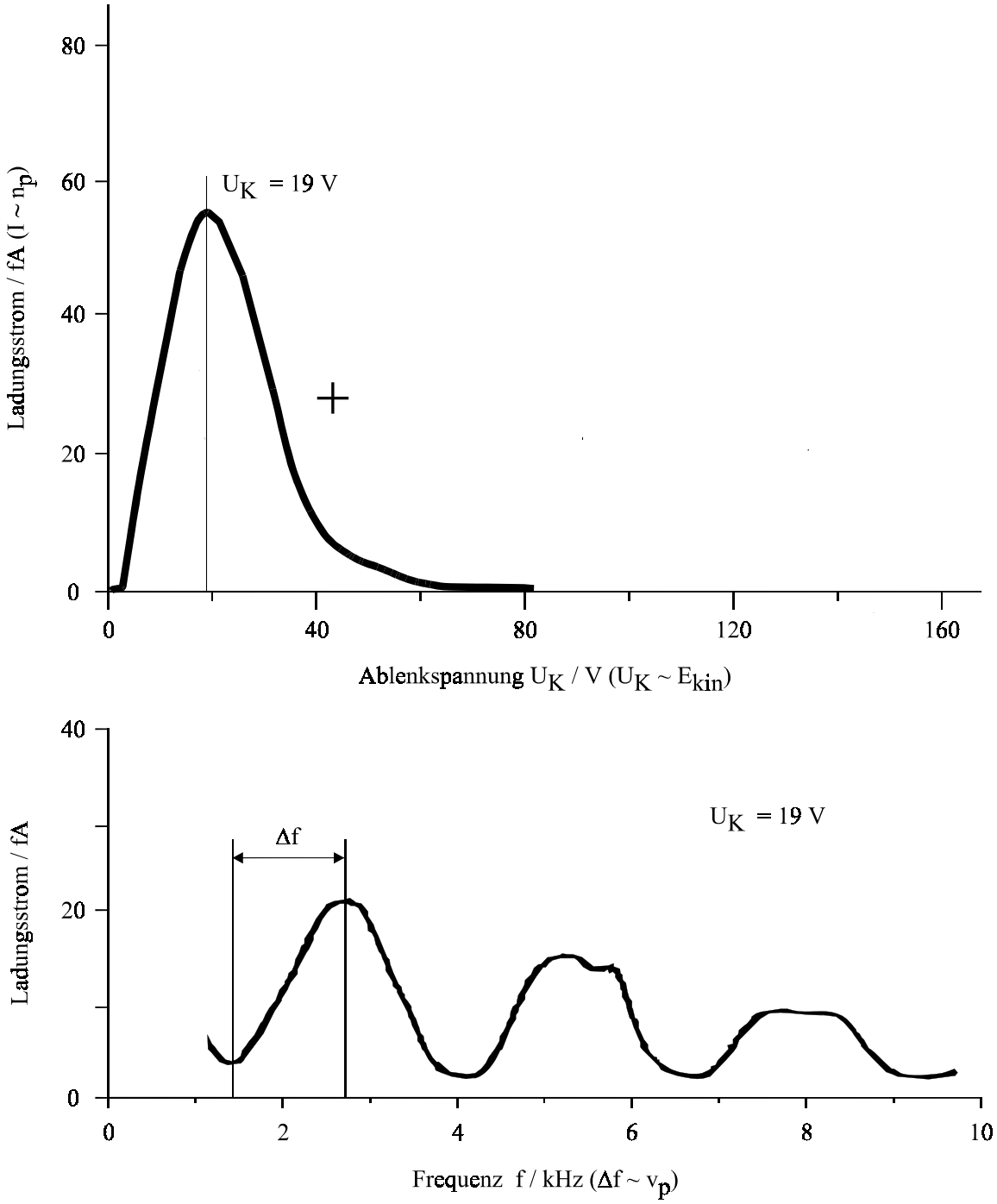


Abbildung 2.8: Beispiel für eine Messung an positiv geladenen Partikeln. Oben: Strom-Spannungskurve zur Bestimmung der kinetischen Energie / Partikelmasse. Unten: Messung der Geschwindigkeit. Versuchsbedingungen im Niederdruckbrenner: 260 ppm SiH_4 in einer H_2/O_2/Ar-Flamme; P_B = 30 mbar; Strömungskoordinate x = 40 mm; H_2/O_2 = 1.69; $Ar/(H_2 + O_2)$ = 1.36

Um aus den Strom-Spannungskurven eine Häufigkeitsverteilung für die Partikelmasse zu erhalten, müssen die Stromwerte in Häufigkeiten umgerechnet werden. Anlog zur Empfindlichkeit von Massenspektrometern /35, 36/ wird die Empfindlichkeit des PMS als Quotient aus dem gemessenen Ladungsstrom $I_{gemessen}$ und dem Produkt aus Partikelanzahlkonzentration N_P geladener Partikel und ihrer Ladungszahl z definiert:

$$\varepsilon_{PMS} = \frac{I_{gemessen}}{N_P \cdot z} \tag{2.6}$$

Aufgrund der Strahlbreite und der endlichen Breite des Blendenschlitzes werden bei gegebener Ablenkspannung nicht nur die Partikel detektiert, die die Blendenmitte passieren, sondern auch solche, die an den Ränder auf den Blendenschlitz treffen. Die Partikelenergie ist nach Gleichung (2.4) proportional zur Ablenkspannung. Nach Gleichung (2.3) lassen sich damit für den inneren Abstand des Blendenschlitzes von der Strahlmitte $y_{B,min}$ und den äußeren Abstand $y_{B,max}$ die dazugehörigen Partikelenergien $E(U_K)_{P,min}$ und $E(U_K)_{P,max}$ berechnen. Bei gegebener Ablenkspannung werden also nicht nur die Partikel mit der Energie $E(U_K)$ detektiert, sondern alle Partikel im Energieintervall $E(U_K)_{P,min}$ bis $E(U_K)_{P,max}$. Roth und Hospital /8/ haben gezeigt, dass dadurch die Empfindlichkeit mit der Ablenkspannung proportional zunimmt. Für eine gegebene Bezugsspannung $U_{K,0}$ werden die gemessenen Ladungsströme bei höheren Spannungen als die Bezugsspannung proportional überbewertet bzw. bei niedrigeren Spannung unterbewertet. Die Partikelhäufigkeiten, die zur Berechnung der Massenverteilung notwendig sind, müssen aus diesem Grund durch Multiplikation der Stromwerte mit dem Faktor $U_{K,0} / U_K$ ermittelt werden. Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion WDF bezüglich der Partikelmasse einfach geladener Partikel ergibt sich daher zu /7/:

$$WDF(m_P) = konstante \cdot \frac{U_{K,0}}{U_K} \cdot I_{gemessen} \tag{2.7}$$

Unter der Annahme sphärischer Partikel lässt sich bei bekannter Dichte daraus die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für den Durchmesser berechnen.

Abbildung 2.9 zeigt die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Partikelmasse für die Messung aus Abbildung 2.8. Die aus der Ablenkspannung umgerechnete Partikelmasse ist auf der

Abszisse abgebildet. Darunter sind die für sphärische Partikel und einer Dichte von $\rho(SiO_2) = 2.65$ g/ccm korrespondierenden Durchmesser angegeben. Zur Ermittlung der Wahrscheinlichkeitsdichte wurde die zum Strommaximum korrespondierende Ablenkspannung als Bezugsspannung $U_{K,0}$ verwendet. Entsprechend Gleichung (2.7) ergeben sich die Wahrscheinlichkeitsdichten durch Multiplikation des Ladungsstroms mit dem Faktor $U_{K,0} / U_K$. Die dabei gewählte Einheit ist beliebig. Der aus dieser Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion bestimmte Mittelwert für den Durchmesser beträgt $\overline{d_p} = 5.1$ nm und die geometrische Standardabweichung $\sigma_g = 1.20$.

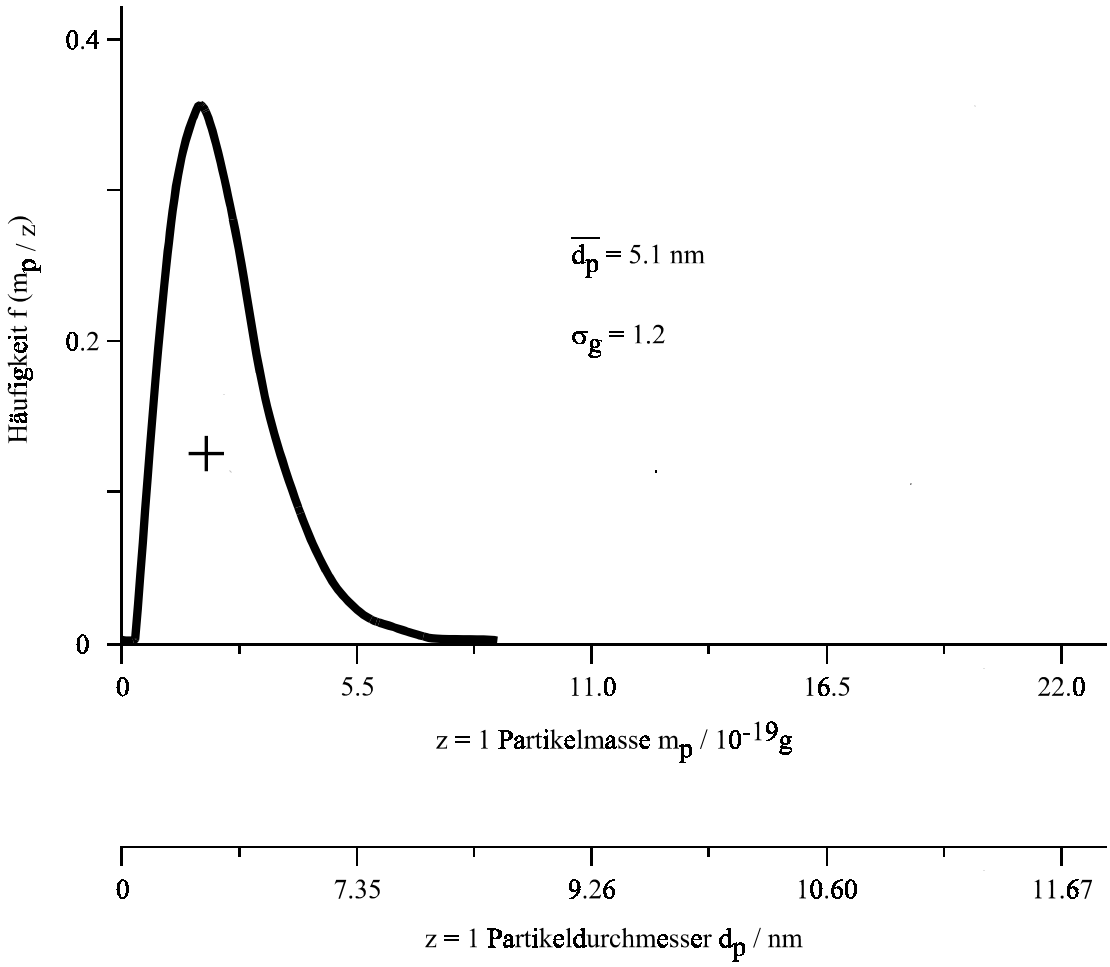


Abbildung 2.9: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion WDF des in Abbildung 2.8 dargestellten Messsignals für die Partikelmasse (obere Abszisse) und den Partikeldurchmesser (untere Abszisse).

2.3.4 Detektionseinheit

Abbildung 2.10 zeigt eine Prinzipskizze des PMS. Auf der rechten Seite der Selektionseinheit der Analysekammer ist die Messung der kinetischen Energie, auf der linken Seite die Messung der Geschwindigkeit dargestellt.

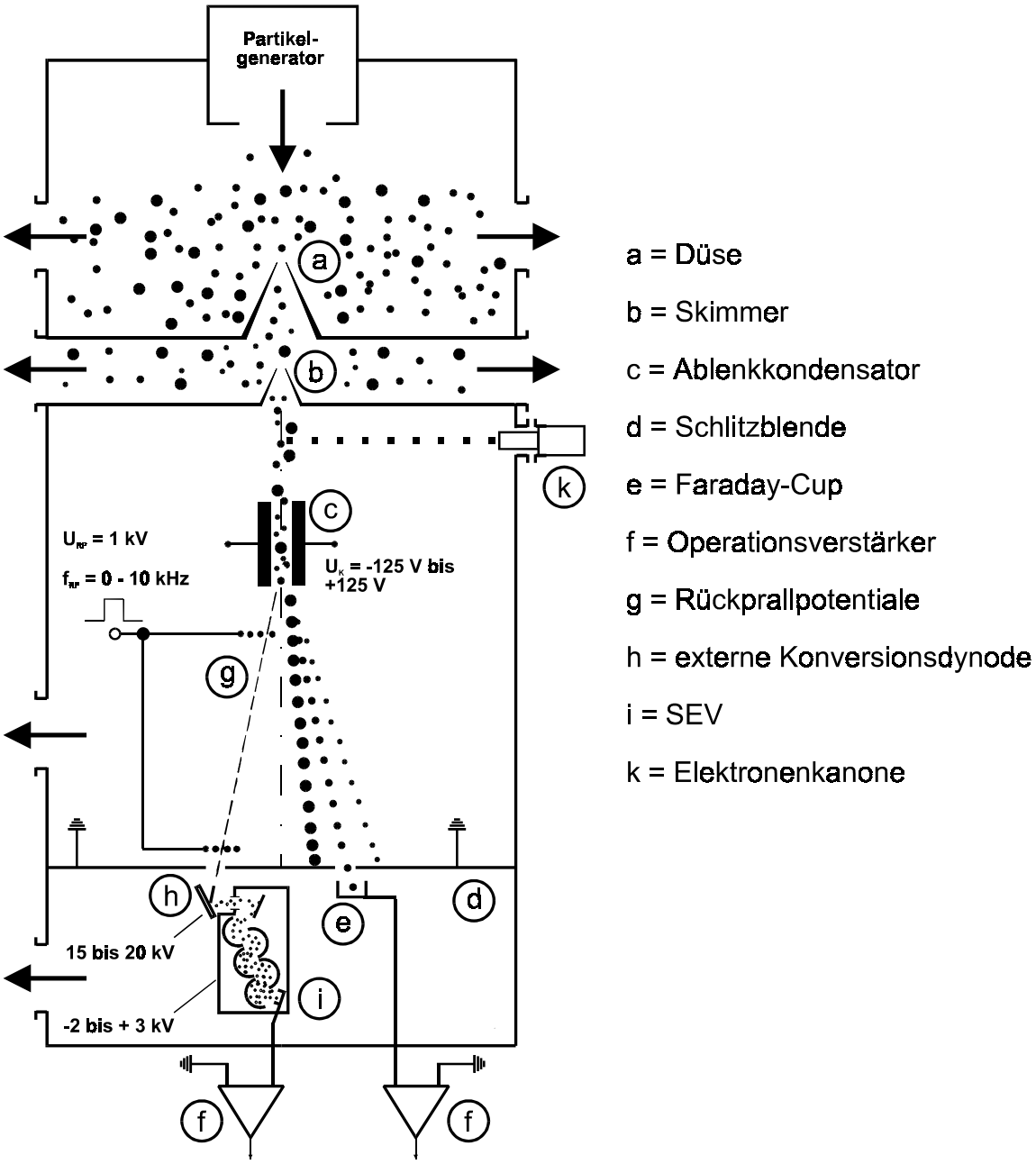


Abbildung 2.10: Prinzipskizze des PMS mit Selektions- und Detektionseinheit der Analysekammer. Linker Teil der Detektionseinheit: SEV mit externer Konversionsdynode.

Die Schlitzblende trennt die Selektionseinheit von der Detektionseinheit. Hier werden die Partikel der selektierten Klasse in einen elektrischen Strom umgewandelt. Dieser Prozess findet in einem Faraday-Cup (siehe Abbildung 2.10 Position e) statt, an dessen Innenwand die Partikel ihre elektrische Ladung beim Aufprall abgeben. Der Faraday-Cup befindet sich zur Minimierung elektrischer Störungen in einem geerdeten Gehäuse. Eine ausreichende Anzahl von Partikelkollisionen auf der elektrisch leitenden Innenfläche des Faraday-Cups wird durch seine Trichterform sichergestellt. Im Falle einfach geladener Partikel entspricht dieser Strom der Partikelanzahl pro Sekunde. Die Ladungen fließen als elektrischer Strom ab und werden außerhalb des PMS durch einen Strom-Spannungsverstärker (Operationsverstärker) zur weiteren Verarbeitung in eine Spannung gewandelt. Verschiedene Rückkoppelwiderstände im Operationsverstärker bewirken eine Strom - Spannungskonvertierumg um den Fakor 10^{11} V/A. Mit der verwendeten Anordnung können minimale Ströme von 1 fA nachgewiesen werden. Dies entspricht einem Partikelstrom von 10^4 einfach geladener Partikel pro Sekunde.

Um die Nachweisempfindlichkeit des PMS zu erhöhen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Detektor - Einheit entwickelt (siehe Abbildung 2.10, Positionen h und i). Die Grundlage hierfür bildet ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), der unter anderem in Time-Of-Flight- und Quadrupolmassenspektrometern als Detektor eingesetzt wird /36 - 40/. Ein SEV nutzt ebenso wie ein Photomultiplier die niedrige Austrittsarbeit von Elektronen und Ionen einiger Metalle aus /41/. Bei einem Aufprall von Ionen oder Molekülen auf diese Materialien werden Sekundärelektronen ausgelöst. Mehrere dieser Elektroden, sogenannte Dynoden, sind in einem SEV hintereinander geschaltet. Über die gesamte Dynodenkaskade wird eine negative Hochspannung, die Kathodenspannung, angelegt. Sie wird gleichmäßig über alle Stufen abgebaut, sodass die letzte Dynode, die Anode des SEVs, auf Nullpotential liegt. Insgesamt ergibt sich damit von Stufe zu Stufe eine positive Potentialdifferenz, sodass aus der ersten Stufe freigesetzte Elektronen zur Anode hin beschleunigt werden und beim Aufprall auf jede einzelne Dynode weitere Elektronen auslösen. Auf diese Weise entsteht im SEV für jedes an der ersten Dynode detektierte Ion bzw. Molekül ein Strompuls, der an der Anode gemessen werden kann.

Bei den vorliegenden Experimenten wurde der SEV QMA 700 der Firma Balzer eingesetzt, der auch standardmäßig im Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ Balzer QMA 400 Verwendung findet. Der SEV besteht aus insgesamt 17 Dynoden-Stufen. An der Kathode

können Spannungen von bis zu -3 kV angelegt werden. Um auch negativ geladene Ionen und Moleküle detektieren zu können, besitzt der SEV zusätzlich noch eine weitere Dynode, die der zuvor beschriebenen Dynodenkaskade vorgeschaltet ist. Sie kann mit bis zu 5 kV positiver oder negativer Spannung betrieben werden. Mit dem verwendeten SEV konnten Verstärkungen von bis zu 10^7 erreicht werden.

Die Effizienz der Konversion von Ionen oder Molekülen zu Sekundärelektronen ist maßgeblich von der Aufprallgeschwindigkeit auf die Dynoden abhängig /42 - 45/. Sobald die Geschwindigkeit der Moleküle zu gering ausfällt, findet an der ersten Dynode des SEVs keine Konversion statt. Eine ausreichende Aufprallgeschwindigkeit kann durch eine zusätzliche Beschleunigungselektrode erreicht werden /46 - 48/. An ihr werden durch Anlegen einer Beschleunigungsspannung die Moleküle vor dem Aufprall auf die Konversionsdynode beschleunigt. An Stelle der Elektrode kann auch eine Nachbeschleunigungsdynode verwendet werden, die auf ein entsprechend hohes elektrisches Potential gelegt wird. Diese Dynode dient dann sowohl zur Nachbeschleunigung als auch zur ersten Konversion der Moleküle in Sekundärladungsträger.

Im vorliegenden Fall müssen Spannungen von bis zu 20 kV angelegt werden, um eine ausreichende Beschleunigung der Partikel zu erreichen. Der SEV ist für diese hohe Spannungen elektrisch nicht ausgelegt. Daher wurde die erste Dynode vom SEV getrennt und als Nachbeschleunigungsdynode in einem eigens entwickelten Halter elektrisch isoliert vor dem SEV positioniert (siehe Abbildung 2.10, linke Seite der Detektionseinheit). Zum Nachweis negativ geladener Partikel wird an diese externe Dynode eine positive Spannung gelegt. Die beim Aufprall erzeugten positiven Sekundärladungsträger werden durch die negative Potentialdifferenz zwischen externer Dynode und der Kathode des SEVs auf die Kathode hin beschleunigt. Im Fall positiv geladener Partikel hingegen wird die externe Dynode zur Beschleunigung entsprechend auf negatives Potential gelegt, das betragsmäßig deutlich höher als die negative Kathodenspannung des SEVs ist. Somit entsteht eine positive Potentialdifferenz zwischen externer Dynode und der Kathode, durch die die negativen Sekundärladungsträger und Elektronen beschleunigt werden. Die hier erstmalig verwendete Kombination aus SEV mit vorgeschalteter externer Konversionsdynode wird nachfolgend als SEV-Detektor - Einheit bezeichnet.

Neben der Beschleunigung der Partikel wird als unerwünschter Nebeneffekt der hohen elektrischen Spannung an der Konversionsdynode auch das Hintergrundgas der Analysekammer ionisiert. Diese Ionen erzeugen in der SEV-Detektor - Einheit ein elektrisches Rauschen, das dem eigentlichen Messsignal überlagert ist. Dieses kann die Größenordnung des Messsingnals erreichen und damit seine Auswertung unmöglich machen. Um den Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-6}$ mbar der Analysekammer zu senken und damit das elektrische Rauschen zu minimieren, wurde die Detektionseinheit in einer eigenen Vakuumkammer untergebracht. Eine Schlitzblende verbindet die beiden Vakuumräume (siehe Abbildung 2.10). Der Leckstrom ist somit nur über die Schlitze der Blende gegeben. Mit diesem Aufbau konnten mit Hilfe eines weiteren Hochvakuumpumpstands Drücke von bis zu $1 \cdot 10^{-8}$ mbar in der Detektionseinheit erreicht werden. Der Pumpstand besteht aus einer Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von 65 l/s und einer einstufigen Drehschieberpumpe mit einem Saugvermögen von 1.5 m^3/h.

Im Gegensatz zu einem Faraday-Cup, bei dem ein geladenes Partikel eine Elementarladung abgibt, erzeugt ein SEV bei der Konversion einen Strompuls. Aus diesem Grund ist die Empfindlichkeit des SEV deutlich höher und wird praktisch nur durch die Konversion und den Dunkelstrom begrenzt. Dieser wird durch die freien Ladungsträger und aufgrund der hohen Spannung durch Ionisation des Hintergrundgases erzeugt. Die Konversion kann durch Auswahl entsprechenden Dynodenmaterials und eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung optimiert werden. Eine weitere Absenkung des Drucks in der Anaylsekammer minimiert den Dunkelstrom. Im Faraday-Cup selbst lässt sich die Empfindlichkeit nicht weiter steigern. Hier ist es notwendig, das Signal-Rauschverhältnis der gesamten Messkette zu optimieren. Dieses ist hauptsächlich vom thermischen Rauschen der Widerstände abhängig und kann daher nicht beliebig verbessert werden.

2.3.5 Aufladevorrichtung

Die bisher vorgestellte Messtechnik des PMS setzt voraus, dass die Partikel im Molekularstrahl elektrisch geladen sind. Elektrisch neutrale Partikel müssen zur Detektion vor dem Ablenkkondensator aufgeladen werden. Aus diesem Grund wurde in die Analysekammer eine Aufladevorrichtung eingebracht. Diese besteht aus einer Elektronenkanone der Firma

Kimball Physics Inc. vom Typ EFG-7F. Die Energie des Elektronenstrahls lässt sich im Bereich von 100 eV bis 1500 eV bei einem maximalen Strom vom 100 µA einstellen. Die Elektronenkanone wurde senkrecht zur Strömungsachse zwischen dem Skimmer und dem Ablenkkondensator in der Analysekammer angeordnet (siehe Position k in Abbildung 2.10). Zur Justage der Elektronenkanone kann der Austrittswinkel des Elektronenstrahls in 5°-Schritten zwischen - 180° und +180° variiert werden.

Der energiereiche Elektronenstrahl löst beim Aufprall auf die Partikel die Emission von Sekundärelektronen aus /49, 50/, die damit positiv geladen werden. Einen ähnlichen Aufbau hat Ziemann /49 - 52/ zur Aufladung von KCl- und NaCl- Partikeln im Größenbereich zwischen 20 nm bis 300 nm verwendet. Durch die Aufladung sind in diesem Fall Ladungszahlen von bis zu z = 600 erzielt worden. Im Gegensatz dazu ist bei dem in dieser Arbeit mit dem PMS untersuchten Größenbereich bis 10 nm nur mit einer Ladungszahl von eins zu rechnen /49, 50/.

3 Untersuchungen zum Anwendungsbereich des PMS

In früheren Arbeiten wurde das PMS erfolgreich an Niederdruckflammenreaktoren eingesetzt /8, 10, 18/. Hierbei wurden vor allem Ruß- sowie oxidische Nanopartikel erzeugt und charakterisiert. Die folgenden Abschnitte konzentrieren sich auf die Größendetektion von Partikeln, die im Mikrowellen- oder Funkenreaktor entstanden sind.

3.1 Mikrowellenreaktor

Der Mikrowellenreaktor wurde mit einem Trägergasstrom aus Argon betrieben, dem die zur Partikelbildung notwendigen Gase zugeführt wurden. Zur Erzeugung von Rußpartikeln wurde Acetylen verwendet. Bei der Generierung von Siliziumoxid wurden dem Trägergas Silan und Sauerstoff beigemischt. Die Mikrowelle mit einer Frequenz von 2.45 GHz wurde durch einen Hohlleiter in den Reaktor eingekoppelt. Diese liefert die notwendige Energie für die Pyrolyse von Acetylen bzw. für die Oxidation des Silans. Für alle Experimente betrug die eingestellte Mikrowellenleistung 50 W.

In den Abbildungen 3.1 und 3.2 sind beispielhaft von Ruß- und SiO_2-Partikeln die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (WDF) des Partikeldurchmessers dargestellt, die aus den Strom-Spannungs-Messkurven bestimmt (siehe Abschnitt 2.3.3) wurden. Die WDFs des Durchmessers für negativ und positiv geladene Rußpartikel sind in Abbildung 3.1 gezeigt. Die Kurven wurden so normiert, dass das Anzahlverhältnis der negativ geladenen zu den positiv geladenen Partikeln dem der ursprünglichen Strom– Spannungskurven entspricht. Der mittlere Durchmesser der positiv geladenen Partikeln ist $\overline{d_p} = 3.3$ nm bei einer Standardabweichung von $\sigma_g = 1.30$. Die negativ geladenen Partikel sind mit $\overline{d_p} = 3.2$ nm nahezu gleich groß. Die Standardabweichung beträgt $\sigma_g = 1.23$.

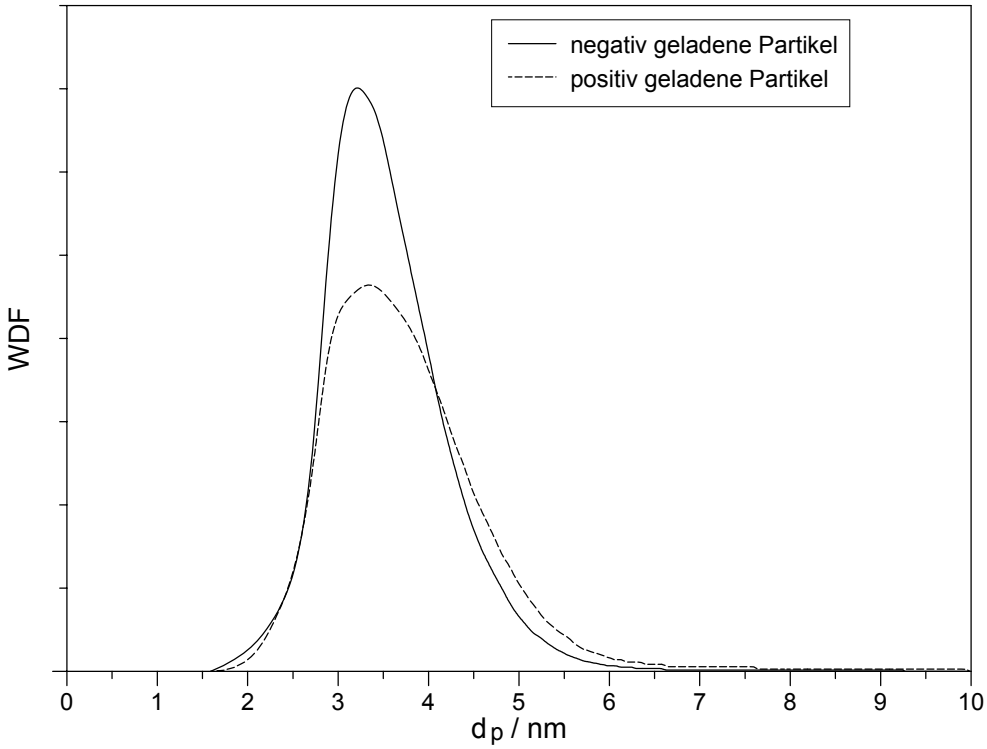


Abbildung 3.1: Wahrscheinlichskeitsdichtefunktion positiv und negativ geladener Rußpartikel. Mikrowellenreaktor: 2.45 GHz, P_M = 50 W, p = 24 mbar; Gasströme: $\dot{V}_{Ar}$ = 1.0 l/min, $\dot{V}_{C2H2}$ = 3.0 ccm/min,

In Abbildung 3.2 sind entsprechend die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (WDF) des Partikeldurchmessers für negativ und positiv geladene Siliziumoxidpartikel dargestellt. Die Versuchsbedingungen sind in der Abbildungsunterschrift angegeben. Hier beträgt der mittlere Durchmesser der positiv geladenen Partikeln $\overline{d_p}$ = 3.4 nm bei einer Standardabweichung von σ_g = 1.18. Die negativ geladenen Partikel sind mit einem Durchmesser von $\overline{d_p}$ = 3.6 nm nahezu gleich groß. Die Standardabweichung beträgt σ_g = 1.24.

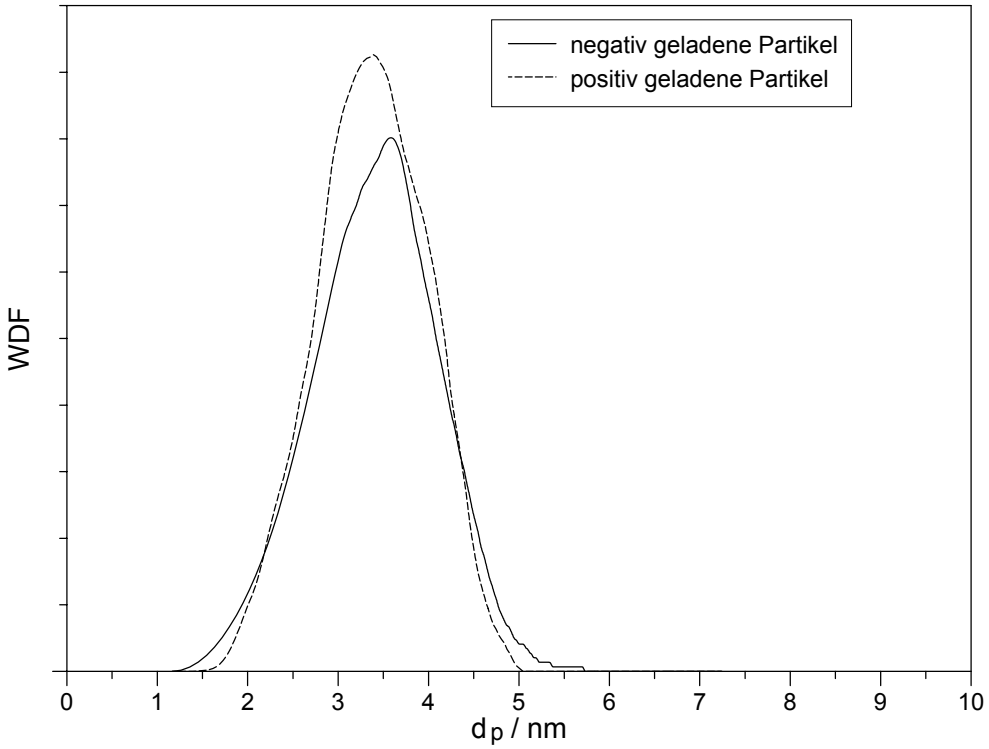


Abbildung 3.2: Wahrscheinlichskeitsdichtefunktion positiv und negativ geladener SiO_2–Partikel. Mikrowellenreaktor: 2.45 GHz, P_M = 50 W, p = 26 mbar; Gasströme: $\dot{V}_{Ar}$ = 1.0 l/min, $\dot{V}_{SiH4}$ = 50.0 ccm/min, $\dot{V}_{O2}$ = 50.0 ccm/min

In weiteren Experimenten wurde der Einfluss des Trägergasstroms Argon sowie der Dotiergase auf die Größe der Partikel untersucht. Abbildung 3.3 zeigt die aus den berechneten WDF(d_p) gewonnenen mittleren Partikeldurchmesser der Rußpartikel als Funktion des Trägergasvolumenstroms. Der Durchfluss von Argon wurde im Bereich von 700 ccm / min bis 1500 ccm /min variiert. Da die Ladungszahl der Partikel gleich eins ist, kann der gemessene Strom unter Berücksichtigung der Verstärkung des Operationsverstärkers in eine Partikelanzahl pro Sekunde umgerechnet werden. Diese Partikelanzahl pro Sekunde ist auf der rechten Ordinate ebenfalls dargestellt. Mit zunehmendem Argonstrom werden sowohl der Partikeldurchmesser als auch die Anzahl der Partikel pro Sekunde kleiner. Die positiv geladenen Partikel weisen dabei stets einen leicht größeren Durchmesser bei geringerer Anzahl auf als die negativ geladenen Partikel. Der Durchmesser der positiv geladenen Partikel nimmt von $\overline{d_p}$ = 4.6 nm bei einem Argonvolumenstrom von 700 ccm/min auf $\overline{d_p}$ = 2.7 nm bei einem Argonvolumenstrom von 1500 ccm/min ab. Dabei verringert sich die

Anzahl der Partikel pro Sekunde von $3.1 \cdot 10^6$ 1/s auf $5.0 \cdot 10^4$ 1/s. Bei den negativ geladenen Partikeln verändert sich die Größe von $\overline{d_p} = 3.9$ nm auf $\overline{d_p} = 2.5$ nm und die Anzahl der Partikel von $1.9 \cdot 10^7$ 1/s auf $1.3 \cdot 10^6$ 1/s.

In Abbildung 3.4 sind die Standardabweichungen für beide Polaritäten in Abhängigkeit vom Argonvolumenstrom dargestellt. Die positiv geladenen Partikel besitzen stets eine größere Standardabweichung. Für beide Polaritäten werden mit zunehmendem Argonstrom die Standardabweichungen kleiner. Dabei nimmt die Standardabweichung der positiv geladenen Partikeln von $\sigma_g = 1.29$ auf $\sigma_g = 1.17$ und die der negativ geladenen von $\sigma_g = 1.26$ auf $\sigma_g = 1.12$ ab.

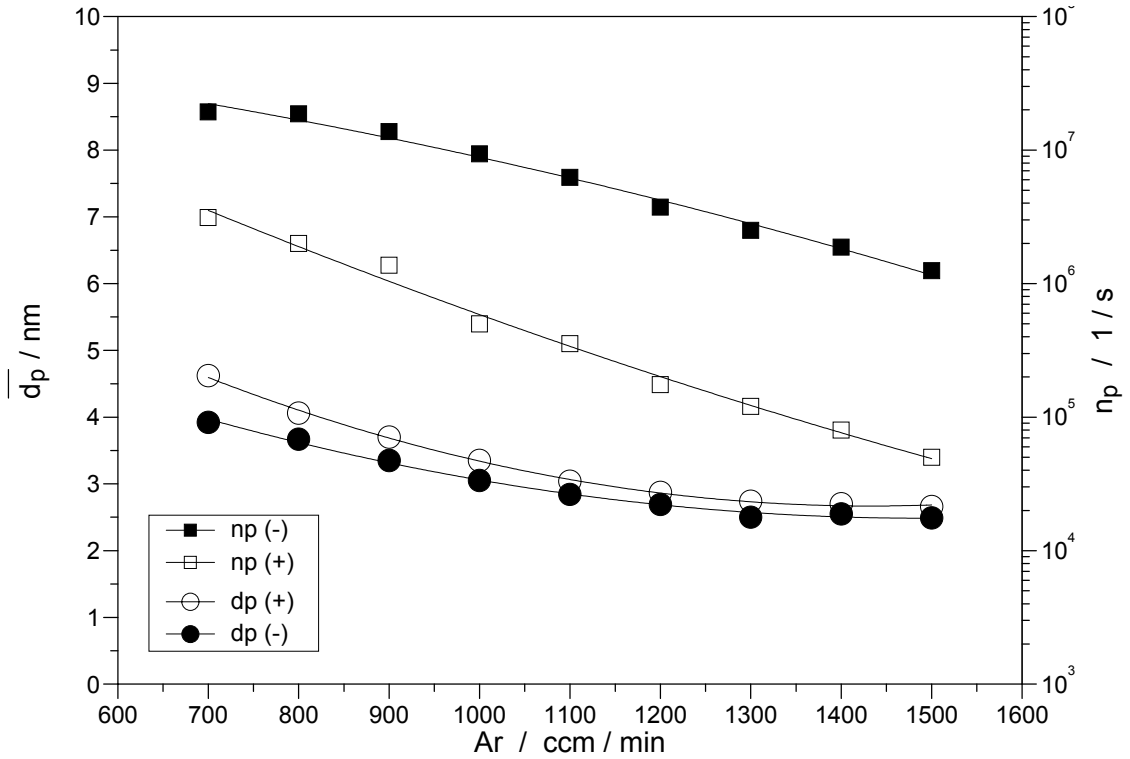


Abbildung 3.3: Partikelanzahl und Partikeldurchmesser als Funktion des Trägergasvolumenstroms für positiv und negativ geladene Rußpartikel. Mikrowellenreaktor: 2.45 GHz, $P_M = 50$ W, p = 24 mbar;
Gasstrom: $\dot{V}_{C2H2} = 1.5$ ccm/min

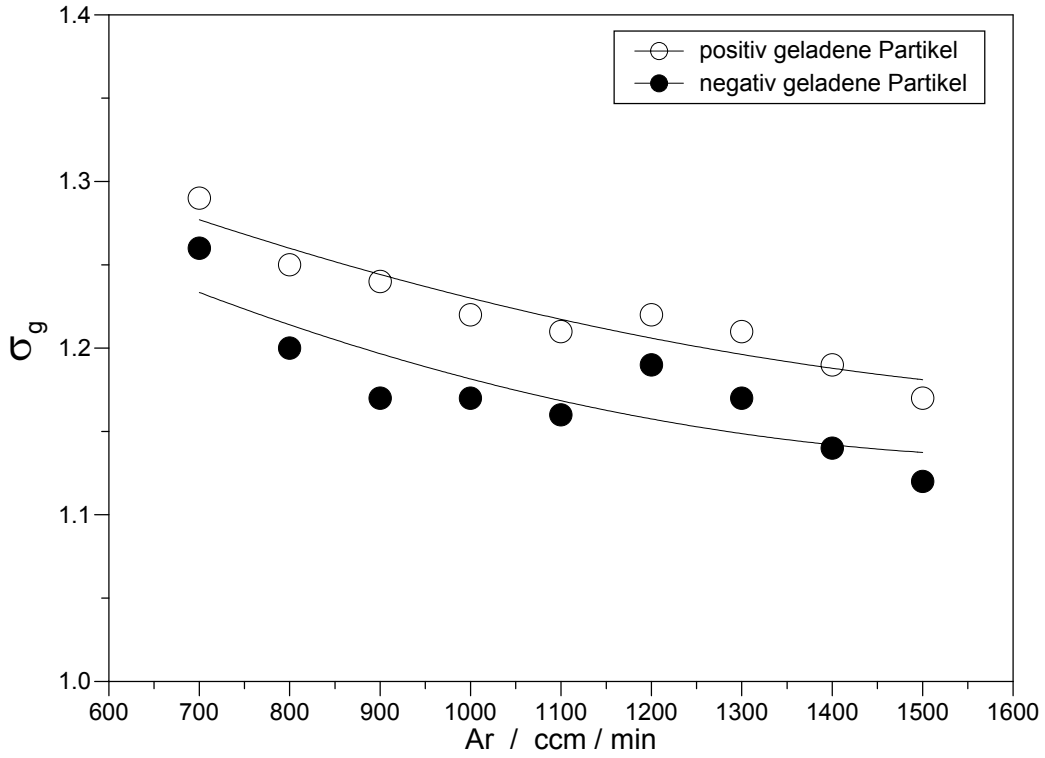


Abbildung 3.4: Standardabweichung als Funktion des Trägergasvolumenstroms für positiv und negativ geladene Rußpartikel.
Mikrowellenreaktor: 2.45 GHz, P_M = 50 W, p = 24 mbar;
Gasstrom: $\dot{V}_{C2H2}$ = 1.5 ccm/min

Der Einfluss des Acetylenvolumenstroms auf den mittleren Partikeldurchmesser und den Partikelstrom ist in der Abbildung 3.5 dargestellt. Auf der linken Ordinate ist wieder der Partikeldurchmesser, auf der rechten Ordinate der Partikelstrom aufgetragen. Bei einer Variation des Acetylenvolumenstroms von 1.5 ccm/min bis 5.0 ccm/min wird der Durchmesser der positiv geladenen Partikel von $\overline{d_p}$ = 4.1 nm auf $\overline{d_p}$ = 6.1 nm größer. Das Wachstum der negativ geladenen Partikeln von $\overline{d_p}$ = 4.0 nm auf $\overline{d_p}$ = 5.1 nm fällt sowohl relativ als auch absolut gesehen geringer aus. Die Anzahl der Partikel wird mit zunehmendem Acetylenvolumenstrom für beide Polaritäten ebenfalls größer. Auch hier ist die relative und absolute Zunahme bei den positiv geladenen Partikeln von $6.1 \cdot 10^6$ 1/s auf $2.1 \cdot 10^7$ 1/s größer als bei den negativ geladenen Partikeln, deren Anzahl sich von $1.1 \cdot 10^7$ 1/s auf $2.1 \cdot 10^7$ 1/s verändert. Über den gesamten Messbereich sind die positiv geladenen Partikel größer und weisen eine geringere Anzahl auf als die negativ geladenen Partikel.

Die geometrischen Standardabweichungen für diese Experimente sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Für die positiv geladenen Partikel ergibt sich über den Messbereich ein nach unten geöffneter und für die negativ geladenen Partikel ein nach oben geöffneter parabelförmiger Verlauf. Die Standardabweichung der negativ geladenen Partikel ist über den gesamten Messbereich größer als bei den positiv geladenen Partikeln. Insgesamt liegen die Standardabweichungen in einem Bereich von $\sigma_g = 1.23$ bis $\sigma_g = 1.29$.

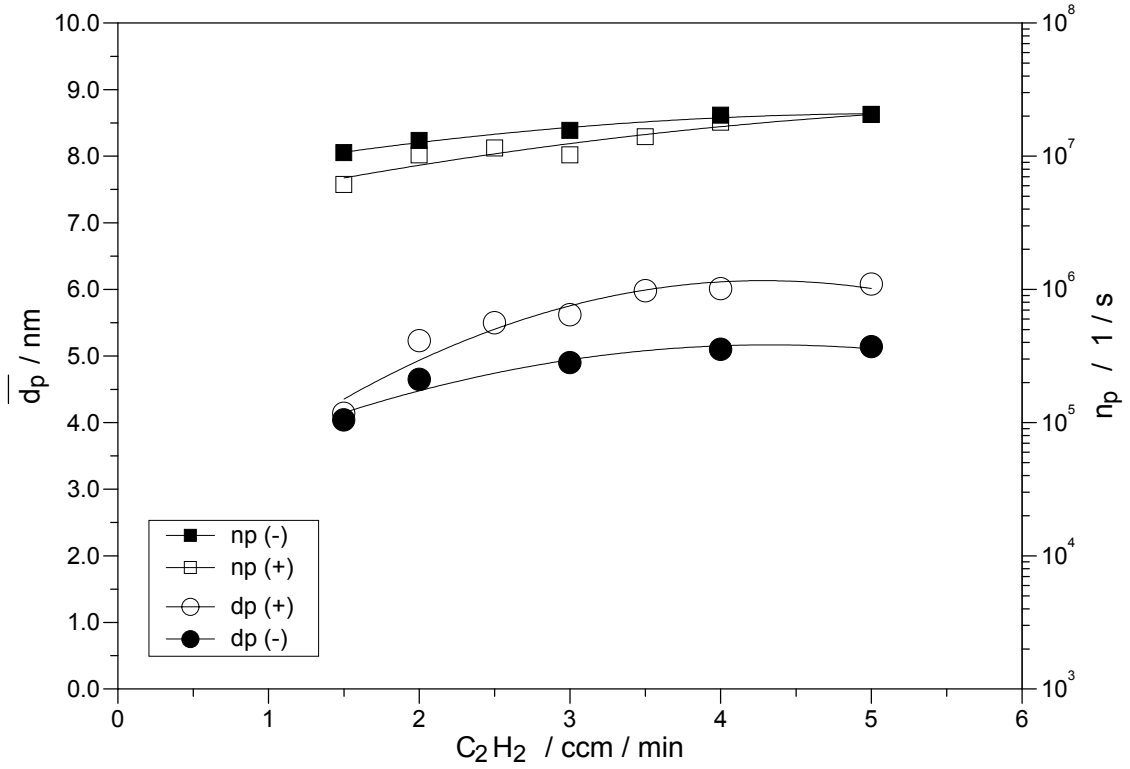


Abbildung 3.5: Partikelanzahl und Partikeldurchmesser als Funktion des Acetylenvolumenstroms für positiv und negativ geladene Rußpartikel. Mikrowellenreaktor. 2.45 GHz, $P_M = 50$ W, p = 25 mbar;
Gasstrom: $\dot{V}_{Ar} = 1.0$ l/min

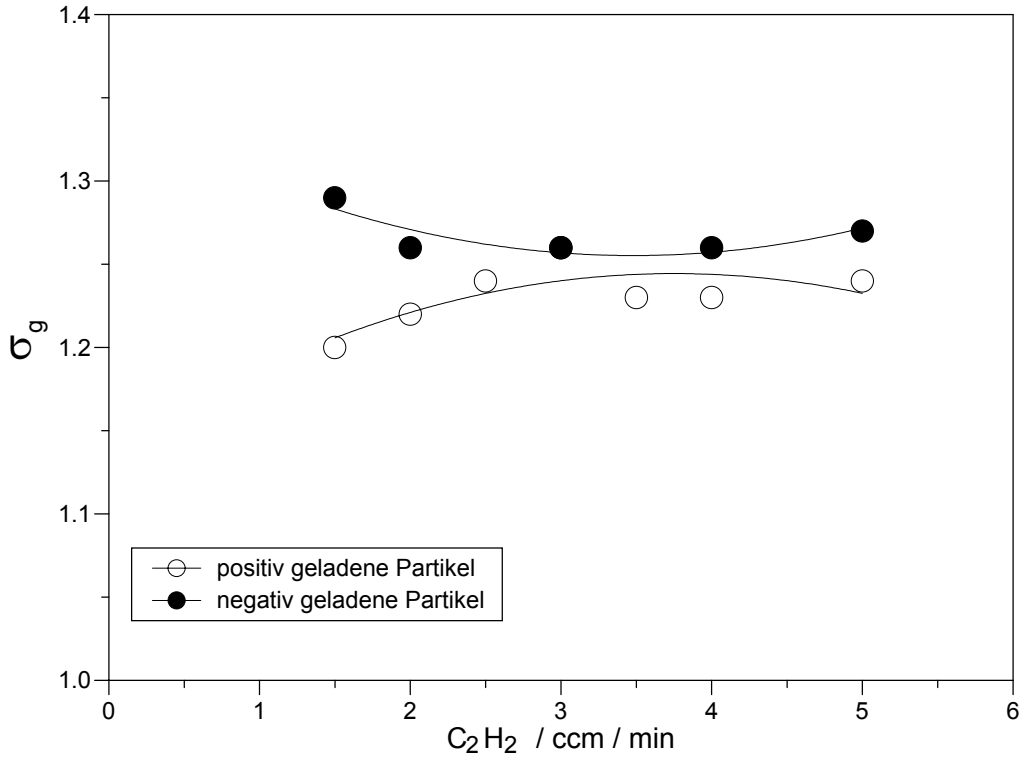


Abbildung 3.6: Standardabweichung als Funktion des Acetylenvolumenstroms für positiv und negativ geladene Rußpartikel.
Mikrowellenreaktor: 2.45 GHz, P_M = 50 W, p = 25 mbar;
Gasstrom: $\dot{V}_{Ar}$ = 1.0 l/min

Die Position des Kurzschlussschiebers, der den Hohlleiter des Mikrowellenreaktors abschließt, verändert die Resonanzbedingungen und damit das Verhältnis aus eingekoppelter zur reflektierten Leistung. Der Einfluss auf die Partikelbildung für zwei verschiedene Positionen des Schiebers war Gegenstand der folgenden Untersuchungen. Dabei wurden solche Einstellungen gewählt, für die sich ein stabiles Plasma in der Reaktionszone ausbildet. In der Position 1 ist die Länge des Hohlleiter um 3 cm $\approx 0.25 \cdot \lambda_{Mikrowelle}$ vergrößert, in der Position 2 um 6 cm $\approx 0.5 \cdot \lambda_{Mikrowelle}$. In den Abbildungen 3.7 und 3.8 sind die charakteristischen Größen Durchmesser, Partikelanzahl und geometrische Standardabweichung für Experimente zur Erzeugung von positiv geladenen Rußpartikeln in dem Mikrowellenreaktor dargestellt. Wie auch bei den vorherigen Experimenten ist die Abhängigkeit vom Trägergasvolumenstrom bei einer Variation von 700 l / min auf 900 l /min untersucht worden.

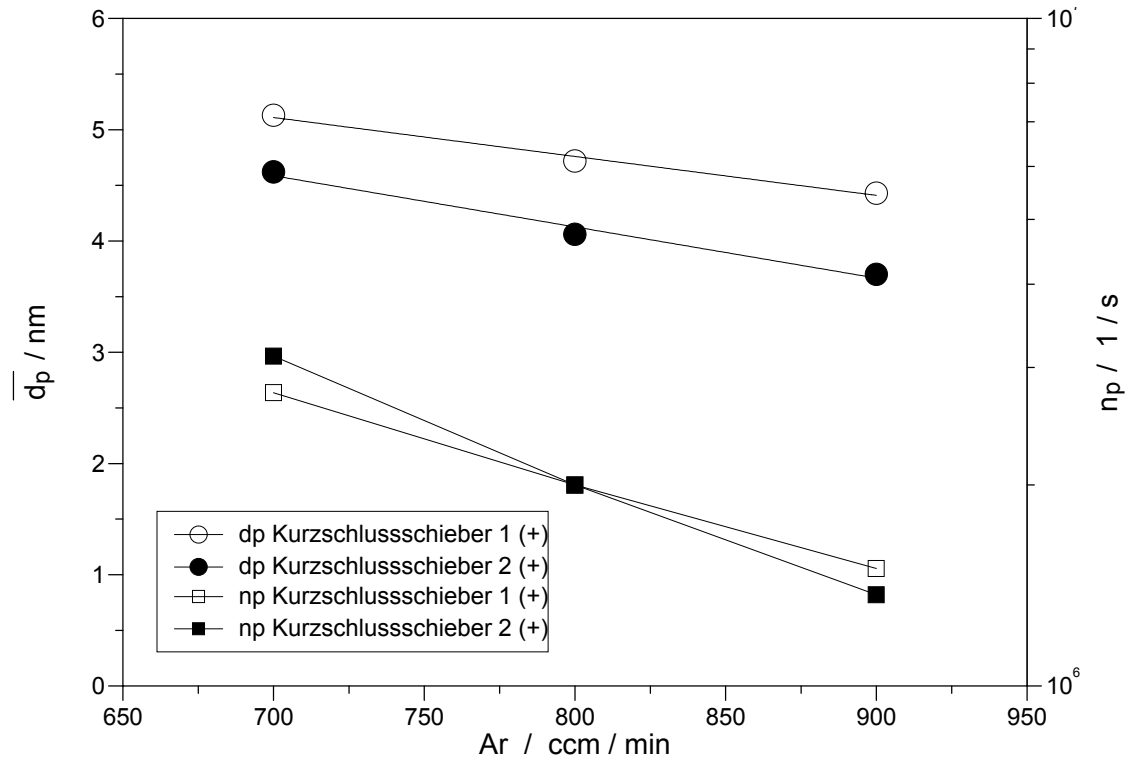


Abbildung 3.7: Partikelanzahl und Partikeldurchmesser als Funktion des Trägergasvolumenstroms für positiv geladene Rußpartikel für zwei verschiedene Stellungen des Kurzschlussschiebers. Mikrowellenreaktor. 2.45 GHz, P_M = 50 W, p = 23 mbar; Gasstrom: $\dot{V}_{C2H2}$= 1.5 ccm/min

Der Partikeldurchmesser wird mit Zunahme des Trägergasvolumenstroms bei beiden Kurzschlussschieberpositionen kleiner. Dies bedeutet eine absolute Änderung des Durchmessers von $\overline{d_p}$ = 5.1 nm auf $\overline{d_p}$ = 4.4 nm (Kurzschlussschieberposition 1) bzw. von $\overline{d_p}$ = 4.6 nm auf $\overline{d_p}$ = 3.7 nm (Kurzschlussschieberposition 2). Die Partikelanzahl reduziert sich dabei von $2.8 \cdot 10^6$ 1/s auf $1.5 \cdot 10^6$ 1/s (Kurzschlussschieberposition 1) bzw. von $3.1 \cdot 10^6$ 1/s auf $1.4 \cdot 10^6$ 1/s (Kurzschlussschieberposition 2). Die Standardabweichung wird dabei nur geringfügig von 1.20 auf 1.17 (Kurzschlussschieberposition 1) bzw. von 1.29 auf 1.24 kleiner (Kurzschlussschieberposition 2). Wie bereits bei den Experimenten mit Rußpartikeln bewirkt eine Zunahme des Trägergasvolumenstroms eine Reduzierung der Partikelanzahl und des Partikeldurchmessers.

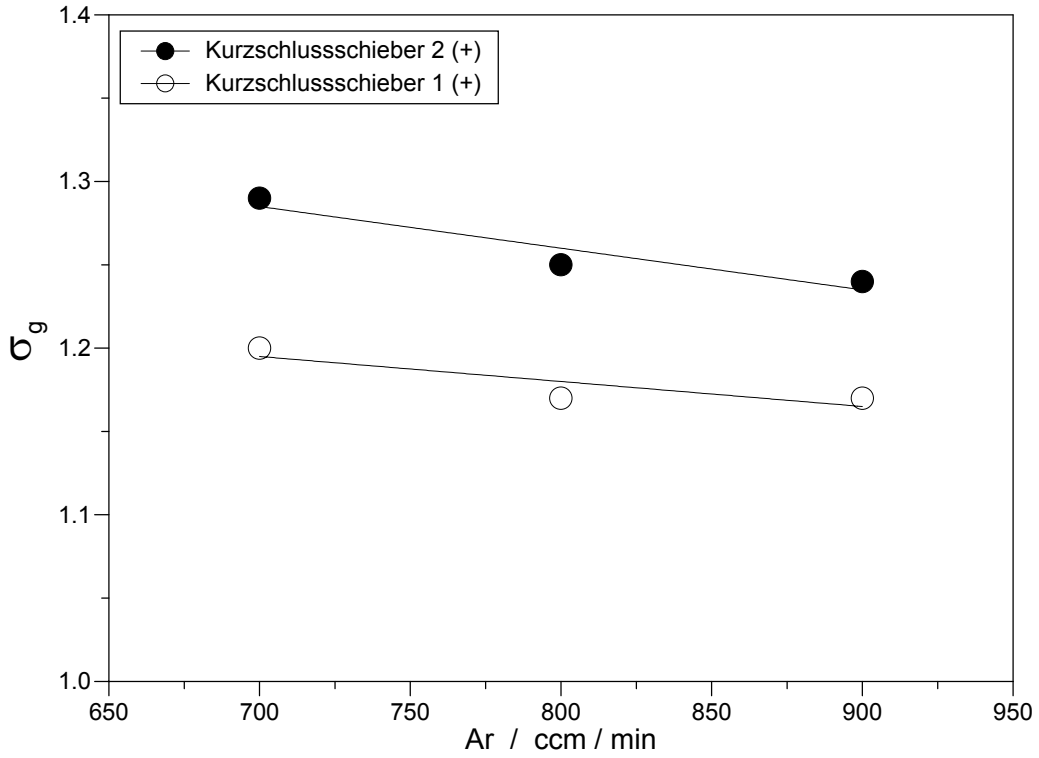


Abbildung 3.8: Standardabweichung als Funktion des Trägergasvolumenstroms für positiv geladene Rußpartikel für zwei verschiedene Stellungen des Kurzschlussschiebers.
Mikrowellenreaktor. 2.45 GHz, P_M = 50 W, p = 23 mbar;
Gasstrom: $\dot{V}_{C2H2}$= 1.5 ccm/min

Bei der Kurzschlussschieberposition 2 wird mehr Energie in den Reaktor eingekoppelt als bei der Kurzschlussschieberposition 1. Die dadurch bedingt höheren Temperaturen haben u. a. eine Beschleunigung des Gases und damit eine geringere Verweilzeit in der Reaktionszone zur Folge. Daraus resultiert der über den gesamten Messbereich annähernd um 0.6 nm kleinere Partikeldurchmesser.

3.2 Funkengenerator

Der Funkengenerator wurde mit den drei Elektrodenmaterialien Silber, Glaskohlenstoff (Herstellername: Sigradur – G, Firma HTW (Hochtemperatur-Werkstoffe) GmbH) und Nickel betrieben. Die Nickelelektrode wurde durch eine handelsübliche Zündkerze von Bosch

realisiert. Die Funkenfrequenz wird extern über einen Signalgenerator eingestellt. Zur Spannungserzeugung dient eine Ottomotorenzündspule, die durch ein externes Netzteil angesteuert wird, wobei die Höhe der Spannung zum Ansteuern der Zündspule die Funkenenergie beeinflusst. Eine höhere Spannung erzeugt eine größere elektrische Erregung in der Zündspule und damit eine höhere Funkenenergie. Die Nickelelektrode (Zündkerze) wurde bei Normaldruck ($p = 1000$ mbar), die Silberelektroden bei $p = 300$ mbar und die Glaskohlenstoffelektroden (Sigradur – G) sowohl bei $p = 200$ mbar als auch im Niederdruckbereich ($20 \text{ mbar} \leq p \leq 30 \text{ mbar}$) betrieben. Im Vergleich zu den bisherigen Syntheseverfahren sind die Ausgangsstoffe zur Herstellung der Partikel nicht mehr gasförmig, sondern bestehen aus festem Material. Zudem wurden erstmalig Untersuchungen bei höherem Druck durchgeführt.

Die typischen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (WDF) des Partikeldurchmessers positiv geladener Partikel für die drei unterschiedlichen Elektroden sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Allen Experimenten gemeinsam ist die Funkenfrequenz von 1000 Hz. Es handelt sich hierbei um monodisperse ($\sigma_g \leq 1.22$) Verteilungsfunktionen /33/ mit mittleren Durchmessern zwischen 2 nm und 4.5 nm. Partikel monodisperser Aerosole verhalten sich aerodynamisch gleich.

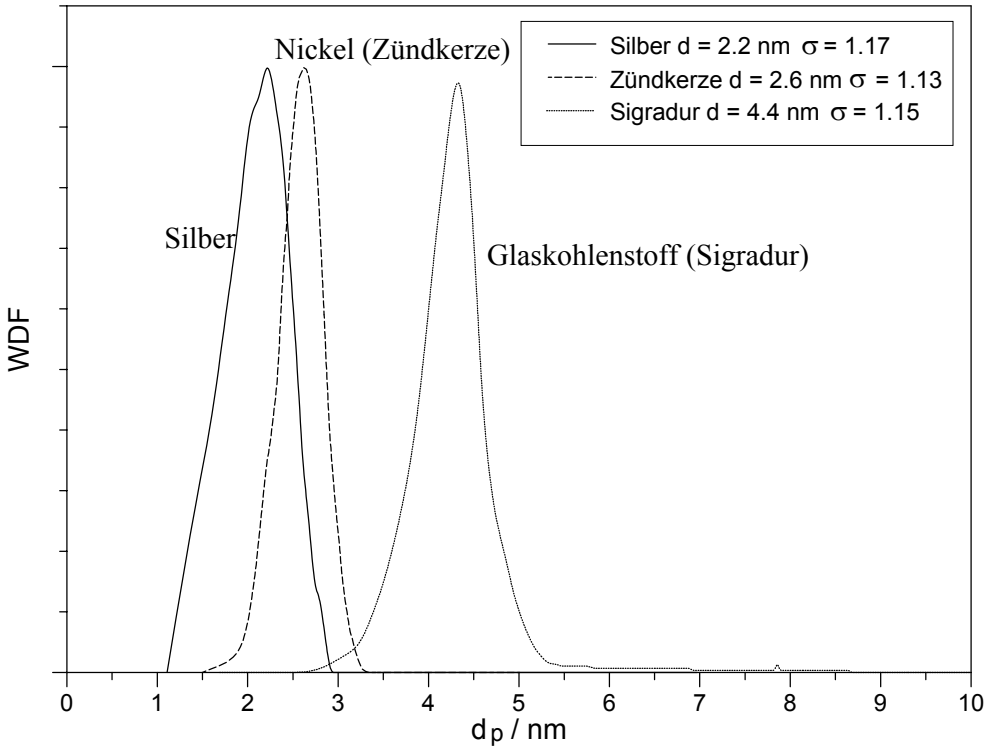


Abbildung 3.9: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion positiv geladener Partikel verschiedener Elektrodenmaterialien im Funkengenerator. Funkenfrequenz = 1000 Hz, Verdünnungsgasstrom: $\dot{V}_{Ar}$ = 2,0 l/min, Druck: p_{Silber} = 300 mbar, $p_{Zündkerze}$ = 1000 mbar, $p_{Sigradur}$ = 200 mbar

In Abbildung 3.10 sind die mittleren Durchmesser und die Partikelanzahl pro Sekunde in Abhängigkeit von der Funkenfrequenz der Nickelelektrode (Zündkerze) dargestellt. Die Funkenfrequenz wurde im Bereich von 20 Hz bis 1000 Hz variiert. Während die Partikelanzahl mit zunehmender Funkenfrequenz stetig ansteigt, weißt das Wachstum der Partikel ab 700 Hz ein Plateau auf. Der Durchmesser der Partikel verändert sich von $\overline{d_p}$ = 2.2 nm auf $\overline{d_p}$ = 2.6 nm und die Partikelanzahl pro Sekunde von $1.1 \cdot 10^6$ 1/s auf $3.0 \cdot 10^7$ 1/s.

Die Drehzahl eines Viertakt-Ottomotors mit 6000 U/min entspricht einer Funkenfrequenz von 50 Hz, d. h. die motorische Verbrennung spielt sich in dem unteren Bereich bis maximal 100 Hz ab.

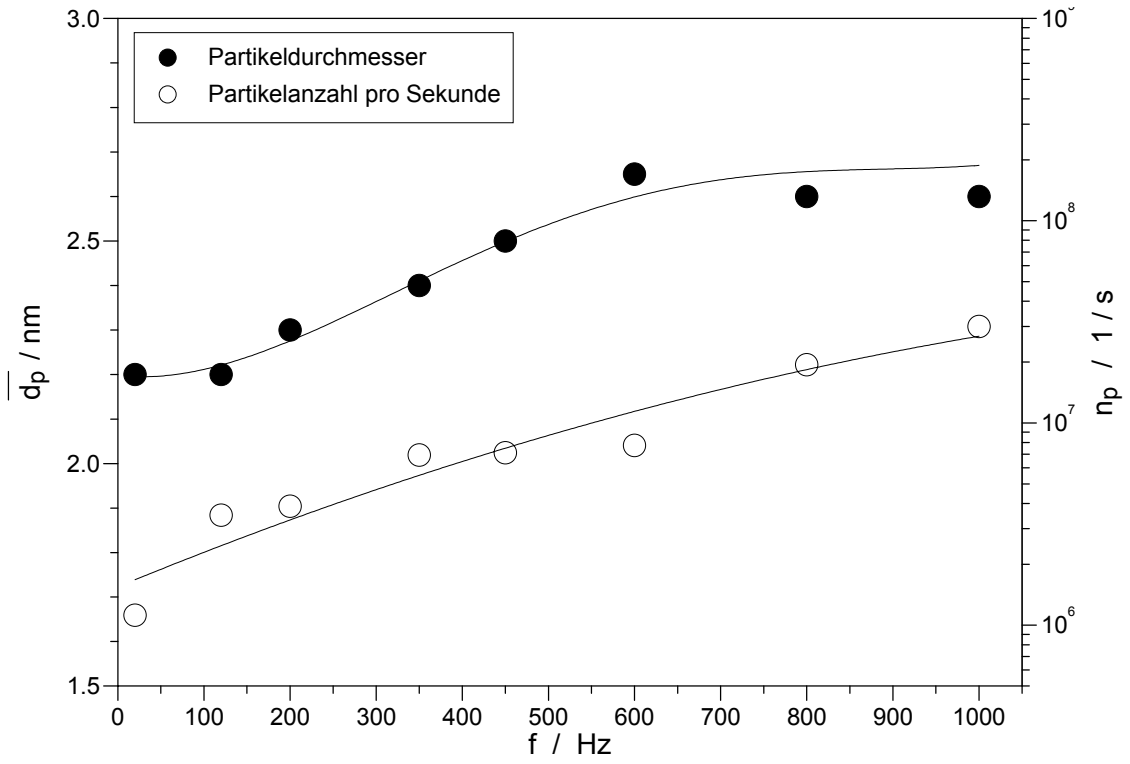


Abbildung 3.10: Partikelanzahl und Partikeldurchmesser als Funktion der Funkenfrequenz positiv geladener Partikel. Elektrodenmaterial: Nickelelektrode (Zündkerze) Funkengenerator: p = 1000 mbar; Verdünnungsgasstrom: $\dot{V}_{Ar}$ = 2.0 l/min

Zusätzlich zur Messung mit dem PMS wurde eine EDX-Analyse (Energiedispersive Röntgenanalyse) am Transelektronenmikroskop (TEM) durchgeführt. Bei dieser Analyse werden die durch den Elektronenstrahl des Mikroskops erzeugten Röntgenquanten mit Hilfe eines litiumdotierten Siliziumkristalls in elektrische Impulse umgewandelt und durch den Analysator des Spektrometers als elementspezifische Peaks dargestellt. Ein solches Spektrum der Energieverteilung ist in Abbildung 3.11 zu sehen. Es handelt sich dabei um eine Partikelprobe aus Experimenten mit der Ottomotorzündkerze. Zusätzlich sind die zu den Signalen zugehörigen Elemente dargestellt. Die Mittelelektrode der verwendeten Zündkerze besteht aus einem Kupferkern und einem Mantelwerkstoff aus einer Nickellegierung /53/. Die EDX-Analyse (Abbildung 3.11) zeigt im Wesentlichen genau diese beiden Elemente.

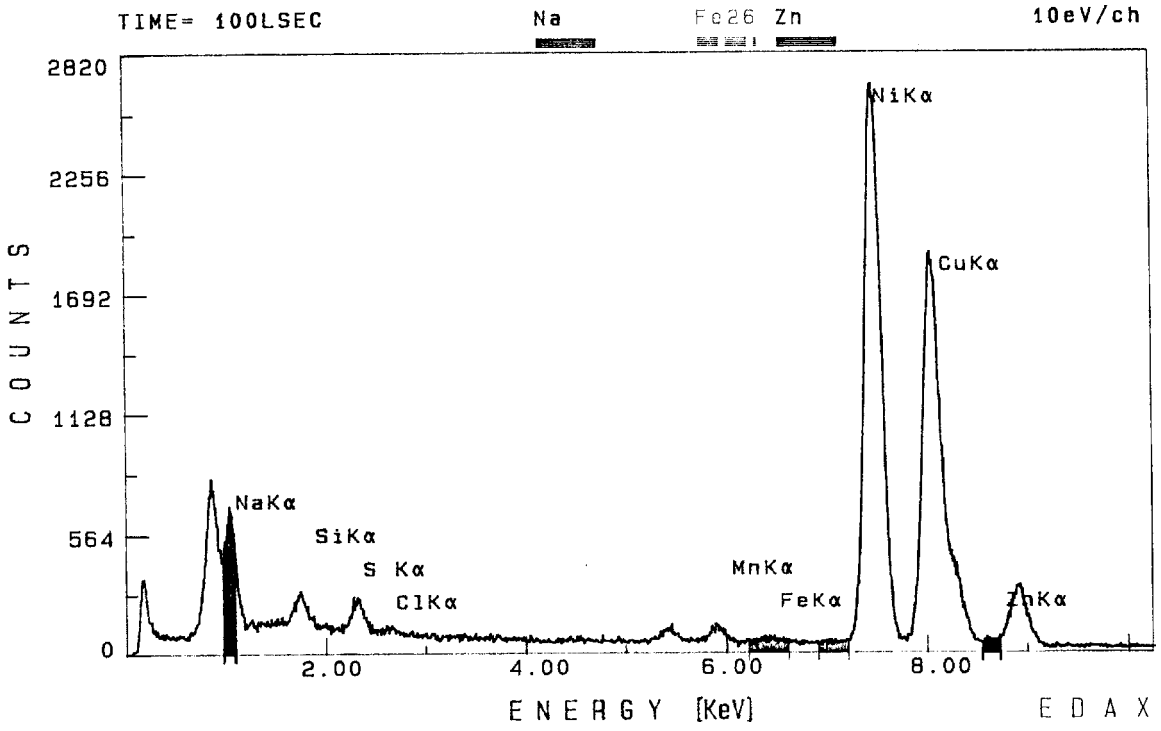


Abbildung 3.11: EDX – Aufnahme von Partikeln, die beim Einsatz der Nickelelektrode (Zündkerze) im Funkengenerator entstanden sind.
Funkenfrequenz f = 800 Hz, p = 1000 mbar

In Abbildung 3.12 sind der mittlere Durchmesser und die Anzahl pro Sekunde von Partikeln in Abhängigkeit der Funkenfrequenz dargestellt, die bei der Verwendung der Glaskohlenstoffelektrode entstehen. Im Gegensatz zu den Experimenten mit der Nickelelektrode (Ottomotorzündkerze) nimmt die Größe der Partikel bei Zunehmen der Funkenfrequenz linear von 4.5 nm bis auf 4.2 nm ab. Die Anzahl der Partikel besitzt einen nach unten offenen parabelförmigen Verlauf mit dem Maximum von $9.7 \cdot 10^5$ 1/s bei 1100 Hz.

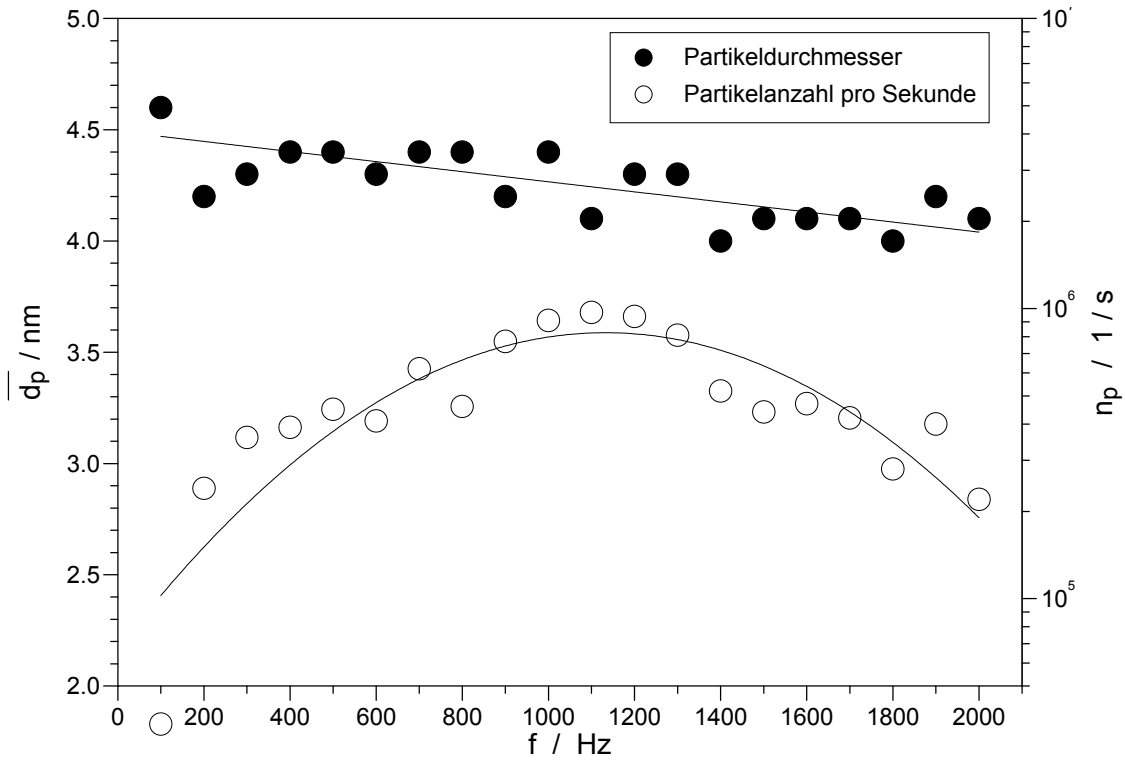


Abbildung 3.12: Partikelanzahl und Partikeldurchmesser als Funktion der Funkenfrequenz positiv geladener Partikel.
Elektrodenmaterial: Glaskohlenstoff (Sigradur – G)

Abbildung 3.13 fasst die Ergebnisse der Untersuchungen an Silberpartikeln zusammen. Hier hat die Funkenfrequenz kaum einen Einfluss auf das Partikelwachstum. Allerdings erwies sich die Funkenenergie, hier repräsentiert durch die Primärspannung der Zündspule, als eine wichtige Einflussgröße. In Abbildung 3.13 ist die Abhängigkeit des Partikeldurchmessers und der Partikelanzahl pro Sekunde von der Zündspulenspannung dargestellt. Beide zeigen einen linear steigenden Verlauf. Der Durchmesser wächst von 3.1 nm auf 3.4 nm an und die Partikelanzahl vergrößert sich von $2.5 \cdot 10^4$ 1/s auf $2.3 \cdot 10^5$ 1/s

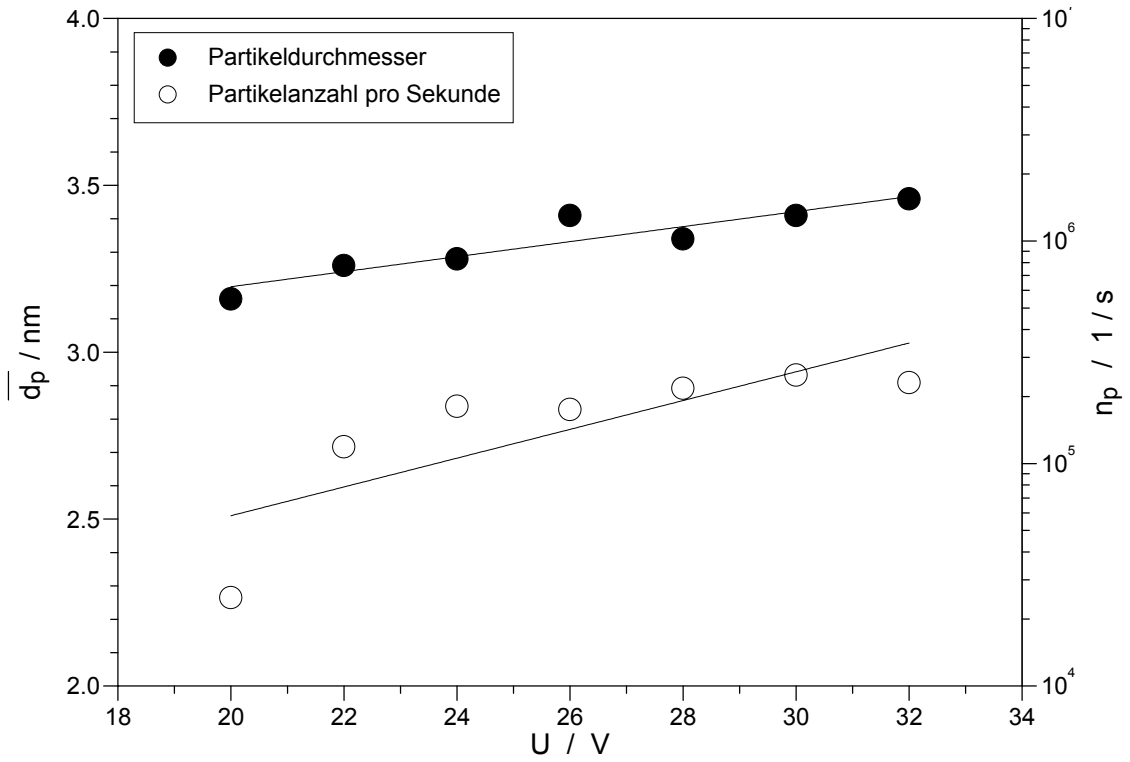


Abbildung 3.13: Partikelanzahl und Partikeldurchmesser als Funktion der Zündspulenspannung positiv geladener Partikel. Elektrodenmaterial: Silber, Funkenfrequenz = 1000 Hz.

Die Standardabweichungen in Abhängigkeit von der Funkenfrequenz für die Experimente mit den drei verschiedenen Elektrodenmaterialien (Abbildungen 3.9, 3.11 und 3.13) sind in Abbildung 3.14 zusammengefasst. Glaskohlenstoff- (Sigradur – G) und Silber-Partikel weisen einen leicht ansteigenden linearen Verlauf der Standardabweichung auf. Bei den Nickelpartikeln zeigt sich ein nach oben geöffneter parabelförmiger Verlauf. Dabei liegen die Werte zwischen $\sigma_g = 1.4$ und $\sigma_g = 1.7$ bei Änderung der Funkenfrequenz von 20 Hz auf 1000 Hz. Die Standardabweichung bei den Experimenten mit Glaskohlenstoff erhöht sich von $\sigma_g = 1.10$ auf $\sigma_g = 1.15$. Bei den Experimenten mit Silber ist eine Steigerung der Standardabweichung von $\sigma_g = 1.25$ auf $\sigma_g = 1.31$ nachweisbar.

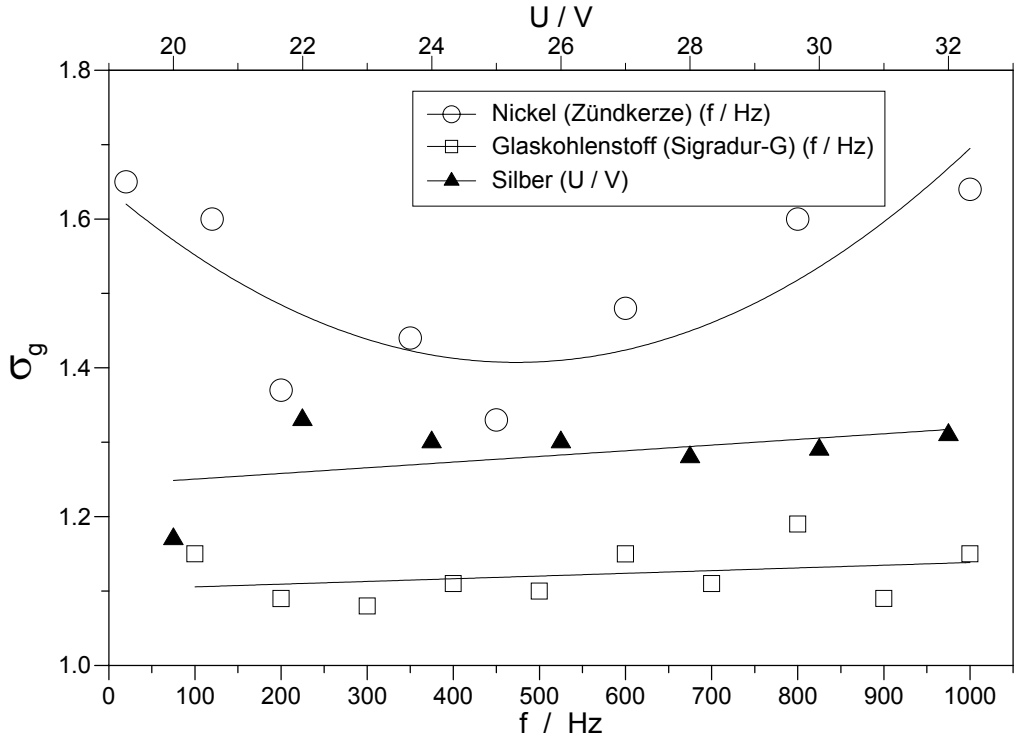


Abbildung 3.14: Standardabweichung als Funktion der Funkenfrequenz für Silber-, Glaskohlenstoff- (Sigradur – G) und Nickelelektrode (Zündkerze.)

3.3 Zusammenfassung und Interpretation

Im Mikrowellenreaktor wurden in einem Argon-Trägergasstrom sowohl Ruß- als auch SiO_2-Partikeln hergestellt. Die Rußpartikel entstehen durch Pyrolyse von Acetylen, SiO_2-Partikel durch Zugabe von Silan und Sauerstoff. Dabei konnten sowohl positiv als auch negativ geladene Partikel nachgewiesen werden.

Folgende Einflüsse bei der Herstellung der Rußpartikel im Mikrowellenreaktor konnten festgestellt werden:

- Mit zunehmendem Argonstrom nimmt die Strömungsgeschwindigkeit zu und die Verweilzeit in der Reaktionszone wird kleiner. Die Anzahl sowie die Größe der Partikel beider Polaritäten verringert sich deshalb mit zunehmendem Argonstrom. Eine Verdopplung des Argonvolumenstroms bewirkte eine Verkleinerung der Partikel um ca. 40 %. Dabei nimmt die Anzahl der Partikel pro Sekunde um zwei Größenordnungen für

positiv geladene Partikel und um eine Größenordnung für negativ geladene Partikel ab. Die geometrische Standardabweichung verkleinerte sich dabei für Partikel beider Polaritäten um ca. 10 %.

- Eine Erhöhung des Acetylenvolumenstroms als Ausgangsstoff für die Rußbildung hat eine Zunahme der Partikeln bei gleichzeitigem Wachstum zur Folge. Dies ist in der erhöhten Konzentration der für die Bildung und das Wachstum der Partikel notwendigen Kohlenstoffmoleküle begründet. Eine Verdreifachung des Acetylenvolumenstroms bewirkte hierbei eine Vergrößerung der negativ geladenen Partikel um ca. 25 % und der positiv geladenen um ca. 50 %. Dabei nimmt die Anzahl der Partikel für negative geladene Partikel um den Faktor 2, für positiv geladene Partikel um den Faktor 3 zu. Die Änderung der Standardabweichung für die negativ geladenen Partikel von 3 % und für die positiv geladenen Partikel von 2 % liegen im Rahmen der Messgenauigkeit.

- Der Einfluss der Position des Kurzschlussschiebers zur Einkopplung der Mikrowelle wurde für zwei Einstellungen untersucht. In der Position 1 ist die Länge des Hohlleiter um 3 cm $\approx 0.25 \cdot \lambda_{Mikrowelle}$ vergrößert, in der Position 2 um 6 cm $\approx 0.5 \cdot \lambda_{Mikrowelle}$. Hierbei hatte die Stellung des Kurzschlussschiebers auf die Partikelanzahl nur einen geringen Einfluss. Der Partikeldurchmesser wurde dagegen bei dem Übergang von Kurzschlussschieberposition 1 zur Kurzschlussschieberposition 2 über den gesamten Messbereich annähernd konstant um ca. 0.6 nm kleiner während die Standardabweichung um ca. 0.08 größer wurde. Dies lässt sich durch eine verstärkte Energieeinkopplung erklären. Die daraus resultierenden höheren Temperaturen führen zu veränderten Reaktionsbedingungen, haben eine Beschleunigung des Gases und damit eine geringere Verweilzeit zur Folge.

Im Funkengenerator wurden Partikel aus drei verschiedenen Elektrodenmaterialien im Lichtbogen erzeugt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bei einer Erhöhung der Funkenfrequenz an der Nickelelektrode (Ottomotorzündkerze) von 20 auf 1000 Hz wächst der mittlere Partikeldurchmesser um 20% an, wobei das Wachstum ein Sättigungsverhalten zeigt. Die Anzahl der positiv geladenen Partikel steigt linear um den Faktor 30. Das Partikelwachstum erfolgt in der Funkenstrecke aufgrund von

Koagulation des aus der Elektrodenspitze verdampften Materials. Mit steigender Frequenz wird mehr Material in die Funkenstrecke eingebracht und führt zu einem Wachstum der Partikel. Daraus folgt, dass ab einer Grenzfrequenz kein weiteres Wachstum zu verzeichnen ist, sondern nur noch eine Erhöhung der Partikelanzahl beobachtet wird.

- Bei einer Steigerung der Funkenfrequenz von 100 auf 2000 Hz verringerte sich der Durchmesser der Partikel aus der Glaskohlenstoffelektrode linear um 7 %. Die Anzahl der positiv geladenen Partikel weist ein sattelförmigen Verlauf mit einem Maximum bei 1100 Hz auf. Dieses Maximum ist um den Faktor 10 höher, als jeweils die Partikelanzahl pro Sekunde bei 100 Hz bzw. bei 2000 Hz. Eine Erhöhung der Funkenfrequenz hat auch hier einen Mehreintrag von Material in die Funkenstrecke zur Folge. Dabei wird pro Funken weniger Material verdampft, und die Anzahl der Partikel reicht für ein Wachstum aufgrund von Koagulation nicht mehr aus. Im Vergleich mit den Ergebnissen der Nickelelekroden-Experimenten ist die Anzahl der Partikel um 2 Größenordnungen kleiner. Durch weitere Steigerung der Funkenfrequenz wird die Zeit der Funkenentladung und damit die Zeit zum Verdampfen des Elektrodenmaterials geringer. Dies führt zu einer Abnahme der Partikelanzahl für Frequenzen oberhalb von 1000 Hz.

- Für die Silberpartikel wurde der Einfluss der Zündspulenspannung gemessen. Bei einer Erhöhung der Spannung von 20 V auf 32 V konnte eine Wachstum von 10 % nachgewiesen werden. Gleichzeitig ist die Anzahl der Partikel pro Sekunde linear um den Faktor 7 gestiegen. Hier wird über die erhöhte Funkenenergie mehr Elektrodenmaterial in die Funkenstrecke eingebracht.

- Ein Einfluss der Funkenfrequenz auf die Standardabweichung der Partikel war bei den Experimenten mit den Silber- und den Glaskohlenstoffelektroden kaum erkennbar. Die Standardabweichung für die mit der Nickelektrode erzeugten Partikel zeigt einen nach oben offenen parabelförmigen Verlauf. Das Minimum lag bei 500 Hz und war damit um 12 % kleiner als die Standardabweichung bei 20 Hz bzw. 1000 Hz. Dies lässt auf einen besonders gleichförmigen Abbrand der Zündkerze im Lichtbogen unter diesen Versuchsbedingungen schließen.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Mikrowellenreaktor sowie der Funkengenerator geeignet sind, Partikel mit einem Durchmesser bis zu 10 nm zu erzeugen und mit dem PMS zu charakterisieren. Im Fall der Mikrowellen-Plasmasynthese werden Partikeldurchmesser, Partikelanzahl und Standardabweichung von den Einflußgrößen Druck, Gasvolumenstrom und -zusammensetzung sowie der Abstimmung des Resonators bedingt. Die Partikelerzeugung im gepulsten Lichtbogen des Funkengenerators wird von der Pulzfrequenz und der Funkenenergie beeinflusst.

4 Untersuchungen zur Aufladung elektrisch neutraler Partikel

Die Aufladung elektrisch neutraler Partikel durch Zugabe von Ionen in Niederdruckflammen wurde von Lindackers et al /18/ bereits untersucht. Hierbei wurde durch Zugabe eines Kohlenwasserstoffes zu dem Brenngas einer H_2 / O_2 /Ar Niederdruckflamme bei Dotierung mit Silan (SiH_4) eine Erhöhung des Anteils geladener SiO_2-Partikel erreicht. Dieses Verfahren ist jedoch nicht für jeden Partikelbildungsprozess geeignet. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit Experimente zur Aufladung elektrisch neutraler Partikel mit Hilfe einer Elektronenkanone (siehe Abschnitt 2.3.5) durchgeführt.

4.1 Aufladung von Rußpartikeln

Die durch die Elektronenkanone bedingte Elektronenstoß-Ionisation lädt die Partikel im Molekularstrahl des PMS auf. Die Auswertung dieser Experimente setzt definierte Größenverteilungen von Partikeln voraus. Aus diesem Grund wurden Rußpartikel in verschiedenen Acetylen / Sauerstoffflammen im Niederdruckflammenreaktor erzeugt, da deren Charakterisierung in Verbindung mit dem PMS sehr gut bekannt ist /8, 13, 14/. Die Partikelgrößen sowie die Anzahl der Partikel pro Sekunde wurden gemessen. Zuerst wurde die Größenverteilung der natürlich geladenen Partikel bestimmt. Anschließend wurde bei sonst gleichen Versuchsbedingungen eine weitere Messung mit Elektronenstoß-Ionisation durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen für verschiedene Strömungskoordinaten wurden gegeneinander aufgetragen.

In Abbildung 4.1 ist auf der linken Ordinate der Durchmesser von negativ geladenen Partikeln und auf der rechte Ordinate die Partikelanzahl pro Sekunde in Abhängigkeit von der Strömungskoordinate x dargestellt. Das eingestellte C/O-Verhältnis beträgt 0.9. Die offenen Symbolen repräsentieren die Messungen ohne Aufladung, die geschlossenen Symbole die Messungen mit Elektronenstoß-Ionisation. Partikel mit Durchmessern zwischen $\overline{d_p}$ = 4.3 nm und $\overline{d_p}$ = 5.8 nm wurden hergestellt. Der maximale Signalgewinn beträgt 2.4 bei x = 30 mm und verschwindet nahezu bei x = 50 mm.

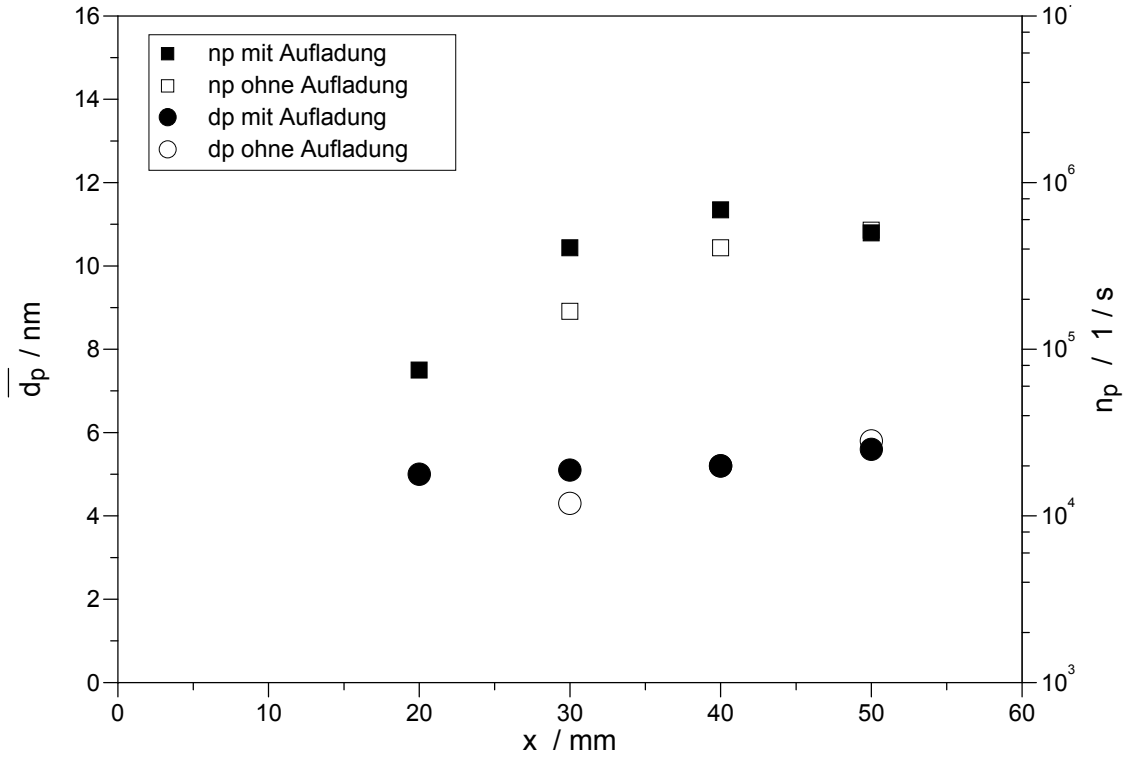


Abbildung 4.1: Aufladung von negativ geladenen Rußpartikeln durch Elektronenstoß-Ionisation in Abhängigkeit von der Strömungskoordinate x. C/O = 0.9

Die entsprechenden Ergebnisse für positiv geladene Partikel zeigt Abbildung 4.2. Hier beträgt der maximale Signalgewinn 33 bei x = 30 mm und reduziert sich auf das 3.4-fache bei x = 50 mm. Er liegt damit durchgehend über dem der negativ geladenen Partikel. Die gemessenen Durchmesser liegen zwischen $\overline{d_p}$ = 3.3 nm und $\overline{d_p}$ = 5.3 nm.

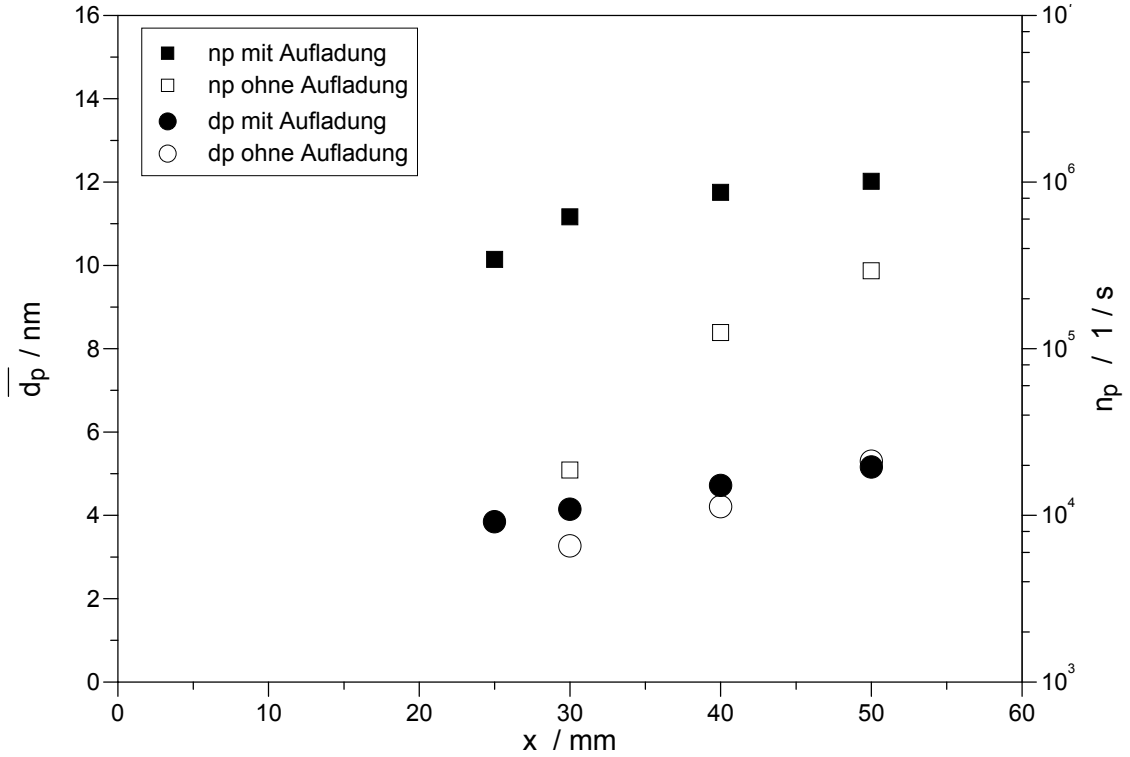


Abbildung 4.2: Aufladung von positiv geladenen Rußpartikeln durch Elektronenstoß-Ionisation in Abhängigkeit von der Strömungskoordinate x. C/O = 0.9

In Abbildung 4.3 sind der Durchmesser und die Partikelanzahl pro Sekunde in Abhängigkeit von der Strömungskoordinate x für positiv geladene Partikel dargestellt. In diesem Fall wurde das C/O-Verhältnis auf 0.95 erhöht. Die Durchmesser liegen zwischen $\overline{d_p} = 4.0$ nm und $\overline{d_p} = 5.5$ nm. Der Signalgewinn variiert zwischen maximal 165 und 2.

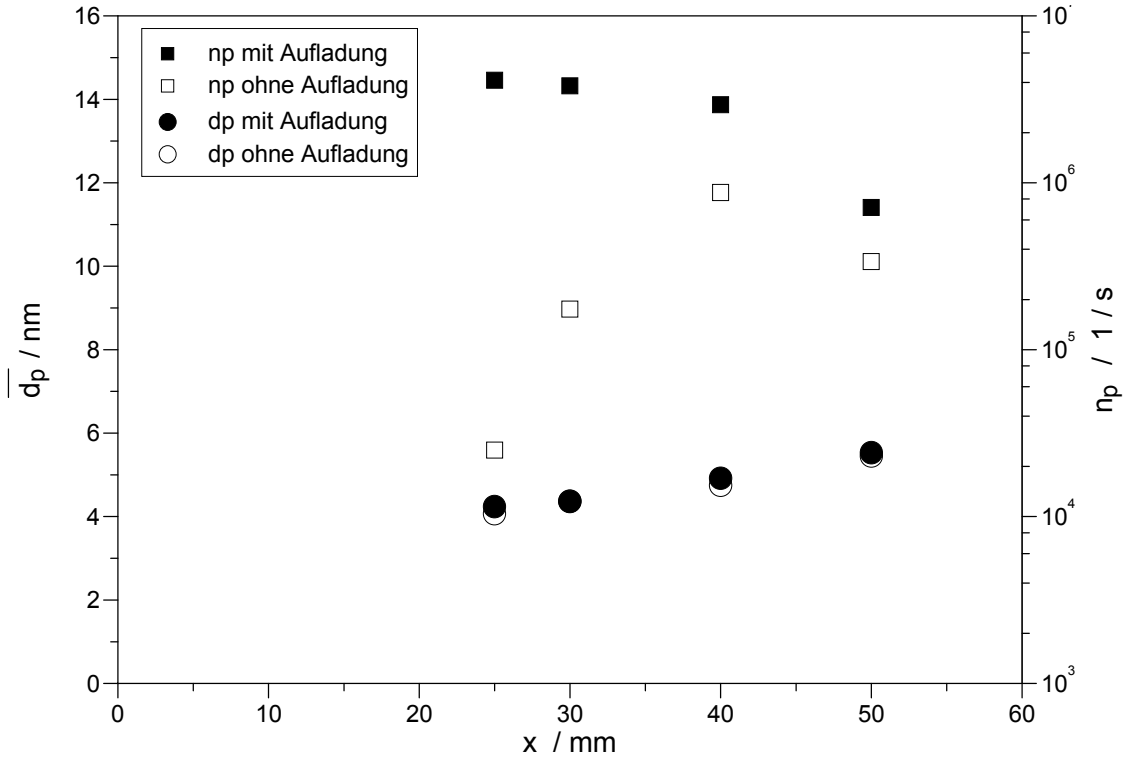


Abbildung 4.3: Aufladung von positiv geladenen Rußpartikeln durch Elektronenstoß-Ionisation in Abhängigkeit von der Strömungskoordinate x. C/O = 0.95

Bei einer weiteren Steigerung des C/O-Verhältnisses auf 1.0 (siehe Abbildung 4.4) wurden Durchmesser im Bereich von $\overline{d_p} = 3.4$ nm und $\overline{d_p} = 6.2$ nm gemessen. Der maximal Signalgewinn ist mit dem 6-fachen bei x = 25 mm wieder kleiner, als bei den Messungen mit einem C/O-Verhältnis von 0.95.

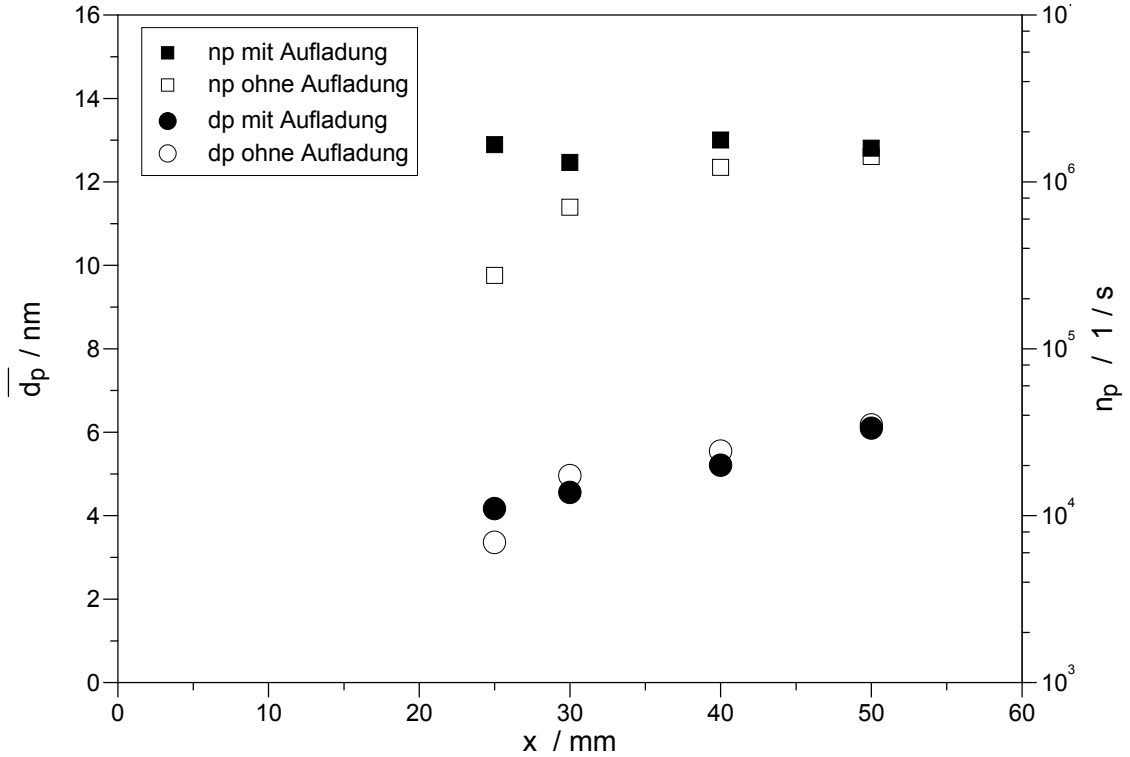


Abbildung 4.4: Aufladung von positiv geladenen Rußpartikeln durch Elektronenstoß-Ionisation in Abhängigkeit von der Strömungskoordinate x. C/O = 1.0

Die Aufladung durch Elektronenstoß-Ionisation hat keinen Einfluss auf die Verteilungsfunktion der Partikel, da sich bei allen Messungen die ermittelten Durchmesser von denen der normalen Messung im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unterscheiden. Dagegen nimmt die gemessene Partikelanzahl pro Sekunde bei Einsatz der Aufladungsvorrichtung zu. In den Abbildungen 4.1 und 4.2, also bei einem C/O-Verhältnis von 0.9, reicht bei einer Strömungskoordinate von x = 20 bzw. x = 25 mm die Anzahl natürlich geladener Partikel nicht aus, um mit dem PMS nachgewiesen zu werden. Erst durch den Einsatz der Aufladevorrichtung wird eine Größenmessung mit dem PMS ermöglicht.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Abbildungen 4.1 bis 4.4 ist in Abbildung 4.5 zu sehen. Hier ist das Verhältnis der Partikelanzahl mit und ohne Aufladung in Abhängigkeit

des Partikeldurchmessers dargestellt. Als Referenzdurchmesser wurde der Mittelwert der Messungen mit und ohne Aufladungsvorrichtung benutzt. Zur besseren Übersicht sind zusätzlich Ausgleichskurven eingezeichnet. Diese weisen einen mit größer werdendem Durchmesser stetig aperiodisch fallenden Verlauf auf. Dabei steigt die Aufladungseffizienz mit kleinerem C/O-Verhältnis und bei kleineren Partikeln. Dieser Effekt ist bei positiv geladenen Partikeln wesentlich größer als bei negativ geladenen Partikeln, bei denen lediglich bei einem C/O - Verhältnis von 0.9 eine zusätzliche Aufladung nachzuweisen war. Das maximale Verhältnis der Partikelanzahl mit und ohne Aufladung beträgt 165 und wird bei einem C/O- Verhältnis von 0.95 und einem Partikeldurchmesser von 4.0 nm für positiv aufgeladene Partikel erreicht.

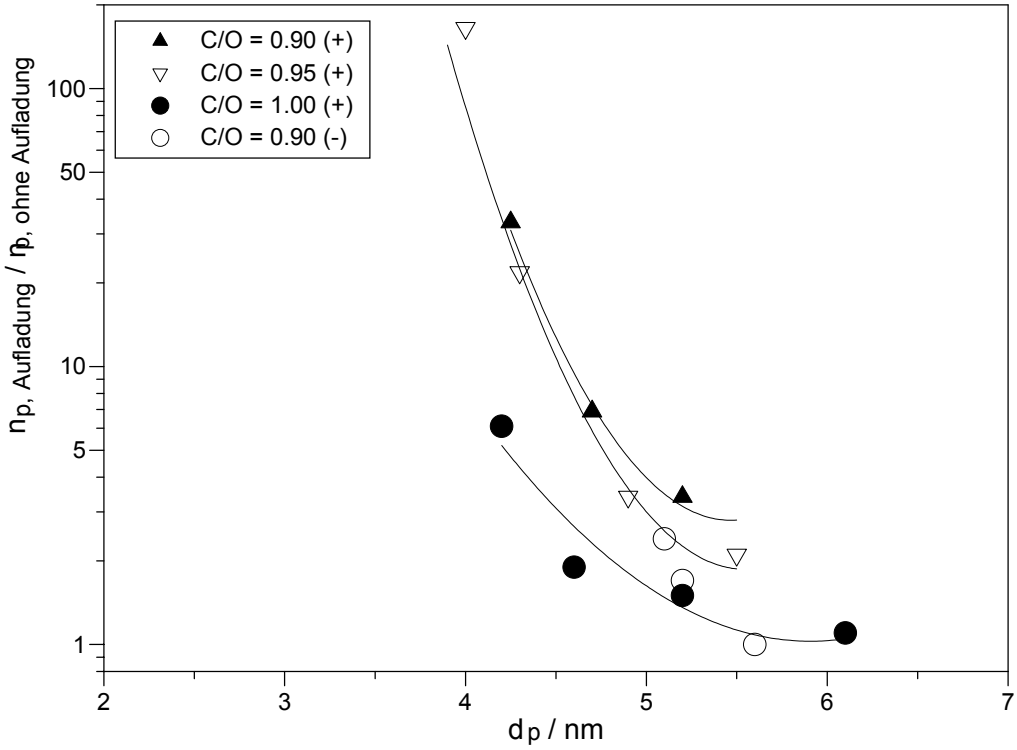


Abbildung 4.5: Verhältnis der Anzahl geladener Partikel mit Aufladung zu der Anzahl ohne Aufladung von Rußpartikeln als Funktion des Partikeldurchmessers.

4.2 Aufladung von Zinnoxidpartikeln

Zinnoxidpartikel werden aufgrund ihrer Halbleitereigenschaften in Flammen derart gering geladen, dass eine Messung ihrer Größe mit dem PMS kaum möglich ist. Untersuchungen

wurden nur an gesammelten Pulvermaterial ex-situ durchgeführt /10, 17/. Trotzdem gelang es unter bestimmten Versuchsbedingungen durch Elektronenbeschuss die Anzahl geladener Partikel derart zu erhöhen, dass ein Nachweis mit dem PMS möglich war. Ein Beispiel ist in Abbildung 4.6 zu sehen. Hier ist die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (WDF) des Partikeldurchmessers von positiv geladenen Zinnoxidpartikeln aus dem Niederdruckflammenreaktor dargestellt. Die Messung wurde bei der Strömungskoordinate x = 30 mm und einem Reaktionskammerdruck von $p_{Reaktion}$ = 30 mbar vorgenommen. Die Partikel konnten nur bei Einsatz der Elektronenkanone mit einer Elektronenstrahlenergie von 130 eV nachgewiesen werden. Der mittlere Durchmesser der gemessenen Partikelfraktion beträgt $\overline{d_p}$ = 5.3 nm. Die Größenordnung der Partikel stimmt mit denen überein, die durch die TEM-Aufnahmen von Lindackers /10/ ermittelt wurden.

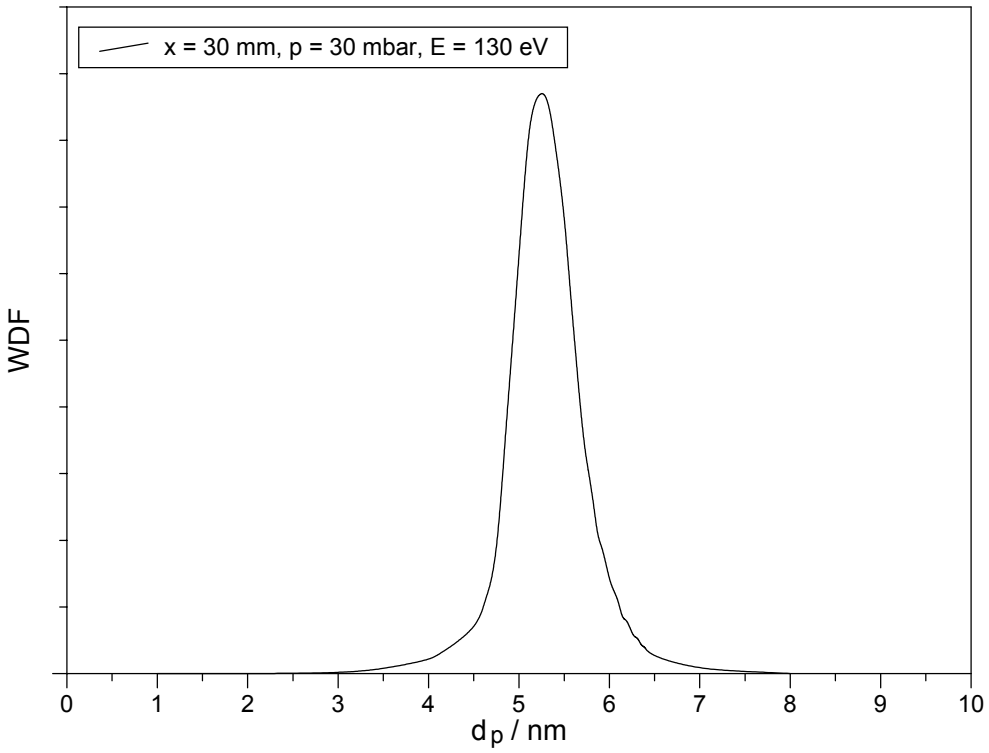


Abbildung 4.6: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion von positiv geladenen Zinnoxidpartikeln nach Aufladung durch Elektronenstoß-Ionisation.

4.3 Zusammenfassung und Interpretation

Mit der Aufladevorrichtung, bestehend aus einer Elektronenkanone, wurden Experimente zur Aufladung von Ruß- und Zinnoxidpartikeln durchgeführt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Sowohl Ruß- als auch Zinnoxidpartikel, die im Niederdruckbrenner erzeugt wurden, konnten durch Elektronenstoß-Ionisation aufgeladen werden.

- Aufgrund der Halbleitereigenschaften konnte die Aufladung der Zinnoxidpartikeln nur unter bestimmten Versuchsbedingungen nachgewiesen werden.

- Für negativ geladene Rußpartikel, die in einer Acetylen / Sauerstoffflammen mit einem C/O-Verhältnis von 0.9 erzeugt worden, konnte nur ein geringer Aufladungseffekt der Partikel ab einer Strömungskoordinate $x \geq 20$ mm nachgewiesen werden.

- Für negativ geladene Rußpartikel bei einem C/O-Verhältnis von 0.9 und einer Strömungskoordinate von $x = 20$ mm reichte die Anzahl geladener Partikel ohne zusätzliche Aufladung nicht aus, um eine Größenbestimmung mit dem PMS durchführen zu können. Erst der Einsatz der Elektronenkanone erhöhte die Anzahl negativ geladener Partikel derart, dass ein Nachweis mit dem PMS möglich wurde.

- Für positiv geladene Partikel wurden Untersuchungen mit C/O-Verhältnissen von 0.9, 0.95 und 1.0 durchgeführt. Tendenziell nimmt der Aufladungseffekt mit größeren Partikeln und mit höherem C/O-Verhältnis ab. Bei einer Strömungskoordinate von $x = 25$ mm und einem C/O-Verhältnissen von 0.95 war das Verhältnis des Ladungsstroms mit und ohne Elektronenstroß-Ionisation 165. Dieser Effekt verschwand bei einer Strömungskoordinate von $x = 50$ mm nahezu vollständig.

- Auch für positiv geladene Partikel konnten bei einem C/O-Verhältnis von 0.9 und einer Strömungskoordinate von $x = 25$ mm nur mit der Aufladungsvorrichtung Partikel mit dem PMS nachgewiesen werden.

Insgesamt erwies sich die zusätzliche Aufladung der Partikel in der Analysekammer des PMS durch Elektronenstoß-Ionisation als problematisch. Dabei spielt vor allem die sehr kurze

Verweildauer der Partikel in der Ladungszone eine wesentliche Rolle. Bei Geschwindigkeiten von 750 bis 1000 m/s beträgt die Verweildauer der Partikel in der Aufladungszone maximal 7 µs. Der Effekt der Aufladung ist um so größer, je niedriger der Anteil natürlich geladener Partikel ist. Dies bedeutet, dass gerade in den Fällen neutraler oder schwach geladener Aerosole Partikel dem PMS messtechnisch zugänglich gemacht werden können. Das Verfahren kann durch folgende Maßnahmen optimiert werden:

- Eine Absenkung des Drucks in der Analysekammer um ein bis zwei Größenordnungen, um die Streuungsverluste des Elektronenstrahls am Hintergrundgas zu minimieren.

- Eine Erhöhung der Verweildauer der Partikel in der Aufladungszone. Dies kann durch den Einsatz einer weiteren Elektronenkanone oder eine Vergrößerung des Elektronenstrahldurchmesser bei entsprechenden Vergrößerung des Emissionsstroms erreicht werden.

5 Untersuchungen zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit

Zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit des PMS dient die in Abschnitt 2.3.4 beschriebene SEV-Detektor - Einheit, die aus einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) mit vorgeschalteter Nachbeschleunigungs- bzw. Konversionsdynode besteht. Die daran angelegte Hochspannung sorgt für eine ausreichende Beschleunigung der geladenen Partikel, sodass bei Aufprall auf die Konversionsdynode Sekundärladungsträger ausgelöst werden, die in den weiteren Stufen des SEVs zu einer Elektronenlawine anwachsen. So entsteht für jedes an der ersten Dynode detektierte Ion bzw. Molekül ein Strompuls.

In allen nachfolgend diskutierten Experimenten wurden Rußpartikel aus der Niederdruckflammensynthese als Referenzaerosol herangezogen.

5.1 Betriebsparameter der SEV-Detektor - Einheit

Zwei wichtige Betriebsparamter der SEV-Detektor - Einheit sind die Kathodenspannung (Betriebsspannung des SEVs) sowie die an der externen Konversionsdynode anliegende Spannung. Um deren Einfluss zu untersuchen, wurden positiv und negativ geladene Rußpartikel erzeugt und charakterisiert.

Abbildung 5.1 zeigt zwei typische Messsignale der kinetischen Energie für positiv geladene Rußpartikel. Die Betriebsspannung betrug für die in der Abbildung oben dargestellte Messung U_{SEV} = -2.0 kV und für die unten dargestellte Messung U_{SEV} = -3.0 kV. Das Strommaximum liegt unverändert bei U_A = 17,0 V. Durch die Erhöhung der Betriebsspannung wird dagegen das Signal um den Faktor 50 verstärkt. Diese Messungen wurden für geladene Partikel beider Polaritäten durchgeführt und jeweils der mittlere Durchmesser und die Verstärkung bestimmt.

Eine Zusammenfassung dieser Messergebnisse ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Hier ist der mittlere Durchmesser (linke Ordinate, offene Symbole) und der Verstärkungseffekt n_{SE} / n_{SE0} (rechte Ordinate, geschlossene Symbole) in Abhängigkeit von der Betriebsspannung des SEVs im Bereich von –1.8 kV bis –3.2 kV abgebildet.

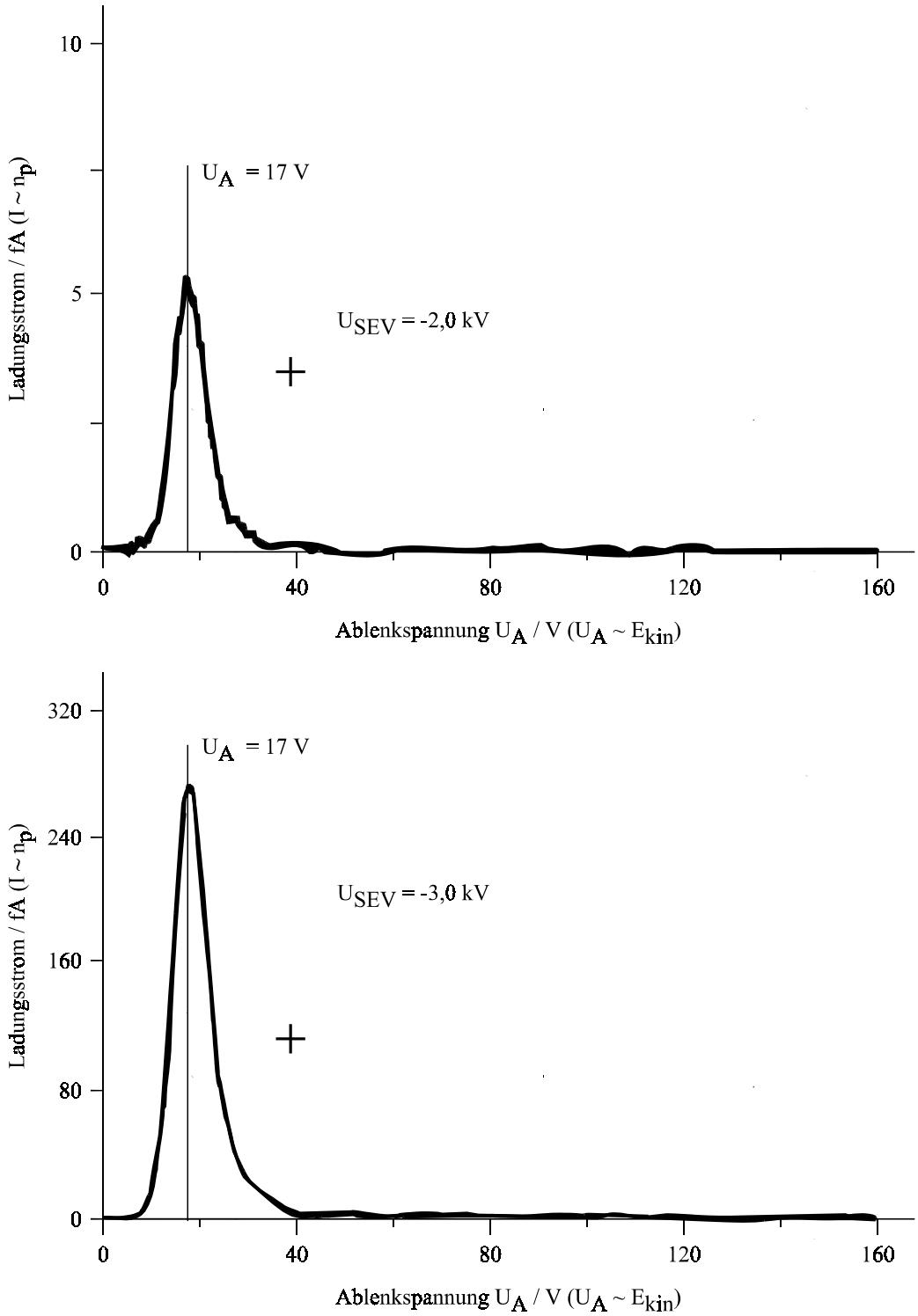


Abbildung 5.1: typische Messsignale der kinetischen Energie bei Einsatz der SEV-Detektor - Einheit. Oben: Messung mit einer Betriebsspannung von -2.0 kV. Unten: Messung mit einer Betriebsspannung von -3.0 kV.

Dabei ist n_{SE0} die Anzahl Elektronen pro Sekunde, d.h. der elektrische Strom, der bei der niedrigsten Betriebsspannung von U_{SEV} = -1.8 kV gemessen wurde, n_{SE} ist der entsprechende Wert bei anderen Spannungen. Die Beschleunigungsspannung der externen Konversionsdynode der SEV-Detektor - Einheit betrug $|U_{Beschl.}|$ = 15 kV. Es wird deutlich, dass der mittlere gemessene Durchmesser nicht von der Betriebsspannung beeinflusst wird. Die negativ geladenen Partikel (offene Quadrate) besitzen einen Durchmesser von $\overline{d_p}$ = 3.9 nm und die positiv geladenen (offene Kreise) von $\overline{d_p}$ = 4.6 nm.

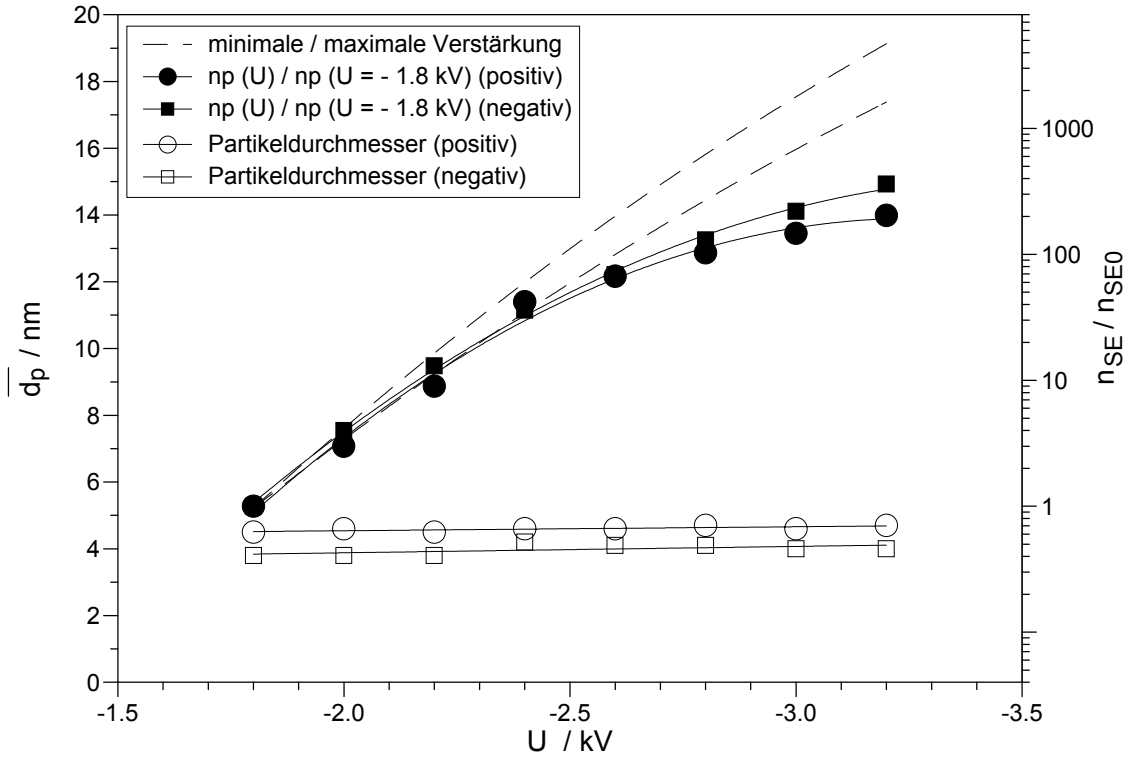


Abbildung 5.2: Abhängigkeit des Durchmessers und der Verstärkung von der Betriebsspannung. Brennbedingungen: p_B = 30 mbar; x = 50 mm, C/O = 0.9. SEV-Detektor: Beschleunigungsspannung $|U_{Beschl.}|$ = 15kV.

Die Verstärkung wächst bei einer Betriebsspannung von U_{SEV} = -3.4 kV bei den negativ geladenen Partikeln bis auf das 360-fache, bei den positiv geladenen bis auf das 200-fache an. In Abbildung 5.2 sind zusätzlich die minimale sowie maximale Verstärkung laut Herstellerangaben als gestrichelte Linien dargestellt. Bis -2.4 kV liegen die im Experiment ermittelten Verstärkungen im Bereich der Herstellerangaben /54/. Da aber mit zunehmender Betriebsspannung die Verstärkung sowohl experimentell als auch laut Herstellerangaben nicht

mehr einem diskreten Wert entspricht sondern in einem immer größer werdenden Bereich liegt, wurde die SEV-Detekor - Einheit nur mit einer Spannung bis U_{SEV} = -2.4 kV betrieben. Es ergaben sich dabei folgende Verstärkungen:

- V (U_{SEV} = -2.0kV) = $2 \cdot 10^4$
- V (U_{SEV} = -2.2kV) = $1 \cdot 10^6$
- V (U_{SEV} = -2.4kV) = $2 \cdot 10^6$

In Abbildung 5.3 sind für diese Experimente die entsprechenden Standardabweichungen des Partikeldurchmessers in Abhängigkeit der SEV-Betriebsspannung dargestellt. Für die negativ geladenen Partikel (offene Quadrate) besitzt die Standardabweichung im Mittel einen Wert von $\sigma_g = 1.19$, für die positiv geladenen Partikel beträgt die Standardabweichung $\sigma_g = 1.11$. Es zeigt sich, dass die gemessenen Standardabweichungen, wie auch die Durchmesser, nicht von der Betriebsspannung abhängig sind.

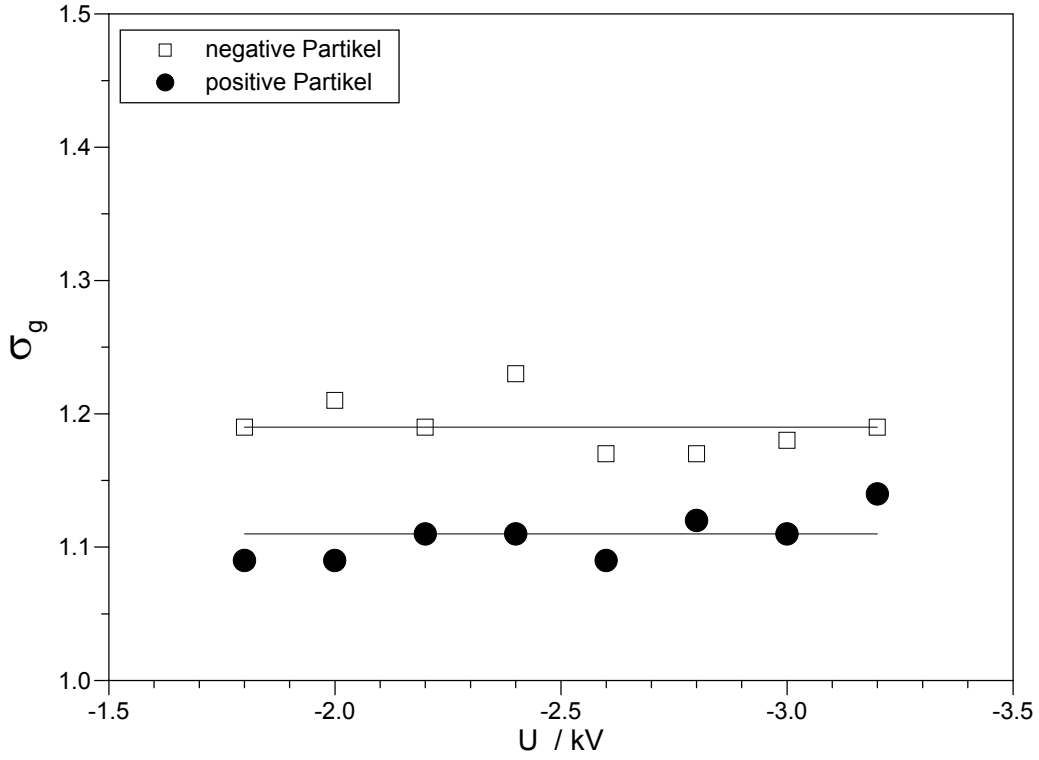


Abbildung 5.3: Standardabweichung in Abhängigkeit von der Betriebsspannung

In Abbildung 5.4 sind die gemessenen mittleren Partikeldurchmesser (linken Ordinate, offene Symbole) und der Verstärkungseffekt (rechte Ordinate, geschlossene Symbole) in Abhängigkeit vom Betrag der Beschleunigungsspannung bis $|U_{Beschl.}| = 20$ kV dargestellt.

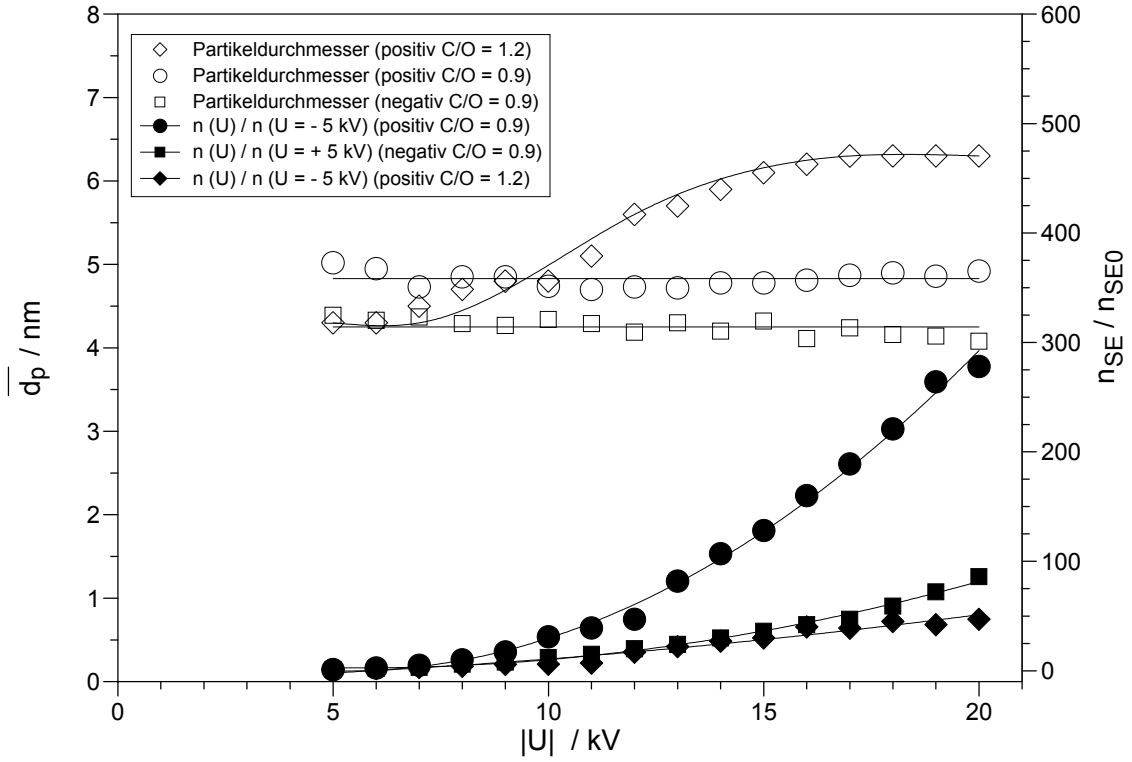


Abbildung 5.4: Abhängigkeit des Durchmessers und der Verstärkung von der Beschleunigungsspannung

Die untere Nachweisgrenze ist für $|U_{Beschl.}| < 5$ kV ermittelt worden. Auf der Abszisse ist der Betrag der Beschleunigungsspannung angegeben, da die externe Konversionsdynode entsprechend der Ladung der zu messenden Partikel eine entgegengesetzte elektrische Polarität besitzen muss. Der Verstärkungseffekt wird erneut durch das Verhältnis n_{SE} / n_{SE0} ausgedrückt. Dabei entspricht n_{SE0} der Anzahl Elektronen pro Sekunde und damit dem Ladungsstrom, der bei der niedrigsten Beschleunigungsspannung von $|U_{Beschl.}| = 5$ kV gemessen wird. Der Strom bei einer beliebigen anderen Beschleunigungsspannung ist n_{SE}. Es sind Messungen für negativ und positiv geladene Partikel bei einem C/O Verhältnis der Flamme von 0.9 dargestellt. Um auch große und damit schwerere Partikel zu untersuchen, wurden positiv geladene Partikel in einer fetten Flamme mit einem C/O Verhältnis von 1.2 erzeugt. Die sonstigen Flammenbedingungen des Niederdruckflammenreaktors waren mit

$p_B = 30$ mbar und $x = 50$ mm konstant. Die Betriebsspannung der SEV-Detektor - Einheit betrug $U_{SEV} = -2.4$ kV.

Bei einer Flamme mit einem C/O - Verhältnis von 0.9 sind die mit der SEV-Detektor - Einheit ermittelten Größen der negativ geladenen Partikeln mit $\overline{d_p} = 4.3$ nm sowie die der positiv geladenen Partikel mit $\overline{d_p} = 4.8$ nm unabhängig von der Beschleunigungsspannung der Konversionsdynode. Die Verstärkung nimmt mit zunehmender Beschleunigungsspannung zu und ist für die negativ geladenen Partikel bei $|U_{Beschl.}| = 20$ kV fast 90-mal größer als bei $|U_{Beschl.}| = 5$ kV. Bei den positiv geladenen Partikeln ist die Verstärkung um den Faktor 280 größer.

Die Konversion der kleineren Fraktionen der Partikelverteilung, der in der Flamme mit einem C/O Verhältnis von 1.2 erzeugten Partikel, ist deutlich effizienter als die der Größeren. Deswegen ist der mit der SEV-Detektor - Einheit gemessene mittlere Durchmesser kleiner als der tatsächliche mittlere Durchmesser. Von $\overline{d_p} = 4.3$ nm bei $|U_{Beschl.}| = 5$ kV wird der Werte des mittleren Durchmessers mit zunehmender Beschleunigungsspannung größer (offene Rauten in Abbildung 5.4). Bei $|U_{Beschl.}| = 17$ kV erreicht er schließlich einen konstanten Wert von $\overline{d_p} = 6.3$ nm. Der Verstärkungseffekt (geschlossene Rauten in Abbildung 5.4) ist für diese Partikel am geringsten. Gegenüber $|U_{Beschl.}| = 5$ kV ist die Verstärkung bei $|U_{Beschl.}| = 20$ kV um den Faktor 50 größer.

Für diese Experimente sind die entsprechenden Standardabweichungen in Abhängigkeit vom Betrag der Beschleunigungsspannung der externen Konversionsdynode in Abbildung 5.5 dargestellt. Ab einer Beschleunigungsspannung von $|U_{Beschl.}| = 10$ kV sind die Standardabweichungen konstant. Für die positiv geladenen Partikel bei C/O = 0.9 beträgt sie $\sigma_g = 1.11$, für die negativ geladenen Partikel ist $\sigma_g = 1.16$. Bei den positiv geladenen Partikel bei C/O = 1.2 beträgt die Standardabweichung $\sigma_g = 1.15$.

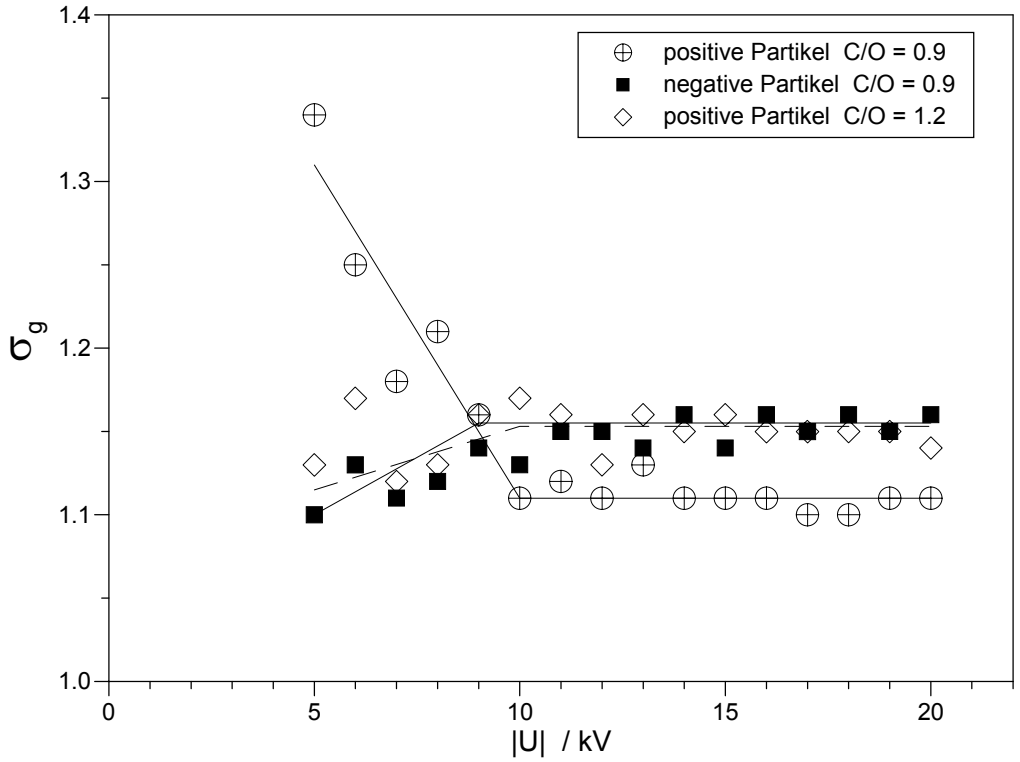


Abbildung 5.5: Standardabweichung in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung

5.2 Vergleich SEV und Faraday-Cup – Messungen am Flammenreaktor

Neben den bisher untersuchten Betriebsparametern der SEV-Detektor - Einheit ist es notwendig zu überprüfen, ob die Messergebnisse mit denen vergleichbar sind, die mit dem Faraday-Cup als Detektor gewonnen werden. Für eine repräsentative Reihe von Vergleichsexperimenten ist in Abbildung 5.6 der mittlere Durchmesser von negativ geladenen Rußpartikeln in Abhängigkeit von der Strömungskoordinate x dargestellt. Die weiteren Versuchsbedingungen sind in der Abbildungsunterschrift angegeben. Die gesamte Messreihe wurde je zwei Mal mit der SEV-Detektor - Einheit und mit dem Faraday-Cup wiederholt, um auch die Abweichungen von Messung zu Messung bei sonst gleichen Versuchbedingungen zu berücksichtigen. Ab einer Strömungskoordinate von x = 40 mm konnte noch eine weitere Partikelfraktion (gefüllte Symbole) nachgewiesen werden. Bei den Durchmessern wird deutlich, dass die Schwankungen der einzelnen Messungen mit dem SEV innerhalb der Streubreite der Faraday-Cup Messungen liegen. Dies gilt für beide Partikelfraktionen.

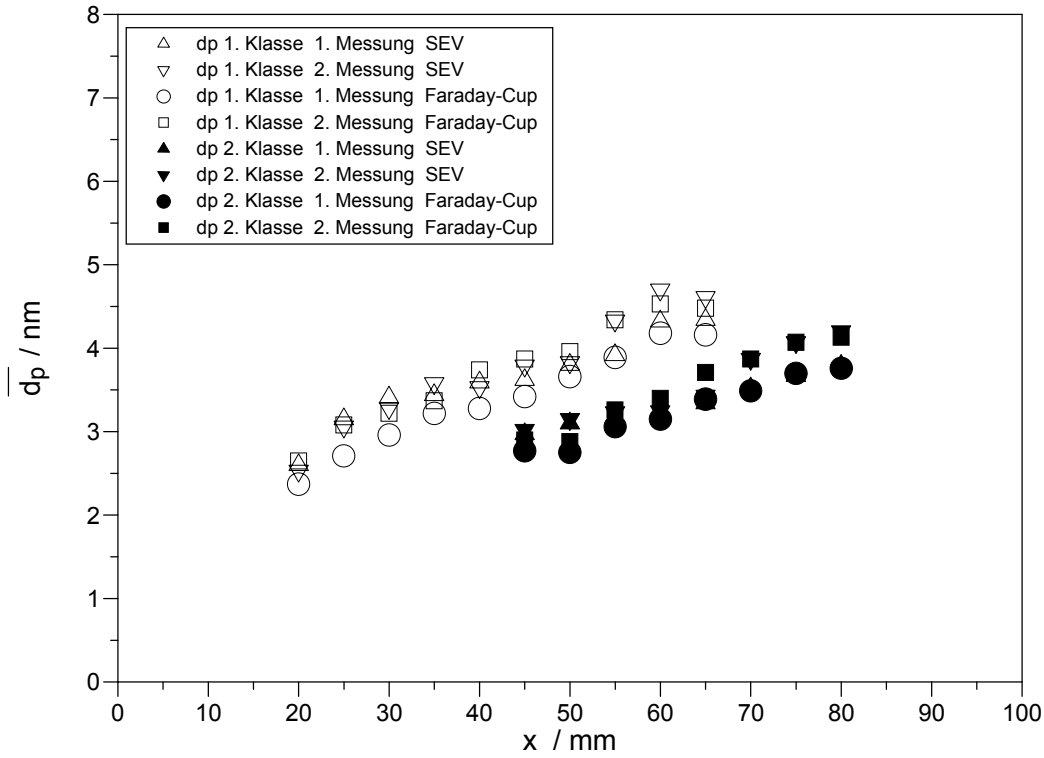


Abbildung 5.6: Vergleich zwischen Faraday-Cup und SEV-Detektor - Einheit.
Partikeldurchmesser in Abhängigkeit von der Strömungskoordinate x.
Brennbedingungen: p_B = 25 mbar; C/O = 0.9.
SEV-Detektor: Betriebsspannung U_{SEV} = -2.4 kV;
Beschleunigungsspannung $|U_{Beschl.}|$ = 17 kV.

In Abbildung 5.7 sind für die oben beschriebenen Experimente die Standardabweichungen in Abhängigkeit von der Strömungskoordinate dargestellt. Für x = 25 mm ergeben sich z. B. für die beiden Messungen mit der SEV-Detektor - Einheit Standardabweichungen von σ_{g1} = 1.10 und σ_{g2} = 1.14. Die Standardabweichungen der Faraday-Cup Messungen fallen mit σ_{g1} = 1.19 und σ_{g2} = 1.20 größer aus. Die mit der SEV-Detektor - Einheit bei x = 45 mm gemessenen Standardabweichungen der ersten Partikelklasse σ_{g1} = 1.12 und σ_{g2} = 1.15 liegen betragsmäßig dagegen innerhalb des Bereichs der Standardabweichungen der Faraday-Cup Messungen von σ_{g1} = 1.11 und σ_{g2} = 1.20. Insgesamt ergibt sich ein mittleres $\overline{\sigma}_g$ von 1.2 mit einer erwarteten Streuung von ± 0.1. Zusammenfassend zeigt sich, dass die Unterschiede in den Messwerten für eine konstante Strömungskoordinate innerhalb der einzelnen Messreihen und über alle Messreihen unabhängig von der Art des verwendeten Detektors sind.

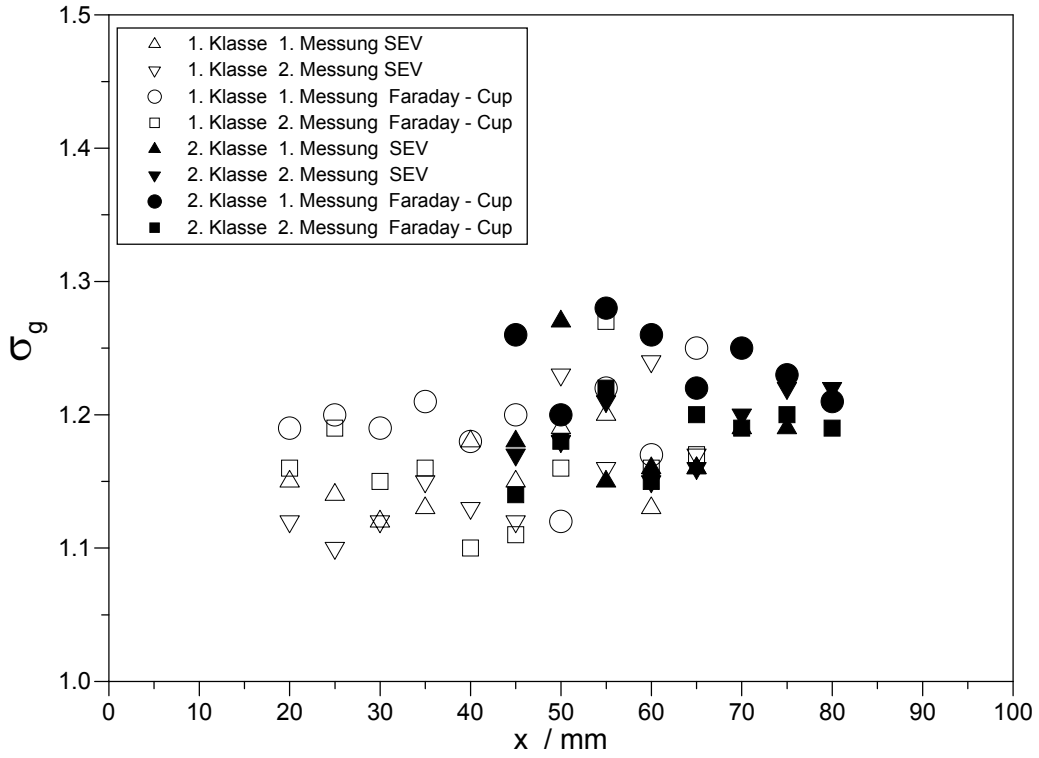


Abbildung 5.7: Vergleich zwischen Faraday-Cup und SEV-Detektor - Einheit.
Standardabweichung in Abhängigkeit von der Strömungskoordinate x.
Brennbedingungen: p_B = 25 mbar; C/O = 0.9.
SEV-Detektor: Betriebsspannung U_{SEV} = -2.4 kV;
Beschleunigungsspannung $|U_{Beschl.}|$ = 17 kV.

5.3 Steigerung der Nachweisempfindlichkeit

In einer weiteren Reihe von Experimenten wurde untersucht, welcher Signalgewinn mit Hilfe der SEV-Detektor - Einheit gegenüber dem Faraday-Cup erzielt werden kann. Die Durchmesser und die Partikelanzahl pro Sekunde von negativ (offene Symbole) und positiv (geschlossene Symbole) geladenen Rußpartikeln in Abhängigkeit von der Strömungskoordinate x sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

Ausschließlich im Fall der Messung mit dem Faraday-Cup entspricht n_P tatsächlich der Anzahl der geladenen Partikel pro Sekunde. Bei der SEV-Detektor - Einheit gibt diese Zahl die Anzahl der Ladungen an, die sich aufgrund der Verstärkung durch den SEV ergibt. Die

weiteren Versuchsbedingungen sind in der Abbildungsunterschrift angegeben. Jede einzelne Messung wurde zwei Mal durchgeführt. Dabei wurde abwechselnd die SEV-Detektor - Einheit und der Faraday-Cup zum Partikelnachweis verwendet.

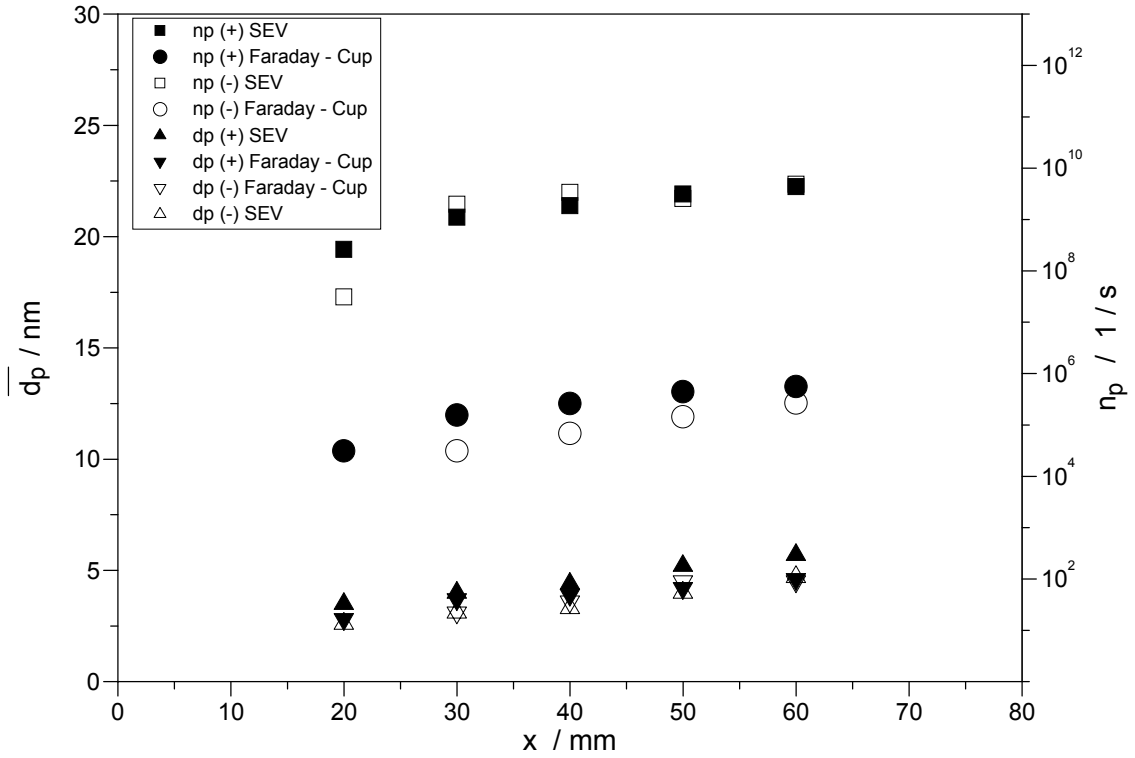


Abbildung 5.8: Vergleich der Messungen mit SEV-Detektor - Einheit und Faraday-Cup. Partikeldurchmesser (Dreieckssymbole) und gemessener Ladungsstrom (Kreise und Quadrate) in Abhängigkeit von der Strömungskoordinate x. Brennbedingungen: p_B = 30 mbar; C/O = 0.9.
SEV-Detektor: Betriebsspannung U_{SEV} = -2.4 kV;
Beschleunigungsspannung $|U_{Beschl.}|$ = 15 kV.

Bei der Strömungskoordinate x = 20 mm war nur mit der SEV-Detektor - Einheit die Messung negativ geladener Partikel möglich. Ansonsten zeigt sich, wie auch bei den vorherigen Experimenten, dass der gemessene mittlere Durchmesser (Dreiecke) nicht von der Art des Detektors abhängig ist. Im Vergleich zum Faraday-Cup ist die Partikelanzahl bzw. der Ladungsstrom bei der Messung mit der SEV-Detektor - Einheit zwischen 4 und 5 Größenordnungen höher. Zur Verdeutlichung sind diese Ergebnisse in Abbildung 5.9 noch einmal dargestellt.

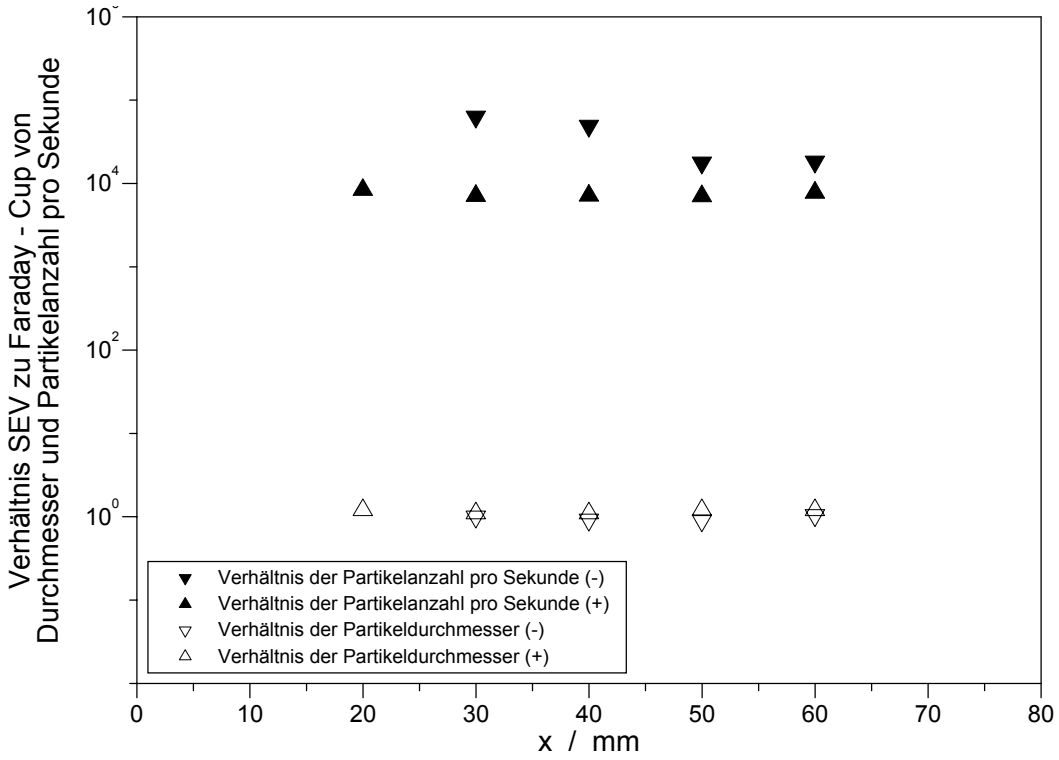


Abbildung 5.9: Verhältnis der Partikeldurchmesser und -anzahl von SEV-Detektor - Einheit zu Faraday-Cup in Abhängigkeit von der Strömungskoordinate x. Brennbedingungen: p_B = 30 mbar; C/O = 0.9.
SEV-Detektor: Betriebsspannung U_{SEV} = -2.4 kV;
Beschleunigungsspannung $|U_{Beschl.}|$ = 15 kV.

Es sind jeweils die Verhältnisse der Ladungsströme (geschlossene Symbole) und der Partikeldurchmesser (offene Symbole) der Messungen mit der SEV-Detektor - Einheit in Bezug auf die Messungen mit dem Faraday-Cup über der Strömungskoordinate aufgetragen. Das Durchmesserverhältnis streut um den Wert 1 und belegt damit, dass der gemessene Partikeldurchmesser nicht von der Art des Detektors abhängt. Bei allen Messungen liegt der Signalgewinn bei positiven Partikeln durchgehend bei 10^4, während bei den negativ geladenen Partikeln sogar Werte von bis zu 10^5 erreicht werden.

Der Abbildung 5.10 liegt dieselbe Versuchsreihe zugrunde wie der Abbildung 5.8. Hierbei wurden zusätzlich die Durchmesser einer weiteren dritten Partikelklasse eingezeichnet, die keinerlei Wachstum zeigt und eine Größe von $\overline{d_p}$ = 1.3 nm aufweist. Diese konnte nur mit der SEV-Detektor - Einheit nachgewiesen werden.

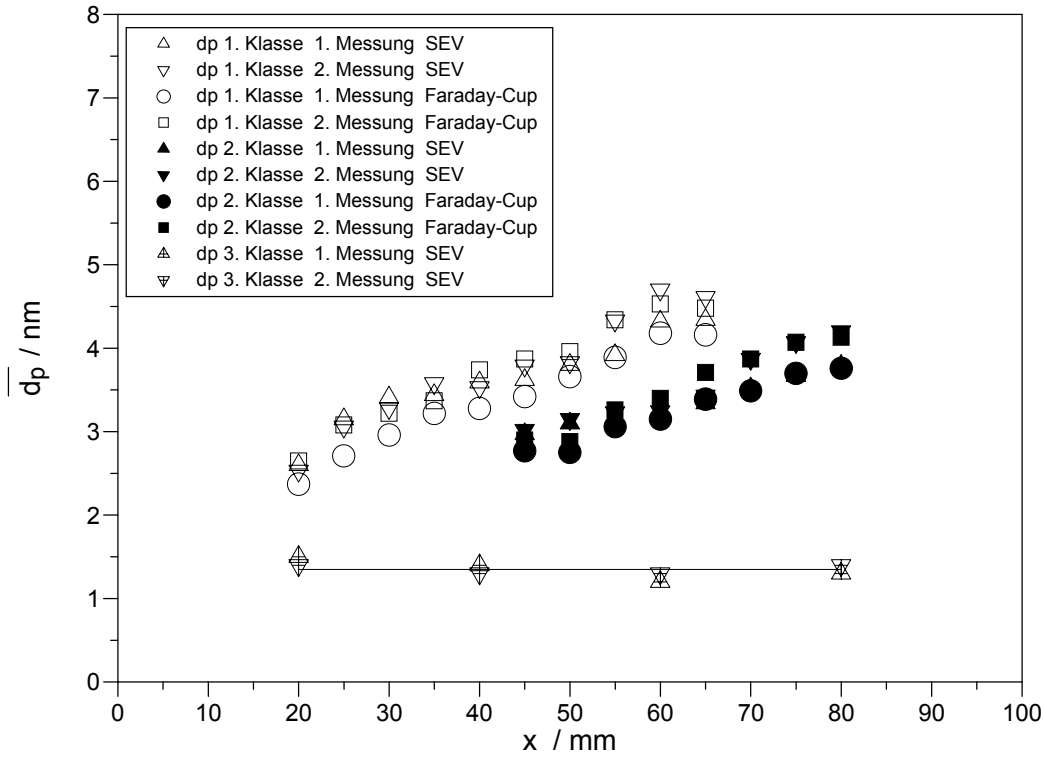


Abbildung 5.10: Vergleich der Messungen mit SEV-Detektor -Einheit und Faraday-Cup. Partikeldurchmesser in Abhängigkeit von der Strömungskoordinate x. Brennbedingungen: p_B = 30 mbar; C/O = 0.9.
SEV-Detektor: Betriebsspannung U_{SEV} = -2.4 kV;
Beschleunigungsspannung $|U_{Beschl.}|$ = 15 kV.

Eine weitere Messreihe in Abbildung 5.11 zeigt den Partikeldurchmesser von negativ geladenen Rußpartikeln in Abhängigkeit vom C/O Verhältnis der Flamme. Auch hier ist nur mit der SEV-Detektor - Einheit noch eine weitere Partikelklasse nachzuweisen, die einen konstanten Durchmessern von $\overline{d_p}$ = 3.5 nm hat. Bei C/O Verhältnissen zwischen 0.95 bis 1.20 werden mit beiden Detektoren dieselben Partikelgrößen gemessen. Unterhalb eines C/O Verhältnises von 0.95 ist der Nachweis der Partikel nur mit der SEV-Detektor - Einheit möglich. Für die Messpunkte, die sich bei der Messung mit dem Faraday-Cup bei C/O-Verhältnissen zwischen 0.95 und 1.20 ergeben haben, ist zusätzlich eine Ausgleichsgerade eingezeichnet. Die mit der SEV-Detektor - Einheit ermittelten Partikeldurchmesser unterhalb eines C/O-Verhältnissen von 0.95 stimmen mit den extrapolierten Werte dieser Ausgleichsgerade überein.

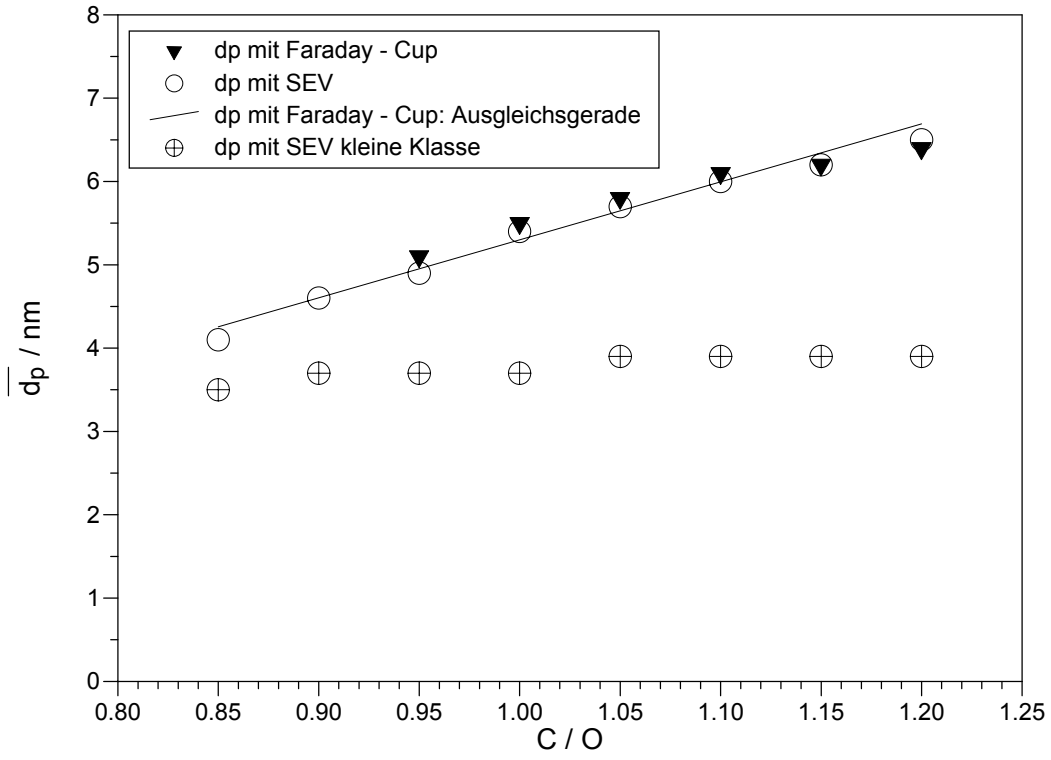


Abbildung 5.11: Vergleich der Messungen mit SEV-Detektor - Einheit und Faraday-Cup. Partikeldurchmesser in Abhängigkeit vom C/O Verhältnis. Brennbedingungen: p_B = 30 mbar; x = 30 mm
SEV-Detektor: Betriebsspannung U_{SEV} = -2.4 kV;
Beschleunigungsspannung $|U_{Beschl.}|$ = 15 kV.

Die SEV-Detektor - Einheit wurde ferner zur Bestimmung der Partikelgeschwindigkeit im Molekularstrahl benutzt. Diese Ergebnisse wurden ebenfalls den Messungen mit dem Faraday-Cup gegenübergestellt. Ein Beispiel ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Hier ist der gemessene Ladungsstrom in Abhängigkeit von der Taktfrequenz der Rückprallpotentiale zur Bestimmung der Geschwindigkeit aufgetragen. Die aus diesem Messsignal ermittelte Geschwindigkeit ist ebenfalls in der Abbildung angegeben.

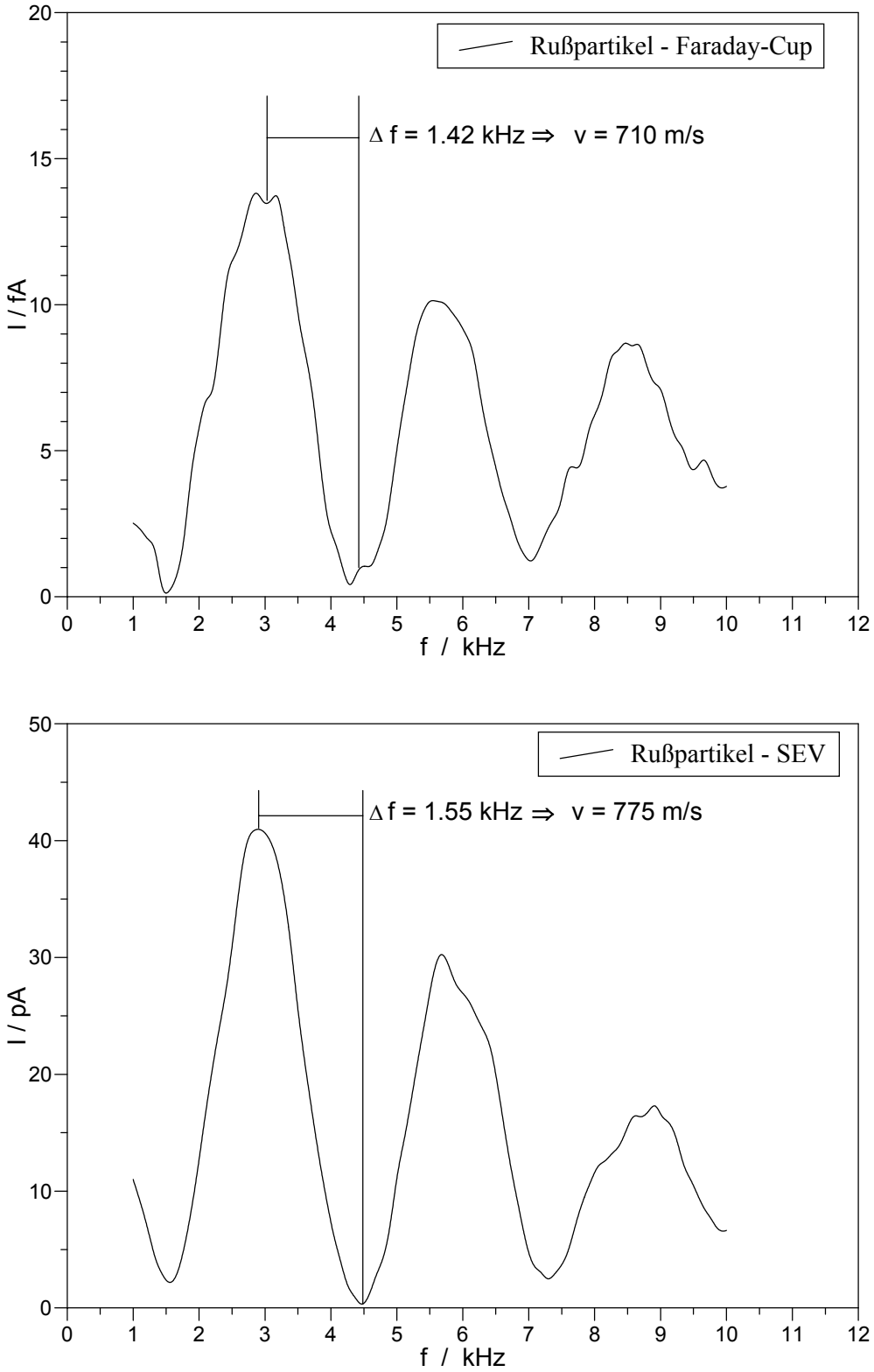


Abbildung 5.12: Vergleich der Geschwindigkeitsmessungen mit Faraday-Cup (oben) bzw. mit SEV-Detektor - Einheit (unten). Ladungsstrom in Abhängigkeit der Rückprallpotential-Taktfrequenz.

Der obere Teil von Abbildung 5.12 zeigt die Geschwindigkeitsmessung mit dem Faraday-Cup, der untere Teil die Geschwindigkeitsmessung mit der SEV-Detektor - Einheit bei sonst identischen Versuchsbedingungen. Die unterschiedlichen Geschwindigkeiten liegen im Bereich der normalen Schwankungen von Messung zu Messung und werden durch die entsprechend höhere kinetische Energie der Partikeln wieder kompensiert. Im Vergleich der beiden Messungen ergibt sich erwartungsgemäß mit dem Einsatz der SEV-Detektor - Einheit ein Signalgewinn um drei Größenordnungen. Dieser Versuch zeigt, dass es ebenso wie bei der Messung der kinetischen Energie möglich ist, mit der SEV-Detektor - Einheit Geschwindigkeiten zu messen, die aufgrund der geringen Signalstärke nicht mehr mit dem Faraday-Cup nachgewiesen werden können.

5.4 Zusammenfassung und Interpretation

Die Untersuchungen zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit des PMS ergaben unterschiedliche Einflüsse der verschiedenen Betriebsparameter. So hat die Betriebsspannung der SEV-Detektor - Einheit keinen Einfluss auf die gemessene Partikelgröße. Mit zunehmender Betriebsspannung wird die Verstärkung größer. Aus den Experimenten ergab sich ein optimaler Bereich für die Betriebsspannung von -2.0 kV bis -2.4 kV. Im Gegensatz dazu hat die Beschleunigungsspannung einen Einfluss auf die Messgröße. Bei zu niedriger Beschleunigungsspannung reicht die kinetische Energie für schwere Partikel nicht aus, um aus der Konversionsdynode Sekundärladungsträger in ausreichendem Maße zu lösen. Aus diesem Grund sind bei niedrigen Beschleunigungsspannungen die kleinen Partikelfraktionen überrepräsentiert und der ermittelte Partikeldurchmesser ist kleiner als der tatsächliche. Außerdem ist bei den niedrigen Beschleunigungsspannungen die Konversion gering und damit das Signal / Rauschverhältnis sehr klein, sodass sich eine Auswertung als schwierig erweist. In den Experimenten konnte gezeigt werden, dass bei einer Beschleunigungsspannung von $|U_{Beschl.}| = 15$ kV bzw. für sehr schwere Partikel von $|U_{Beschl.}| = 17$ kV der gemessene Partikeldurchmesser und die Standardabweichung konstante Werte annehmen. Durch eine weitere Steigerung der Beschleunigungsspannung wird dann, wie gewünscht, ausschließlich ein zusätzlicher Signalgewinn erzielt. Darüber hinaus werden durch die hohe Spannung aus dem Hintergrundgas in der Detektionskammer Ionen erzeugt und durch die Dynoden des offenen SEV verstärkt, was ein erhöhtes Rauschsignal zur Folge

hat. Aus diesem Grund wurde die externe Konversionsdynode mit Spannungen von maximal 17 kV betrieben.

Positiv geladene Partikel wurden mit einer negativen Konversiondynodenspannung beschleunigt. Gegenüber der Kathode des SEVs ergab sich damit eine positive Potentialdifferenz zwischen externer Konversionsdynode und der Kathode. Demzufolge wurden aus der externen Konversionsdynode negative Ionen und Elektronen als Sekundärladunsträger zur Kathode hin beschleunigt. Anlog wurden im Falle der Messung negativ geladener Partikel die positiv geladenen Sekundärladunsträger zum SEV beschleunigt. Da die Austrittswahrscheinlichkeit von Elektronen größer ist als von positiven Sekundärladungsträgern, ist für positiv geladene Partikel der Verstärkungseffekt, der durch die SEV-Detektor - Einheit erreicht wurde, größer als für negativ geladene Partikel.

Die Experimente haben folgende Sachverhalte in Bezug auf die Betriebsspannung des SEVs und die Beschleunigungsspannung der externen Konversionsdynode ergeben:

- Sowohl der gemessene Partikeldurchmesser als auch die Standardabweichung sind nicht von der Betriebsspannung des SEVs abhängig.
- Für unterschiedlich große Partikel konnte kein Einfluss der Beschleunigungsspannung der Konversionsdynode auf die Standardabweichung ab 10 kV nachgewiesen werden.
- Bei einer Beschleunigungsspannung der Konversionsdynode von 17 kV konnte kein Einfluss auf die gemessene Partikelgröße nachgewiesen werden.
- Bei der Standardabweichung zeigten sich Unterschiede bei der Verwendung der beiden verschiedenen Detektoren, die der normalen Messunsicherheit entsprechen.

Das Gesamtergebnis zeigt, dass sich der SEV mit vorgeschalteter externer Konversionsdynode als Messvorverstärker sehr gut in das PMS integrieren lässt und eine deutliche Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit zur Folge hat. In den Experimenten wurden Signalgewinne von bis zu 10^5 gegenüber dem Faraday-Cup erreicht. Wegen dieser höheren Empfindlichkeit konnten kleine Partikelfraktionen mit Durchmessern von $\overline{d_p}$ = 1.3 nm und $\overline{d_p}$ = 3.5 nm detektiert werden, die sonst nicht nachweisbar waren. Eine weitere Steigerung

der Nachweisempfindlichkeit ist durch eine Druckabsenkung in der Detektionskammer möglich. Dabei wird

- das elektrische Rauschen, dass durch die Ionisation des Hintergrundgases in der Detektionskammer hervorgerufen wird, geringer, und
- bei niedrigerem Druck kann auch eine höhere Spannung an die Konversionsdynode angelegt werden. Dies führt über eine höhere Beschleunigung der Partikel wiederum zu einem höheren Konversionsgrad und damit zu einem weiteren Signalgewinn.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur Anwendung und zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit eines Partikelmassenspektrometers (PMS) durchgeführt. Als Grundlage wurde ein von Hospital und Roth entwickeltes PMS zur Bestimmung von Partikeln im Nanometerbereich benutzt. Dieses PMS wurde von Hospital /8/ bereits erfolgreich zur Untersuchung des Rußpartikelwachstums in Verbrennungsprozessen eingesetzt und besteht aus einer Molekularstrahlapparatur und einer Hochvakuumkammer, die die notwendige Messtechnik zur in-situ Partikelgrößenbestimmung enthält. Ziel dieser Arbeit ist es, neue Anwendungsmöglichkeiten für das PMS aufzuzeigen, die Nachweisempfindlichkeit zu steigern und elektrisch neutrale Partikel unter PMS-Bedingungen zu laden.

Um weitere Anwendungsmöglichkeiten für das PMS zu erschliessen, wurden mit drei verschiedenen Generatoren unterschiedliche Partikelspezies hergestellt und die Größenbestimmung dieser Partikel mit dem PMS durchgeführt. Neben diesen anderen Verfahren wurde zudem der Syntheseprozess unter atmosphärischen Druckbedingungen erstmalig untersucht. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- In dem Mikrowellenreaktor, mit einer Mikrowellenfrequenz von 2.45 GHz, wurden in einem Trägergasstrom aus Argon sowohl Ruß- als auch SiO_2-Partikel erzeugt. Hierbei konnten sowohl positiv als auch negativ geladene Partikel nachgewiesen werden, deren Durchmesser Größen zwischen 2.0 nm und 6.0 nm aufwiesen. Untersucht wurde der Einfluss des Trägergas- und des Dotiergasvolumenstroms sowie der Resonanzbedingung im Hohlleiter des Mikrowellenreaktors. Dabei ist über die Gasgemischzusammensetzung die Menge der partikelbildenden Substanzen kontrollierbar. Die Resonanzbedingung wird über die Position des Kurzschlussschiebers verändert und bestimmt die Energieeinkopplung in die reagierenden Gase und damit die zur Reaktion vorhandene Wärmemenge.

- Im Funkengenerator wurden mit drei verschiedenen Elektroden Partikel hergestellt. Die in den Experimenten eingestellten Reaktionsdrücke reichten vom Niederdruckbereich bis hinauf zu atmosphärischem Druck. Verwendung fanden dabei Silber-, Glaskohlenstoff- sowie Nickelelektroden (Ottomotorenzündkerze). Neben der Funkenfrequenz wurde der Einfluss der Funkenenergie in Form der Bezugsgröße „Zündspulenspannung“ analysiert.

Beide Parameter nehmen im Wesentlichen Einfluss auf die Menge des in die Funkenentladungszone eingetragenen Materials, welches durch Schmelzen der Elektrodenspitzen entsteht. Die in den einzelnen Versuchsreihen erzeugten Partikel lagen in einem Durchmessergrößenbereich von 2.0 nm bis 5.0 nm.

- Der Niederdruckbrenner wurde als Standardpartikelgenerator verwendet. Dieser ist zur Untersuchung der Aufladung elektrisch neutraler Partikel im PMS und zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit durch die neu entwickelte SEV-Detektor - Einheit erfolgreich eingesetzt worden.

In weiteren Versuchsreihen wurde die Möglichkeiten zur Aufladung von elektrisch neutralen Partikeln im PMS untersucht. Neben der Aufladung im Reaktor selbst, durch Zuführung von Ionen /10, 18/, wurde die Aufladung durch Elektronenstoß-Ionisation der Partikel in der Analysekammer des PMS erzielt. Folgende Ergebnisse lassen sich aus diesen Versuchsreihen ableiten:

- Sowohl Ruß- als auch Zinnoxidpartikel, die im Niederdruckbrenner erzeugt wurden, konnten mit dem Verfahren aufgeladen werden.

- Besonders hohe Aufladungseffekte sind bei mageren Flammen und kleiner Strömungskoordinate ermittelt worden. Dies sind Versuchsbedingungen, bei denen die Partikelanzahl und insbesondere die Anzahl elektrisch geladener Partikel besonders gering ist. Demnach können Partikel bei neutralen oder schwach geladenen Aerosole dem PMS durch die Aufladevorrichtung messtechnisch zugänglich gemacht werden.

Die Steigerung der Nachweisempfindlichkeit des PMS wurde durch einen neu entwickelten Detektor erreicht. Dieser besteht im Wesentlichen aus einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) mit vorgeschalteter externer Konversionsdynode. Diese hat die Aufgabe, die elektrisch geladenen Partikel nach der Beschleunigung in der Probennahmedüse durch das elektrische Feld weiter zu beschleunigen, sodass bei ihrem Aufprall auf die Dynode Sekundärladungsträger freigesetzt und im SEV verstärkt werden. Zunächst wurden die wichtigsten Parameter des SEVs untersucht. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt darstellen:

- Für die Verstärkung V der SEV-Detektor - Einheit in Abhängigkeit von der Betriebsspannung wurden folgende Werte ermittelt:
  - V (U_{SEV} = -2.0kV) = $2 \cdot 10^4$
  - V (U_{SEV} = -2.2kV) = $1 \cdot 10^6$
  - V (U_{SEV} = -2.4kV) = $2 \cdot 10^6$
- Sowohl der gemessene Partikeldurchmesser als auch die Standardabweichung wurden nicht von der Betriebsspannung des SEVs beeinflusst. Die Verstärkung hat demnach keine Verfälschung der Messergebnisse zur Folge. Dies ist eine unabdingbare Voraussetzung für den Einsatz des neuen Detektors.
- Bei einer Beschleunigungsspannung von mindestens 17 kV war ebenfalls die Messung der Partikelgröße und der Standardabweichung unabhängig von der Beschleunigungsspannung.

Anschließend wurde die Steigerung der Nachweisempfindlichkeit durch vergleichende Messungen mit dem herkömmlichen Detektor, bestehend aus einem Faraday-Cup, nachgewiesen. Die Experimente sind am Niederdruckflammenreaktor durchgeführt worden. Zusammenfassen lassen sich diese Ergebnisse wie folgt:

- Für Partikel beider Polaritäten konnte eine Steigerung der Signale bei Verwendung der SEV-Detektor - Einheit gegenüber der Messung mit dem Faraday-Cup um den Faktor 10^5 nachgewiesen werden.
- Der Nachweis besonders kleiner Partikelklassen mit einer über der Strömungskoordinate konstanten Größe von nur 1.3 nm bzw. 3.5 nm konnte nur bei Einsatz der SEV-Detektor - Einheit durchgeführt werden.
- Bei Flammen mit einem C/O Verhältnis kleiner als 0.95 konnten nur mit dem Einsatz der SEV-Detektor - Einheit positiv geladene Rußpartikel gemessen werden.

- Bei der Geschwindigkeitsmessung konnte ein Faktor von 1000 in der maximalen Signalhöhe zwischen der Messung mit der SEV-Detektor - Einheit gegenüber der Messung mit dem Faraday-Cup ermittelt werden.

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, dass mit dem Partikelmassenspektrometer ein Messgerät zur Verfügung steht, das für die Größenbestimmung von gasgetragenen Partikeln im Nanometerbereich, unabhängig von der Art der Partikelquelle, geeignet ist. Zukünftig sollen weitere Anwendungsgebiete mit dem PMS erschlossen werden, wie z. B. die Synthese von Eisenoxidpartikeln in einem Heißwandreaktor. Der Einsatz von mehreren Elektronenkanonen soll die Effizienz der Aufladung elektrisch neutraler Partikel im PMS weiter erhöhen. Zur weiteren Steigerung der Nachweisempfindlichkeit können zukünftig in der SEV-Detektor - Einheit auch Channelplates eingesetzt werden. Diese basieren auf dem gleichen Prinzip wie der Sekundärelektronenvervielfacher, werden aber aufgrund ihres spezifischen Aufbaus mit einer deutlich niedrigeren Spannung betrieben. Dies führt u. a. zu einer Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses.

7 Literaturverzeichnis

/1/ P. Buffat, J.P. Borel: Size effect on the melting temperature of gold particles. Phys. Rev. A, 13:2287, 1976

/2/ M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorff, H. Haberland: Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters. Nature, 393:1998, 1998

/3/ E. F. Kneller and F. E. Lubarsky: Particle Size Dependence of Coercitivity and Remanence of Single Domain Particles, J. Appl. Phys., Vol. 34, No. 3, 656-658, 1963

/4/ S. Saito: Fine Ceramics, Elsevier, New York, Amsterdam, London, Ohmsha, Ltd. Tokyo, 1985

/5/ R.W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, Z. Li, T. Lu, R. Gronsky: Synthesis, characterisation and properties of nanophase TiO_2. J. Mater. Res., 6:1367, 1988

/6/ P. G. Collins, M. S. Arnold, P. Avouris: Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuites Using Electriacl Breakdown, Sci., Vol. 292, 706, 2001

/7/ P. Roth and A. Hospital: Design and Test of a Particle Mass Spectrometer (PMS), J. Aerosol Sci., 25 (1), 61-73, 1994

/8/ A. Hospital: In situ Massenanalyse von geladenen Rußpartikeln aus Niederdruckflammen mit Hilfe eines Partikelmassenspektrometers PMS, Dissertation Universität-GH-Duisburg, 1993

/9/ Sterm Chemicals, Inc.: Produktinformation

/10/ D. Lindackers: Erzeugung und Charakterisierung von oxidischen Nano-Partikeln, Dissertation Universität-GH-Duisburg, 1999

/11/ M. Wutz, H. Adam und W. Walcher: Theorie und Praxis der Vakuumtechnik, Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig / Wiesbaden, 1987

/12/ H. Wolf: Untersuchung schwerer neutraler und geladener Rußpartikel aus fetten, vorgemischten Kohlenwassertstoff-Sauerstoff-Niederdruckflammen, Dissertation TH Darmstadt, 1986

/13/ K. H. Homann, H. Wolf: Charged Particles in Sooting Flames II – Determination of the Fraction of Charged Soot, Bericht der Bunsengesellschaft Phys. Chem. 87, 1073-1077, 1983

/14/ K. H. Homann, H. Wolf: Charged Soot in Low-Pressure Acetylene/Oxygene Flames, 21st. Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1013-1021, 1988

/15/ K. H. Homann: Fulleren- und Rußbildung – Wege zu großen Teilchen in Flammen, Angewandte Chemie, 110, 2572-2590, Weinheim 1998

/16/ P. Roth, and A. Hospital: Mass Growth and Coagulation of Soot Particles in Low Pressure Flames, 24th Symp. (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 981-989, 1992

/17/ D. Lindackers, C. Janzen, B. Rellinghaus, E. F. Wassermann and P. Roth: Synthesis of Al_2O_3 and SnO_2 particles by oxidation of metalorganic precursors in premixed $H_2/O_2/Ar$ low-pressure flames, Nano Structured Materials 10, 1247-1270, 1998

/18/ D. Lindackers, M. G. D. Strecker, P. Roth, C.Janzen, S. E. Pratsinsis: Formation and Growth of SiO_2 Particles in Low-Pressure $H_2/O_2/Ar$ Flames doped with SiH_4, Combust. Sci. Technol., 123, 287-315, 1997

/19/ D. Vollath, D. V. Szabó, J. O. Willis: Magnetic properties of nanocrystalline Cr_2O_3 synthesized in a microwave plasma, Materials Letters, 29, 271-279, 1996

/20/ D. Vollath, D. V. Szabó: Microwave Plasma Synthesis of Ceramic Nanopowders, J. Aerosol Sci., 28, 685-688, Great Britain, 1997

/21/ D. Vollath, D. V. Szabó and J. Haußelt: Synthesis and Properties of Ceramic Nanoparticles and Nanocomposites, J. Europ. Ceram. Soc., 17, 1317-1324, Great Britain, 1997

/22/ J. R. Brenner, J. B. L. Harkness, M. B. Knickelbein, G. K. Krumdick and C. L. Marshall: Microwave Plasma Synthesis of Carbon-Supported Ultrafine Metal Particles, NanoStructured Materials, 8, 1-17 USA, 1997

/23/ D. Vollath: Synthese nanokristalliner Keramikpulver in einem Mikrowellenplasma, KfK Nachrichten, 25, 139-144, 1993

/24/ S. Schwyn, E. Garwin, A. Schmidt-Ott: Aerosol Generation by Spark Discharge, J. Aerosol Sci., 19, 639-642, Great Britain, 1988

/25/ B. Gänger: Der elektrische Durchschlag von Gasen, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1953

/26/ Prof. Dr. Ing. P. Roth: Vorlesungsumdruck Strömungstechnik II, Universität -GH- Duisburg

/27/ N. F. Ramsey: Molecular Beams, Oxford Press, 1956

/28/ K. Bier und B. Schmidt: Zur Form der Verdichtungsstöße in frei expandierenden Gasstrahlen, Z. angew. Phys., 13 Heft 11, November 1961

/29/ H. Ashkenas and F. S. Sherman: The Structure and Utilization of Supersonic Free Jets in Low Density Wind Tunnels, Fourth Symposium on Rarefied Gasdynamics, Vol. II p. 84, 1966

/30/ E. Becker: Gasdynamik, B.G. Teubner, Stuttgart, 1966

/31/ C. Janzen, M. G. D. Strecker and P. Roth: Particle Mass Spectrometer (PMS) and its Application to Nano-Particle Sizing in Various Systems. KONA Powder and Particle, 17, 114–121, 1999

/32/ N. A. Fuchs: On the Stationary Charge Distribution of Aerosol Particles in Bipolar Ionic Atmosphere. Geofis Pura Appl, 56, 185, 1963

/33/ K. Willeke, P. A. Baron: Aerosol Measurement: Principles Techniques and Applications, Van Nostrand Reinhold, New York, 1993

/34/ W. C. Hinds: Aerosol Technology, John Wiley & Sons, USA 1982.

/35/ Balzers AB: Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik, Liechtenstein

/36/ H. Kienitz: Massenspektrometrie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim /Bergstraße, 1968

/37/ H. C. Hill: Einführung in die Massenspektrometrie, Heyden & Son, London, 1973

/38/ C. A. McDowell: Mass Spectrometry, McGraw-Hill Book Comp., New York, 1963

/39/ H. Vogt, H. J. Heinen, S. Meier, and R. Wechsung: LAMMA 500 Principle and Technical Descripton of the Instrument, Fresenius Z. Anal. Chem. 308, 195-200, 1981

/40/ P. Feigl, B. Schueler, F. Hillenkamp: LAMMA 1000, A New Instrument For Bulk Microprobe Mass Analysis By Pulsed Laser Irradiation, Int. J. of Mass Spectrometry and Ion Phy., 47, 15-18, 1983

/41/ R. J. Beuhler: A comparison of secondary electron yields from accelerated water cluster ions (M/z < 50000) striking Al_2O_3 and copper surfaces, J. Appl. Phys., 54 (7), 1983

/42/ R. Kaufmann, B. Spengler, D. Kirsch: On the Detectability of Low Velocity High Mass Ions in Matrix Assisted Laser Desorpiton TOF-MS, Methods and Mechanisms for Producing Ions from Large Molecules, Plenum Press, New York, 1991

/43/ M. Karas and F. Hillenkamp: Laser Desorption Ionization of Proteins with Molecular Masses Exceeding 10 000 Daltons, Anal. Chem. 60, 2299-2303, 1988

/44/ J. F. Mahoney, J. Perel, T. D. Lee and K. Legesse: Improving the Detection Sensitivity for High Mass Ions, the Analysis of Peptide and Proteins by Mass Spectrometry, 287-291, Wiley and Sons, New York, 1988

/45/ R. J. Beuhler and L. Friedman: Threshold Studies Of Secondary Electron Emission Induce By Macro-Ion Impact On Solid Surfaces, Nuclear Instruments and Methods, 170, 309-315, 1980

/46/ G. H. Wang, W. Aberth and A. M. Falick: Evidence Concerning the Identity of Secondary Particles in Post-Acceleration Detectors, International J. of Mass Spectrometry and Ion Processes, 69, 233-237, 1986

/47/ B. Spengler, D. Kirsch and R. Kaufmann: The Detection of Large Molecules in Matrix-Assisted UV-laser Desorption, Rapid Communications in Mass Spectrometry, Vol. 4, No. 9, 1990

/48/ W. Aberth: Instrumental Conditions of Secondary Ion Mass Spectrometry that Affects Sensitivity for Observation of Very High Masses, Anal. Chem., 58, 1221-1225, 1986

/49/ P. J. Ziemann, P. Liu, D. B. Kittelson and P. H. McMurry: Electron Impact Charging Properties of Size-Selected, Submicrometer Organic Particles, J. Phys. Chem., 99, 5126-5138, 1995

/50/ P. J. Ziemann, P. Liu, N. P. Rao, D. B. Kittelson and P. H. McMurry: Particle Beam Mass Spectrometry of Submicron Particles Charged to Saturation in an Electron Beam, J. Aerosol Sci., Vol. 26, No. 5, 745-756, 1995

/51/ P. J. Ziemann, D. B. Kittelson and P. H. McMurry: Effects of Particle Shape and Chemical Composition on the Electron Impact Charging Properties of Submicron Inorganic Particles, J. Aerosol Sci., Vol. 27, No. 4, 587-606, 1996

/52/ P. J. Ziemann and P. H. McMurry: Secondary Electon Yield Measurements as a Means for Probing Organic Films on Aerosol Particles, Aerosol Sci. and Technol. 28, 77-90, 1998

/53/ Bosch: Technische Unterrichtung – Zündkerze, Bosch GmbH, Stuttgart, 1985

/54/ Balzers: Katalog für Vakuumbauteile, Balzers Hochvakuum GmbH, Wiesbaden-Nordenstadt, 1993

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Marc Gerd Dieter Strecker
Geburtsdatum:	19.03.1965
Geburtsort:	Düsseldorf
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	verheiratet

Schulbildung

08.1971 - 06.1975	Besuch der Matthias-Claudius Grundschule in Düsseldorf
08.1975 - 06.1984	Besuch des Lise-Meitner-Gymnasiums in Düsseldorf Abschluss: allg. Hochschulreife

Wehrdienst

07.1984 - 07.1985	Grundwehrdienst im Nachschubbataillon 1

Studium

10.1985 - 12.1991	Studium des Allgemeinen Maschinenbaus an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Abschluss: Diplom–Ingenieur
10.1995 - 03.1997	Studium der Wirtschaftswissenschaften für Ingenieure an der FernUniversität Hagen, Abschluss: cand. Wirtschaftsingenieur

Berufliche Tätigkeit

04.1992 - 12.1997	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verbrennung und Gasdynamik der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Leiter: Prof. P. Roth
09.1998 - 09.2001	Seniorsoftware Ingenieur bei der sd&m AG in Ratingen
10.2001 - heute	Systemplaner bei der Vodafone Information Systems GmbH in Ratingen