

# Kapitel 3

## Experimentelle Grundlagen

### 3.1 Aerosolgeneration

Nanopartikel einzeln, gleichverteilt und in hoher Konzentration in die Gasphase zu überführen, sie also in Aerosole umzuwandeln, stellt ein nicht triviales Problem dar. Einfache Zufuhr von Luft zu getrockneten Nanopartikeln führt zwar zu einer Verteilung der Nanopartikel, erzeugt aber auch einen großen Anteil an aggregierten Partikeln in der Gasphase. undefinierte beliebige Versprühung einer Flüssigkeit führt zu unterschiedlich großen Partikeln, genauso wie Kathodenzerstäubungs-Methoden. Im Folgenden werden drei Methoden vorgestellt, die die obigen Anforderungen erfüllen.

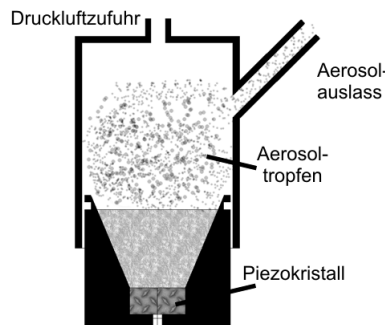
#### 3.1.1 Ultraschallvernebler

Als Ultraschallvernebler wird hier ein Gerät bezeichnet, welches durch Elektrostriktion einen Kristall zum hochfrequenten Schwingen anregt. Bekannt ist dieser Effekt von kommerziell erhältlichen Raumluftbefeuchtern, die einen feinen Wassernebel erzeugen. Die Schwingungen des Kristalls übertragen sich dabei auf eine den Kristall bedeckende Flüssigkeit und regen auf deren Oberfläche Kapillarwellen an [54]. Diese Kapillarwellen richten sich mit steigender Anregungsfrequenz exponentiell auf, und bilden ab einer bestimmten Anregungsfrequenz Tropfen aus. Mit weiter steigender Frequenz bilden sich kleinere Tropfen aus. Typische Tropfengrößen liegen bei 2-4  $\mu\text{m}$ .

Das für diese Arbeit entworfene Gerät basiert auf einem solchen kommerziellen Produkt, wurde aber den Bedürfnissen des Experimentes angepasst.

In Abb. 3.1 ist der modifizierte Ultraschallvernebler dargestellt. Die im Boden angebrachte Kristallplatte bringt die Flüssigkeit zum Schwingen. Der entstehende Trop-

fennebel wird über die an der Oberseite des Ultraschallverneblers zugeführte Druckluft durch den Aerosolaustritt hinausgedrückt. Der entstehende Tropfenstrom wird anschließend in einem Diffusionstrockner nachgetrocknet.



**Abb. 3.1:** Modifizierter Ultraschallvernebler

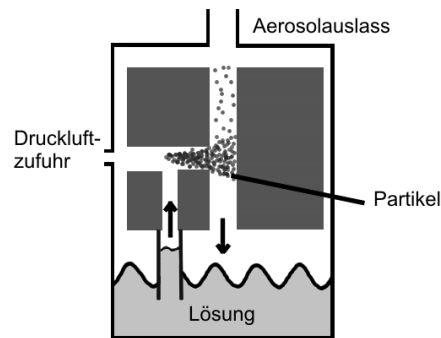
Die Effizienz des verwendeten Ultraschallverneblers ist im Vergleich zum Luftdruckzerstäuber gering, und daher wurde dieser Ansatz für diese Arbeit nicht weiter verfolgt. Die Effizienz ließe sich wahrscheinlich durch eine Erhöhung der Schwingfrequenz steigern, was aber aufgrund der baulichen Gegebenheiten des kommerziellen Produktes nicht möglich war. Ein vergleichbares Gerät wurde von Shu et.al. [11] für die Überführung von Nanopartikeln in die Gasphase mit höherer Effizienz verwendet.

Die Entscheidung gegen den Ultraschallvernebler wurde getroffen, da der Luftdruckzerstäuber einen konstanteren Partikelstrom liefert. Die Partikel aus dem Ultraschallvernebler wiesen starke Schwankungen in der Größenverteilung auf.

### 3.1.2 Luftdruckzerstäuber

Bei einem Luftdruckzerstäuber strömt trockene, vorgereinigte Luft mit hohem Druck durch eine kleine Blende. Der so erhaltene Luftstrom wird über eine Flüssigkeitszufuhr geführt und nimmt durch den an der Zufuhr erzeugten Unterdruck die Flüssigkeit in kleinen Tropfen mit.

Der mit Aerosoltropfen angereicherte Luftstrom wird an einer Wand um  $90^\circ$  umgelenkt, wobei kleine Tropfen mit dem Luftstrom mitgeführt werden. Größere Tropfen deponieren an der Wand und werden der Ausgangslösung wieder zugeführt. Die verbleibenden kleineren Aerosoltropfen werden anschließend in einen Diffusionstrockner überführt und getrocknet.

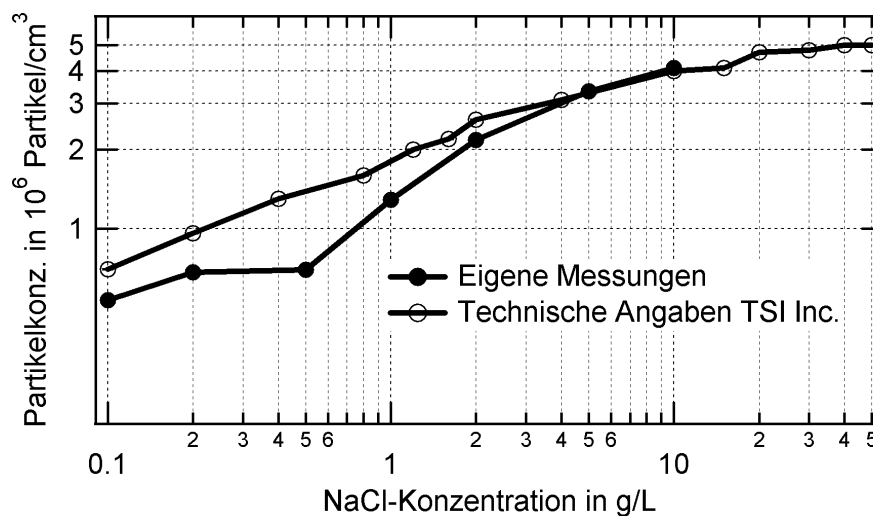


**Abb. 3.2:** Funktionsprinzip eines Luftdruckzerstäubers

Erste Versuche mit Luftdruckzerstäubern fanden bereits 1972 statt [55], lieferten aber noch sehr polydisperse Partikel. Neuere Geräte haben eine stark verbesserte Charakteristik und Effizienz. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten kam ausschließlich der *TSI Atomizer 3076* zum Einsatz.

### Konzentrationsabhängigkeiten

Die vom Luftdruckzerstäuber produzierten Aerosole sind abhängig von der Konzentration der Ausgangslösung. Bei Partikeln, die direkt aus einer molekularen Lösung generiert werden, ist die Größe proportional abhängig von der Konzentration. Bei in Lösung vorliegenden festen Nanopartikeln erhöht sich die Partikelanzahl bis zu einem Schwellenwert, ab dem pro produziertem Tropfen zwei Partikel enthalten sind. Es bilden sich dann Aggregate und die Anzahl der nutzbaren Partikel sinkt.



**Abb. 3.3:** NaCl-Partikelkonzentration in Abhängigkeit von der Salzkonzentration in der Ausgangslösung [56][57]

In Abb. 3.3 ist die Abhängigkeit der generierten Partikelanzahl von der Konzentration der Ausgangslösung für Natriumchlorid in Wasser dargestellt. Man erkennt eine gute Übereinstimmung der technischen Vorgaben des Herstellers mit den im Labor gemessenen Werten. Geringe Abweichungen sind auf gerätespezifische Toleranzen zurückzuführen, insbesondere da unterschiedliche Zählermodelle verwendet wurden. Die Messungen wurden bei einem Probenfluss von  $0,6 \text{ L}/\text{min}$  und einem Fluss der Mantelluft von  $6 \text{ L}/\text{min}$  aufgenommen. In Abb. 3.4 ist die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Konzentration der Ausgangslösung unter denselben Bedingungen dargestellt. Auch hier ergibt sich eine grobe Übereinstimmung mit den Herstellerangaben.

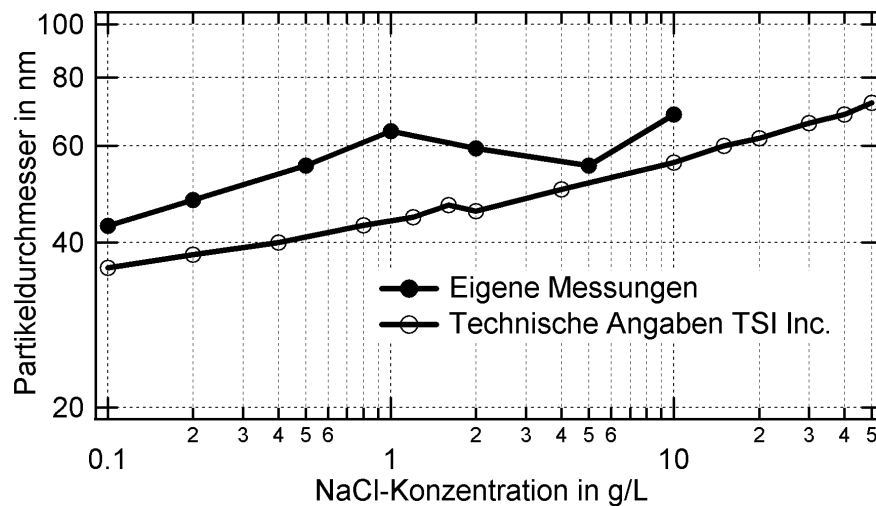


Abb. 3.4: NaCl-Partikelgröße in Abhängigkeit von der Salzkonzentration in der Ausgangslösung [56][57]

### Druckabhängigkeiten

Neben der Konzentration der Ausgangslösung hat der an den Atomizer angelegte Luftdruck einen Einfluss auf die Partikelgeneration. Je höher der angelegte Druck ist, desto schneller strömt die Luft über die Flüssigkeitszufuhr, mehr Flüssigkeit wird angesaugt, und umso mehr Tropfen werden gebildet.

In Abb. 3.6 und Abb. 3.5 sind die entsprechenden Abhängigkeiten dargestellt. Auf die Größe der Partikel hat der Einlassdruck offensichtlich keinen großen Einfluss. Dies bestätigen die Messungen des Herstellers, als auch eigene Messungen. Im Gegensatz zu den Herstellermessungen zeigen die eigenen Messungen allerdings eine leichte Abhängigkeit. Die Partikelkonzentration weist im Gegensatz dazu jedoch einen annähernd linearen Anstieg mit dem Einlassdruck auf. Dies wurde in den Experimenten ausgenutzt, um die Partikelkonzentrationen schnell zu ändern.

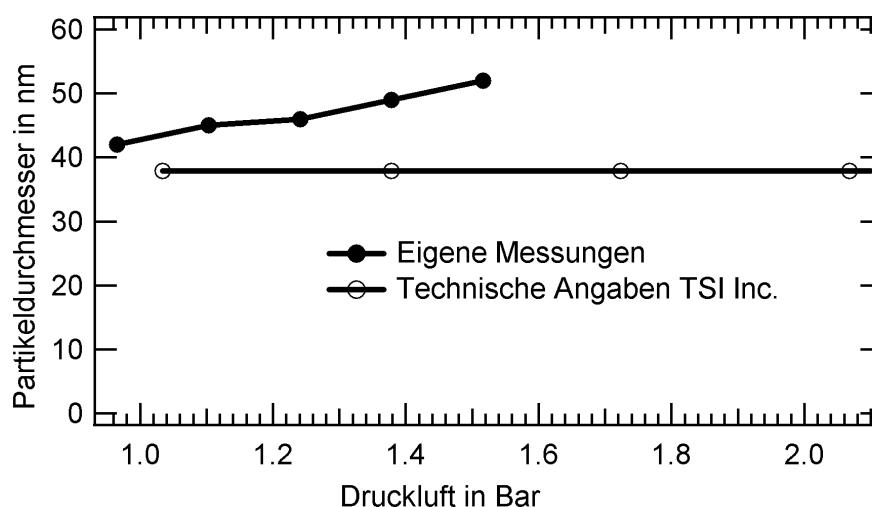


Abb. 3.5: NaCl-Partikelgröße in Abhängigkeit vom Eingangsdruck [56][57]

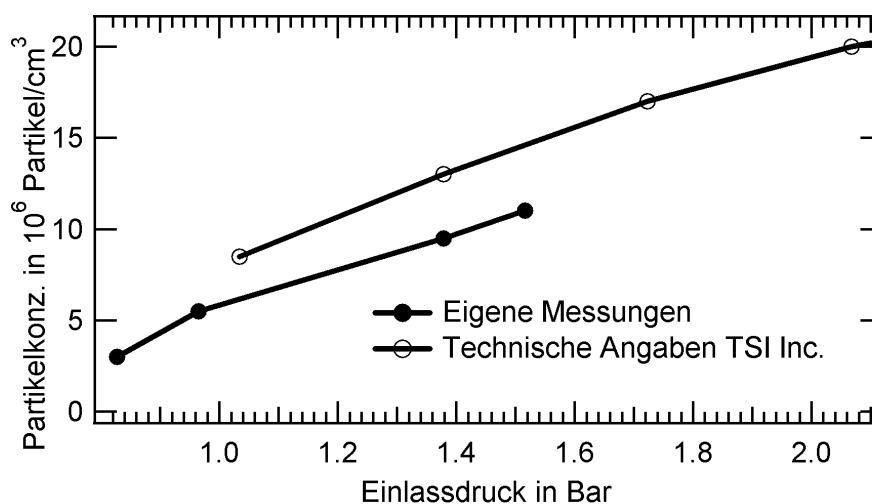


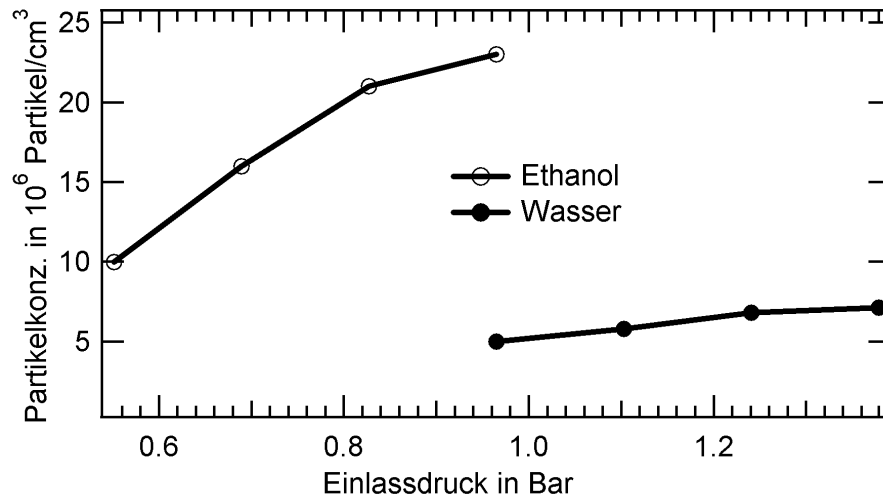
Abb. 3.6: NaCl-Partikelanzahl in Abhängigkeit vom Eingangsdruck [56][57]

### Abhängigkeiten für Partikel mit definierter Größe

Für vorgefertigte Nanopartikel, die in Flüssigkeiten dispergiert sind, ergeben sich andere Abhängigkeiten als für Lösungen. Insbesondere hängt die Effektivität der Überführung in die Gasphase stark vom verwendeten Lösungsmittel ab. In Abb. 3.7 ist die Abhängigkeit der Partikelerzeugung vom Eingangsdruck für Ethanol und Wasser dargestellt.

Während die Generierung aus Wasser konstant bei  $1 \cdot 10^7$  Partikel/cm<sup>3</sup> stagniert, ergibt die Generierung aus Ethanol eine drei mal so hohe Partikelkonzentration, bevor ein Sättigungswert erreicht wird. Aufgrund dieses großen Unterschiedes wurden alle festen Partikel für die Experimente aus einer ethanolschen Lösung überführt.

Die Abhängigkeit der Konzentration der Ausgangslösung für die Überführung von festen Partikeln aus Ethanol ist bei niedrigen Konzentrationen annähernd linear. Eine Verdoppelung der Partikelkonzentration in der Ausgangslösung hat eine Verdoppelung der Partikelkonzentration in der Gasphase zur Folge [57].



**Abb. 3.7:** Abhängigkeit der Partikelkonzentration vom Eingangsdruck für Wasser und Ethanol [57]

### 3.1.3 Elektrospray

Obwohl bei den vorgestellten Experimenten lediglich der Luftdruckzerstäuber zum Einsatz kam, wurde im Hinblick auf die weitere Entwicklung der Experimente auch die Möglichkeit untersucht, Nanopartikel aus einem Elektrospray zu erzeugen. Ein Elektrospray wird erzeugt, indem eine polare Flüssigkeit über einen Differenzdruck durch eine Kapillare gedrückt wird, und die Flüssigkeit anschließend mit Hilfe eines elektrischen Feldes vom Ende der Kapillare in kleinen Tropfen abgelöst wird. Die hochgeladenen Tropfen werden anschließend durch eine Trägergas Mischung aus Luft und Kohlendioxid in eine Neutralisationskammer überführt, und mit Hilfe eines  $\alpha$ -Strahlers ( $^{210}\text{Po}$ ) mit einer definierten Ladungsverteilung versehen. Das Neutralisierungsprinzip wird in Abschnitt 3.2.1 erläutert.

In der Neutralisationskammer trocknet die Flüssigkeit der Tropfen ab, und nach der Neutralisation bleibt ein niedrig geladenes Aerosolpartikel übrig. Bei vorgefertigten festen Partikeln ist die Größe bereits festgelegt, bei gelösten Stoffen ergibt sich die Größe aus der Konzentration im Tropfen. Für eine Zuckerlösung ergibt sich z.B.:

$$D_T = \frac{1}{\sqrt[3]{C}} D_P \quad (3.1)$$

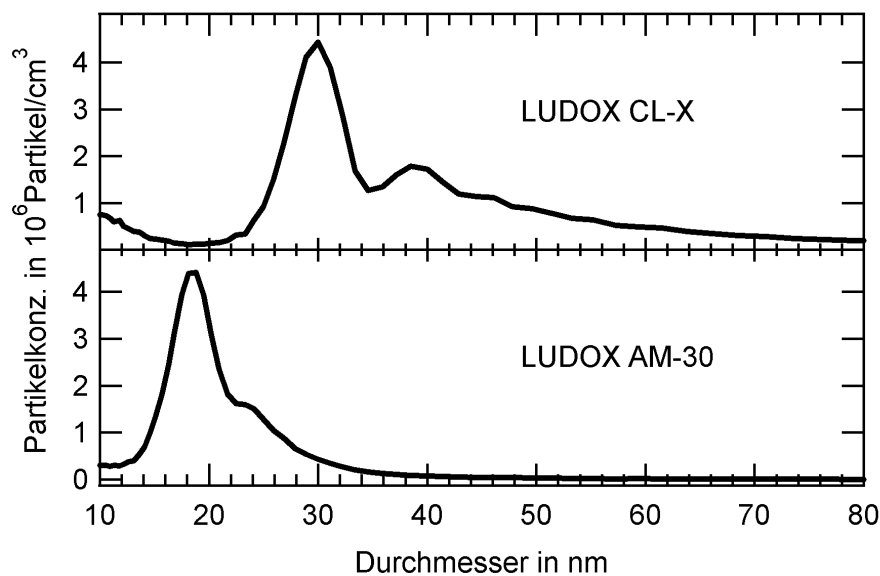
mit:

$D_T \hat{=}$  Durchmesser des ursprünglichen Tropfens

$D_P \hat{=}$  Durchmesser des finalen Partikels

$C \hat{=}$  Zuckerkonzentration in der Ausgangslösung in Volumenprozent

Aufgrund der Regularien bei der BESSY m.b.H. war die Verwendung des im Elektrospray integrierten  $\alpha$ -Strahlers nicht möglich. Eine Alternative zur Verwendung des Polonium-210-Präparates stellt der sog. Corona-Charger dar [58][59]. Dieser erzeugt mittels einer Glimmentladung einen ähnlichen Effekt wie radioaktive Präparate. Die bisher erhältlichen uni- bzw. bipolaren Corona-Charger benötigen aber Flussraten von ca. 10 L/min, wodurch die Verwendung mit einem Partikelzähler oder einer aerodynamischen Linse nur mit erheblichen Partikelverlusten möglich wäre. Neuere Arbeiten [60] zeigen allerdings, dass für den unipolaren Fall mit einem modifizierten Aufbau niedrigere Flussraten möglich sind, so dass Elektrospray bei zukünftigen Experimenten als Partikelquelle für kleine Nanopartikel von 4-30 nm dienen könnte. Vorversuche mit Polonium-210 haben gezeigt, dass vorgefertigte  $\text{SiO}_2$ -Partikel (Ludox®CL-X, mit einer Oberfläche von  $139 \text{ m}^2/\text{g}$  und einer Dichte von  $1,36 \text{ g/ml}$  sowie Ludox®AM-30 mit einer Oberfläche von  $220 \text{ m}^2/\text{g}$  und einer Dichte von  $1,2 \text{ g/ml}$ ) der Firma Sigma-Aldrich in ausreichender Intensität mit dem Elektrospray in die Gasphase überführt werden können.



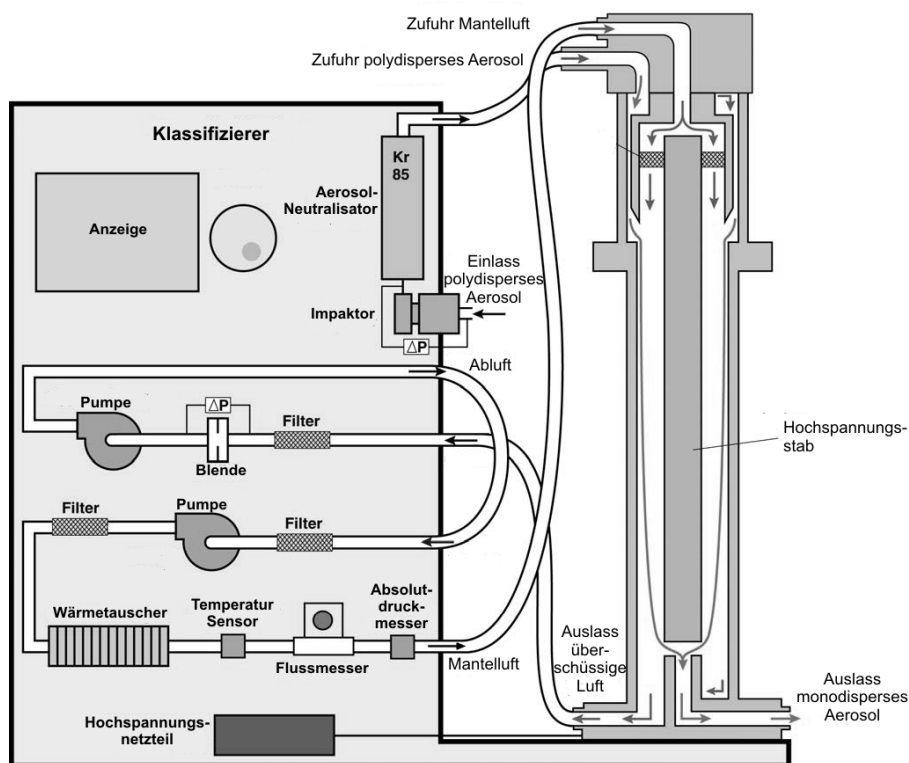
**Abb. 3.8:** Kommerzielles Ludox- $\text{SiO}_2$  aus einem Elektrospray-Gerät

## 3.2 Aerosolselektion und -analyse

Neben der Aerosolgeneration werden auch an die Aerosolselektion und -quantifikation hohe Anforderungen gestellt. Eine aerodynamische Größensortierung der Partikel ist aufgrund der stetigen Partikelzufuhr nicht mit der nötigen Genauigkeit möglich, so dass für die Selektion ein elektrisches Prinzip zum Einsatz kommt. Für die Quantifikation haben sich optische Systeme bewährt.

### 3.2.1 Klassifizierer

Ein Klassifizierer, wie er in dieser Arbeit verwendet wird, ist ein Gerät zur Größenklassifizierung von Nanopartikeln. Der schematische Aufbau ist in Abb. 3.9 dargestellt.



**Abb. 3.9:** Schematischer Aufbau des Klassifizierers 3080L der Firma TSI (Diagramm © TSI Incorporated)[61]

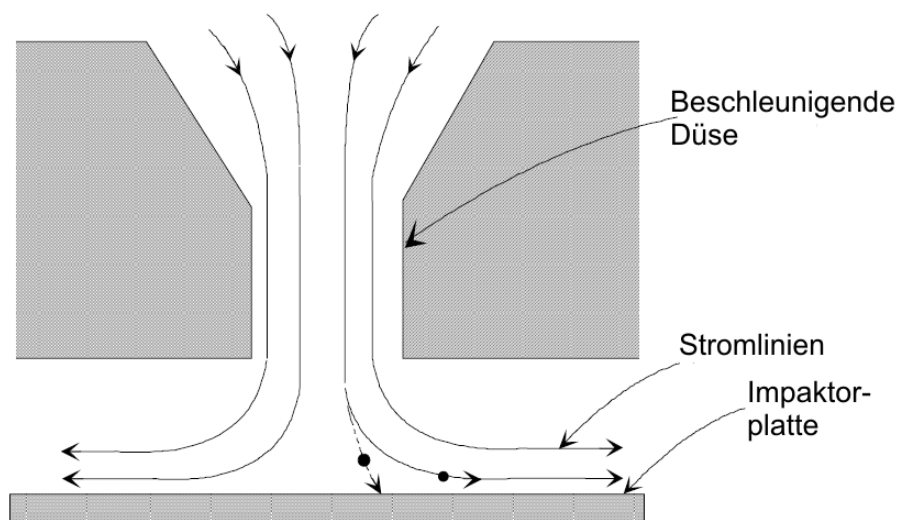
Am Einlass werden polydisperse oder monodisperse Nanopartikel im Größenbereich 5-500 nm zugeführt. Größere Partikel werden in der ersten Stufe durch einen Impaktor aus dem Luftstrom herausgefiltert. Der unter Umständen noch hoch geladene Partikelstrom wird anschließend durch einen Ladungsneutralisator geleitet, und



schließlich einem differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA) zugeführt. Der vom DMA selektierte Partikelstrom einer definierten Partikelgröße kann für weitere Experimente oder Analysen verwendet werden. Die nicht selektierten Partikel werden von einem Filtersystem aufgefangen, und dem Luftkreislauf entzogen. Von besonderer Bedeutung für die Funktion eines Klassifizierers ist das Verhältnis der einzelnen Luftströme zueinander. In der in dieser Arbeit verwendeten Konfiguration sind dieses der Probenfluss (Sample-Flow) und die Mantelluft (Sheath-Flow). Der Probenfluss gibt die Luftmenge an, die pro Zeiteinheit Nanopartikel durch den DMA transportiert. Die Mantelluft ist die Luftmenge, die einen Hochspannungsstab von den Nanopartikeln trennt. Technische Details zum verwendeten Klassifizierer (TSI 3080) finden sich in der technischen Anleitung [61], und werden an dieser Stelle nicht weiter vertieft. Im Folgenden wird die Funktionsweise der einzelnen Komponenten des Klassifizierers (Impaktor, Neutralisator, Differentieller Mobilitätsanalysator) kurz erläutert.

### Impaktor

Ein Impaktor ist vergleichbar mit einem Hochpassfilter für Partikel. Durch Ausnutzung der Trägheit der Partikel werden große Partikel dem Gas- oder Flüssigkeitsstrom entzogen, und lediglich Partikel kleiner eines Grenzdurchmessers bleiben dem Strom erhalten.



**Abb. 3.10:** Funktionsprinzip Impaktor

Wie in Abb. 3.10 dargestellt besteht ein Impaktor im wesentlichen aus zwei Bauteilen, einer beschleunigenden Düse, und einer Depositionsplatte. Die Stromlinien des

Luft-/Flüssigkeitsstromes werden dabei durch die Depositionsplatte um  $90^\circ$  umgelenkt. Partikel mit einer hohen Trägheit können den Stromlinien nicht folgen und deponieren daher. Der Grenzdurchmesser ist dabei eine Funktion der Flussrate und des Düsendurchmessers [61][23]:

$$D_{50} = \sqrt{\frac{9\pi St \mu d_w^3}{4\rho_p C Q}} \quad (3.2)$$

mit:

$$D_{50} \hat{=} \text{Grenzdurchmesser in } cm \quad (3.3)$$

$$St \hat{=} \text{Stokeszahl (verwendet: 0,23)} \quad (3.4)$$

$$\rho_p \hat{=} \text{Partikeldichte in } g/cm^3 \quad (3.5)$$

$$Q \hat{=} \text{Volumenfluss in } cm^3/s \quad (3.6)$$

$$C \hat{=} \text{Cunningham Korrekturfaktor} \quad (3.7)$$

$$\mu \hat{=} \text{Dynamische Gasviskosität in } g/(cm \cdot s) \quad (3.8)$$

$$d_w \hat{=} \text{Düsendurchmesser in } cm \quad (3.9)$$

## Neutralisator

Zur Neutralisation der Nanopartikel wird ein bipolarer Aerosolneutralisator eingesetzt. Dabei wird das Aerosol-Trägergas mit einer radioaktiven Quelle ( $^{85}\text{Kr}$ ) ionisiert. Als primäre Ionisationsprodukte ergeben sich positiv geladene Gasionen und freie Elektronen. Neutrale Gasmoleküle mit hoher Elektronenaffinität (z.B.  $\text{O}_2$ ) fangen die freien Elektronen ein, und bilden negativ geladene Ionen [62]. Setzt man nun Nanopartikel über einen genügend langen Zeitraum diesem Ionengemisch aus, so stellt sich das Ladungsniveau der Nanopartikel auf eine definierte Gleichgewichtsverteilung ein [63]. Die Verteilung unterscheidet sich nur geringfügig von einem Boltzmannschen Ladungsgleichgewicht. Nach Gunn [64] und Fuchs [21] lässt sich die Verteilung berechnen über:

$$f(N) = \frac{e}{\sqrt{4\pi^2\epsilon_0 D_p k T}} \cdot \exp \frac{- \left[ N - \frac{2\pi\epsilon_0 D_p k T}{e^2} \ln \left( \frac{C_{I+} Z_{I+}}{C_{I-} Z_{I-}} \right) \right]^2}{2 \frac{2\pi\epsilon_0 D_p k T}{e^2}} \quad (3.10)$$

$$D_p \hat{=} \text{Partikeldurchmesser in } nm$$

$$\epsilon_0 \hat{=} \text{Dielektrizitätskonstante des Vakuums}$$

$$N \hat{=} \text{Anzahl der Elementarladungen auf dem Partikel (-1,0,+1)}$$

$$C_I \hat{=} \text{Ionenkonzentration}$$

$$Z_I \hat{=} \text{Ionenmobilität}$$

Wiedensohler hat 1988 eine Approximation eingeführt, die die Berechnung stark vereinfacht [63]:

$$f(N) = 10 \left[ \sum_{i=0}^5 a_i(N) \cdot \left( \log \frac{D_p}{nm} \right)^i \right] \quad (3.11)$$

mit den Koeffizienten:

N	-2	-1	0	1	2
a <sub>0</sub>	-26,3328	-2,3197	-0,0003	-2,3484	-44,4756
a <sub>1</sub>	35,9044	0,6175	-0,1044	0,6044	79,3772
a <sub>2</sub>	-21,4608	0,6201	0,3073	0,4800	-62,8900
a <sub>3</sub>	7,0867	-0,1105	-0,3372	0,0013	26,4492
a <sub>4</sub>	-1,3088	-0,1260	0,1023	-0,1553	-5,7480
a <sub>5</sub>	0,1051	0,0297	-0,0105	0,0320	0,5049

Tab. 3.1: Koeffizienten nach Wiedensohler [63]

In Abb. 3.11 sind experimentelle Werte und theoretische Rechnungen nach Wiedensohler dargestellt. Man erkennt, dass sich der Anteil an doppelt geladenen Partikeln mit abnehmender Größe der Partikel erheblich verringert. Unterhalb von 70 nm tragen die Partikel noch maximal zwei Ladungen, unterhalb von 20 nm lediglich eine einzige Ladung. Durch die bipolare Ionenmischung ist ein Gasneutralisator sehr gut geeignet um sowohl positiv als auch negativ geladene Partikel mit einer definierten Ladungsverteilung zu versehen.

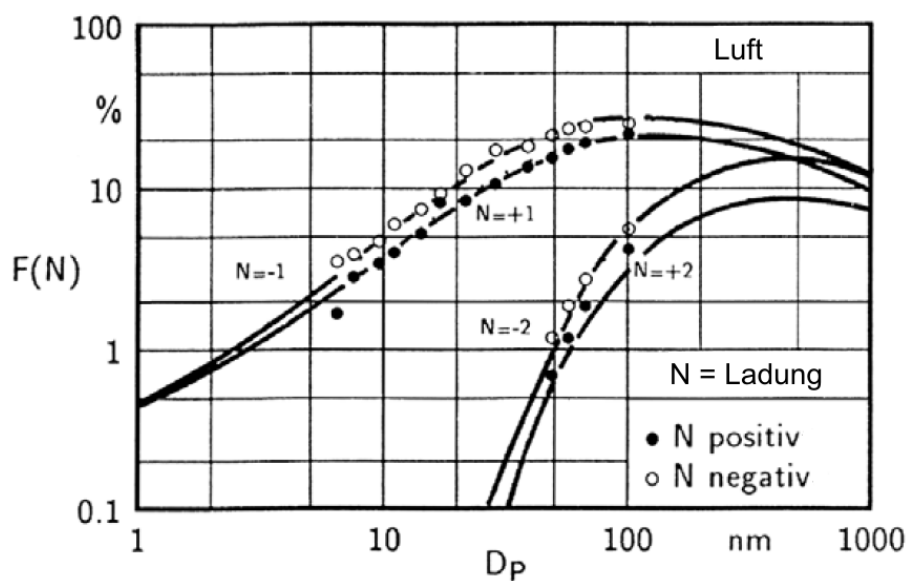


Abb. 3.11: Ladungsanteile für einfach und zweifach geladene Nanopartikel nach Wiedensohler [65]

### Differentieller Mobilitätsanalysator (DMA)

Der differentielle Mobilitätsanalysator basiert auf einem Spannung führenden Stab mit bis zu -10 kV, welcher innerhalb eines geschlossenen Gehäuses platziert wird. Führt man dem Gehäuse von oben Partikel mit einem definierten Abstand vom Spannungsstab zu, so bewegen sich die Partikel aufgrund der Schwerkraft nach unten. Geladene Partikel mit positiver Polarität werden dabei zum Spannungsstab hin beschleunigt. Je nach Ladung und Durchmesser der Partikel, Viskosität des Gases und der mittleren freien Weglänge der Partikel, werden die Partikel unterschiedlich schnell beschleunigt. Man kann dann eine elektrische Mobilität für die Partikel definieren [66]:

$$Z = \frac{neC}{3\pi\mu D} \quad (3.12)$$

mit:

- $n \hat{=}$  Anzahl der Ladungen
- $C \hat{=}$  Cunningham-Faktor
- $\mu \hat{=}$  Dynamische Viskosität des Trägergases in  $kg/ms$
- $D \hat{=}$  Partikeldurchmesser in  $m$

Der Cunningham-Korrekturfaktor wird mit den Werten von Allan und Raabe [27] verwendet (siehe Kap. 2.1.5):

$$C = 1 + \frac{\lambda}{D} (2,284 + 1,116 e^{-\frac{0,499D}{\lambda}}) \quad (3.13)$$

mit:

- $\lambda \hat{=}$  mittlere freie Weglänge in  $m$

Zur Berechnung der Partikel, die vom DMA selektiert werden, müssen noch die technischen Faktoren formuliert werden:

$$Z^* = \frac{q_{sh}}{2\pi UL} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (3.14)$$

und

$$\Delta Z = \frac{q_a}{q_{sh}} Z^* \quad (3.15)$$

mit:

- $Z^*$  = Gewünschte Mobilität

$q_{sh}$  = Flussrate der Mantelluft (Sheath-Flow)

$q_a$  = Aerosol-Flussrate durch den DMA

$r_2$  = Äußerer Radius des ringförmigen Einlasses  
(19,61 mm LDMA, 19,05 mm NDMA)

$r_1$  = Innerer Radius des ringförmigen Einlasses (9,37 mm LDMA und NDMA)

$U$  = Spannung am inneren Stab

$L$  = Abstand zwischen Aerosoleinlass und Austrittsöffnung  
(44,369 cm LDMA, 4,987 cm NDMA)

Kombination von (3.12) mit (3.14) liefert:

$$\frac{D}{C} = \frac{2neUL}{3\mu q_{sh} \ln \frac{r_2}{r_1}} \quad (3.16)$$

Man benötigt also zur Selektion von Partikeln des Durchmessers  $D$  mit der Ladung  $n$  eine Ablenkspannung von:

$$U = \frac{3\mu q_{sh} D \ln \frac{r_2}{r_1}}{2neLC} \quad (3.17)$$

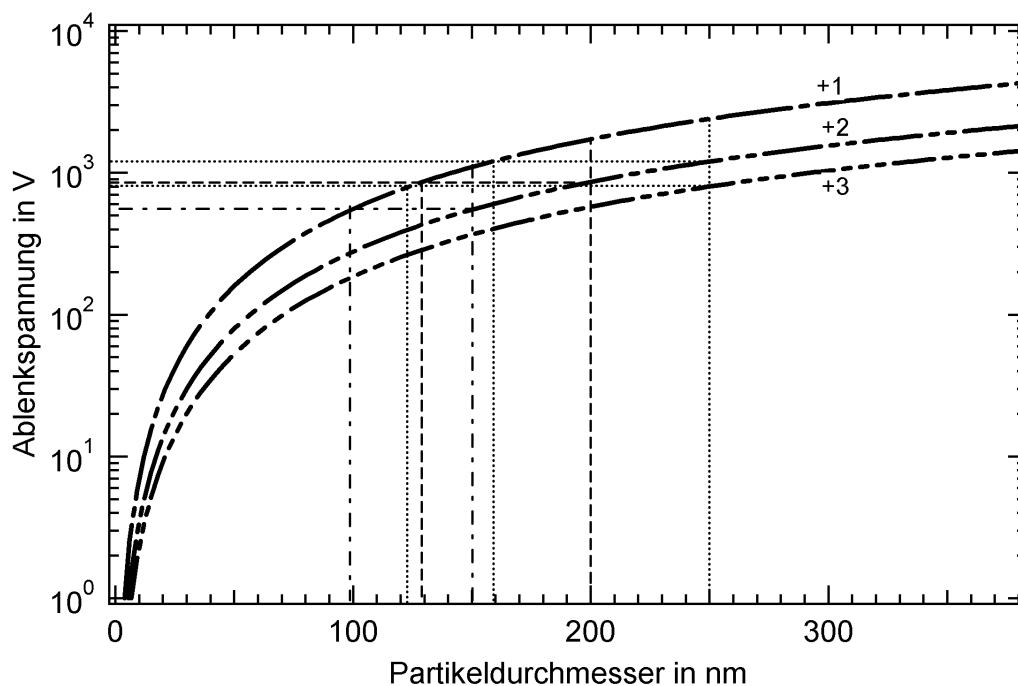


Abb. 3.12: Auftreten von mehrfach geladenen Teilchen im DMA-Spektrum

TSI verwendet im Auswertprogramm zum SMPS-System die Werte  $1,834 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m s}$  für die dynamische Viskosität und  $6,53 \cdot 10^{-8} \text{ m}$  für die mittlere freie Weglänge [67]. (In der Softwareversion 8.0 wird mit einer Viskosität von  $1,8203 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m s}$  und einer mittleren freien Weglänge von  $6,65 \cdot 10^{-8} \text{ m}$  gerechnet). In Abb. 3.12 ist die Ablenkspannung für verschiedene Ladungen gegen den Partikeldurchmesser aufgetragen.

Für die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Partikeldurchmesser werden multipel geladene Partikel bei folgenden Partikelgrößen angezeigt:

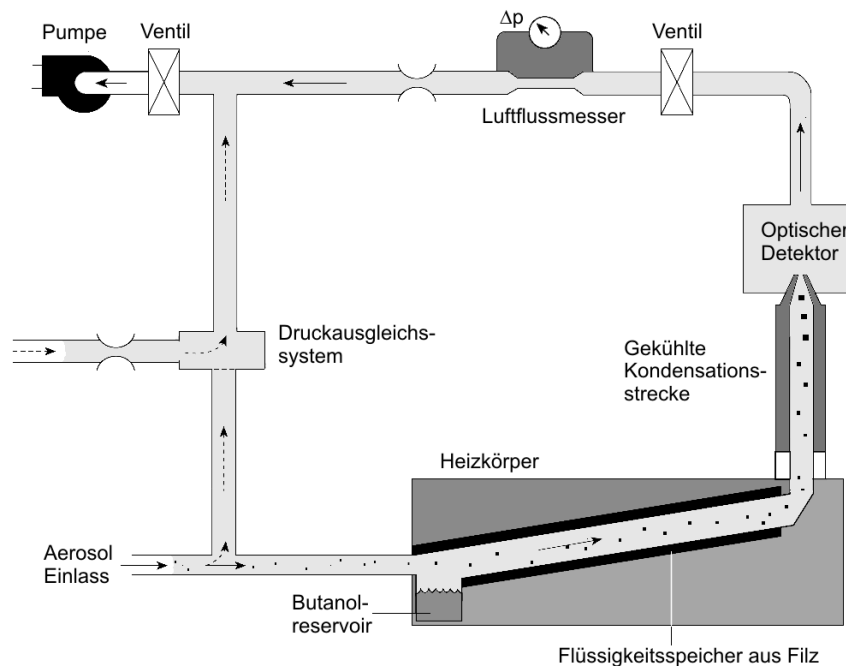
Partikel	+1	+2	+3
150 nm	150 nm	99,3 nm	79,0 nm
200 nm	200 nm	129,4 nm	102,0 nm
250 nm	250 nm	158,5 nm	123,7 nm

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene DMA Modelle verwendet, zum einen der LDMA (L=Long) der Firma TSI, welcher für den Größenbereich 30-1000 nm optimiert ist, und zum anderen der NDMA (N=Nano) der Firma TSI, welcher für den Größenbereich 3-100 nm optimiert ist.

### 3.2.2 Kondensationskernzähler

Ein Kondensationskernzähler dient zum Nachweis von Nanopartikeln. Bei Nanopartikeln ist der Nachweis aufgrund ihrer Größe problematisch. Eine Möglichkeit des Nachweises besteht in der Untersuchung von deponierten Proben im Transmissionselektronenmikroskop (TEM), was aber nicht *in Situ* möglich ist. Eine weitere Möglichkeit ist der Nachweis über die Ladung der Partikel, indem die Partikel auf eine Anode gelenkt werden, und der Strom mit einem Pikoamperemeter bestimmt wird. Diese Methode ist allerdings sehr störanfällig auf Umgebungsluft, und kann nur geladene Partikel detektieren. Als dritte Alternative ergibt sich der Nachweis durch Lichtstreuung an den Partikeln. Hier stellt sich das Problem, dass die Lichtstreuung bei Nanopartikeln unterhalb von  $1 \mu\text{m}$  nicht mehr intensiv genug ist, um einen gesicherten Nachweis der Größe zu führen. Hier setzt das Konzept des Kondensationskernzählers ein, der die Nanopartikel zunächst feuchter, übersättigter Luft aussetzt, und diese als Kondensationskerne wirken. Es lagert sich Flüssigkeit an die Partikel an, und diese erreichen eine Größe, die anschließend problemlos mittels Lichtstreuung detektierbar ist. Der erste Kondensationskernzähler wurde bereits 1888 von John Aitken in Betrieb genommen, damals allerdings noch nicht mit Lichtstredetektion.

Bei den Experimenten in dieser Arbeit wurden zwei Kondensationskernzähler der Firma TSI eingesetzt. Der CPC 3022A arbeitet auf Butanolbasis und ist konstruktiv eher für Nanopartikel zwischen 10 nm und 500 nm Durchmesser geeignet, wohingegen der CPC 3786 auf Wasserbasis arbeitet und primär auf Nanopartikel zwischen 2 nm und 100 nm ausgerichtet ist. Da der Aufbau prinzipiell ähnlich ist, ist hier exemplarisch der Aufbau des TSI 3022A CPC beschrieben.



**Abb. 3.13:** Schematischer Aufbau des TSI 3022A CPC [68] (Diagramm ©TSI Incorporated)

Die Partikel werden dem CPC über einen Einlass zugeführt und durchlaufen über eine definierte Strecke die mehrere hundert Prozent übersättigte, aufgeheizte Luft. Die Partikel wachsen dabei bis zu einer Größe von 10-12  $\mu\text{m}$  an und werden schließlich über eine Düse dem optischen System zugeführt. Im optischen System werden die Partikel mit einem Laser beleuchtet und die gestreute Strahlung unter  $90^\circ$  mit einem Photodetektor gemessen.

Die übersättigte Luft kann nur kondensieren, wenn die Partikel eine Mindestgröße überschreiten. Diese Minimalgröße wird Kelvin-Durchmesser genannt [68] und kann über das Sättigungsverhältnis bestimmt werden:

$$\frac{P}{P_s} = e^{\frac{4\gamma M}{\rho d RT}} \quad (3.18)$$

mit:

$P$	$\hat{=}$	Aktueller Dampfdruck
$P_s$	$\hat{=}$	Sättigungsdampfdruck bei einer bestimmten Temperatur
$\gamma$	$\hat{=}$	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
$M$	$\hat{=}$	Molekulargewicht der Flüssigkeit
$\rho$	$\hat{=}$	Dichte der Flüssigkeit
$d$	$\hat{=}$	Kelvin-Durchmesser

Der Sättigungsdampfdruck  $P_s$  bezieht sich auf flache Oberflächen. Für gekrümmte Oberflächen wie bei Nanopartikeln ist der Dampfdruck höher anzusetzen. Das untere Limit für die Funktionsfähigkeit eines CPCs wird also bestimmt durch das Sättigungsverhältnis.

Im mit Butanol betriebenen CPC 3022A wird die Anzahl der Partikel in drei verschiedenen Partikelbereichen unterschiedlich bestimmt.

Im ersten Bereich  $0 < N < 1000 \text{ Partikel/cm}^3$  werden die Partikel einzeln gezählt. Die Partikelpulse sind dabei  $3,3 \mu\text{s}$  breit und  $1,4 \text{ V}$  hoch. Bei einer Flussrate von  $5 \text{ cm}^3/\text{s}$  können also theoretisch  $1,5 \cdot 10^6$  Partikel detektiert werden. Dies ist aufgrund der Statistik allerdings ausgeschlossen, und gesicherte Zählraten sind nur bis etwa  $1000 \text{ Partikel/cm}^3$  nachweisbar.

Im zweiten Bereich  $1000 < N < 10000 \text{ Partikel/cm}^3$  kann nicht mehr eindeutig zwischen zwei Partikeln unterschieden werden, sofern sie zeitlich sehr kurz aufeinander folgen. Hier wird die Partikelzahl über das Verhältnis der Partikelanzahl zur Totzeit des Counters bestimmt. Es werden also nicht alle Partikel gezählt, sondern nur die Partikel, die während der aufnahmefähigen Zeit am Counter eintreffen:

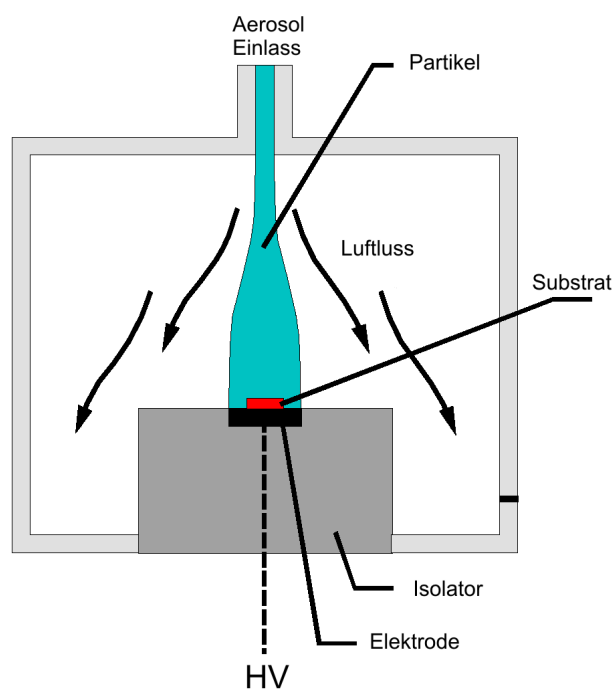
$$C = \frac{\text{Anzahl gezählte Partikel}}{\text{Gesamtzeit} - \text{Totzeit}} * \frac{1}{\text{Flussrate}} \quad (3.19)$$

Im dritten Bereich  $N > 10000 \text{ Partikel/cm}^3$  wird das gesamte gestreute Licht am Detektor gemessen und mittels einer Kalibrationstabelle einer bestimmten Konzentration zugeordnet. Zu beachten ist, dass bei Betrieb des CPCs in einem SMPS-System die ermittelten Konzentrationen lediglich die Konzentrationen am DMA-Ausgang wiedergeben. Die Konzentrationen am DMA-Eingang sind ungefähr einen Faktor 100 höher, was bei der Auswertung über das Steuerprogramm bereits berücksichtigt wird.



### 3.2.3 Nanopartikelsammler

Mit Nanopartikelsammler wird ein Gerät bezeichnet, welches die Nanopartikel auf einer Oberfläche deponiert, also einsammelt. Diese Oberfläche kann z.B. ein TEM-Gitter sein, auf welchem eine Probe zur weiteren Untersuchung aufgebracht werden soll. In den Experimenten wurde das Modell TSI 3089 Nanometer Aerosol Sampler (NAS) zum beschichten von TEM-Gittern verwendet.



**Abb. 3.14:** Schematischer Aufbau des TSI 3089 Nanometer Aerosol Samplers (Diagramm ©TSI Incorporated)[69]

Im TSI 3089 NAS wird das zugeführte positiv geladene Aerosol durch eine negative Spannung an der Elektrode auf diese fokussiert. Das direkt auf der Elektrode angebrachte TEM-Gitter beeinflusst das Feld dabei nicht.

Die Partikel verteilen sich dabei laut TSI [69] gleichmäßig auf dem Substrat. Die Deponierungsrate hängt dabei von der Aerosolkonzentration, der Flussrate, der Ladung der Partikel und der Spannung an der Elektrode ab.

Eine hohe Flussrate führt zu niedrigen Deponierungsraten bei großen Partikeln, aber erhöht die Deponierungsrate bei kleinen Partikeln. Umgekehrt führt eine hohe Spannung (10 kV) zu hohen Deponierungsraten von großen Partikeln, aber kleine Partikel werden so stark beschleunigt, dass diese von der Elektrode wieder abprallen können.

## 3.3 Aerodynamische Linsen

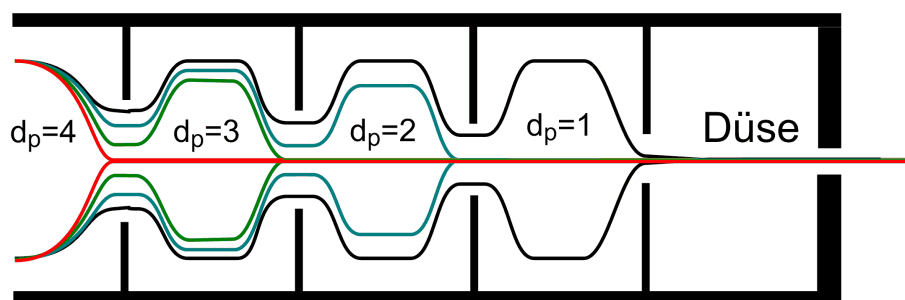
### 3.3.1 Aerodynamische Linsen für $d > 50$ nm

Obwohl auf rein klassischer Fluidodynamik basierend, sind aerodynamische Linsen eine relativ neue Entwicklung. Blenden und Düsen werden schon lange zur Überführung von Molekülen, Clustern und Nanopartikeln in Vakuumkammern verwendet. Versuche mit mehreren Blenden scheiterten in der Regel an den fehlenden theoretischen Grundlagen hierzu. Erst schnelle Computer und Fluid-Simulationsprogramme haben es ermöglicht den Fluss von Partikeln durch mehrere Blenden zu berechnen und die Funktionsprinzipien zu verstehen.

#### Grundprinzip

Eine aerodynamische Linse ist vom Prinzip her ein Rohr von 10-30 cm Länge, in das mehrere Blenden eingebaut sind. Trifft nun ein durch einen Luftstrom getragenes Partikel auf eine solche Blende, so wird das Partikel mit den Stromlinien des Trägergases mitgeführt. Hat das Partikel eine geringe Dichte und Größe, so kann es den Stromlinien folgen. Ist das Partikel von hoher Dichte oder sehr groß, so kann es den Stromlinien nicht folgen und wird aufgrund seiner Trägheit an den Wänden der Linse oder der Blende deponieren (siehe Abschnitt 2.1.2). Für einen kleinen Bereich des Verhältnisses von Dichte und Größe des Partikels ergibt sich ein Sonderfall. Das Partikel kann dann zwar den Stromlinien durch die Blende folgen, aber bei der anschließenden Expansion des Trägergases ist die Trägheit des Partikels zu groß. Es kann den Stromlinien nicht mehr folgen und bewegt sich auf Stromlinien weiter, die nahe dem Radialzentrum der aerodynamischen Linse liegen (siehe Abb. 2.1). Im Optimalfall würde sich das Partikel direkt im Radialzentrum weiterbewegen. Technisch ist diese Bedingung aufgrund der Polydispersität der Partikel nicht realisierbar, daher wird der resultierende Partikelstrahl immer eine endliche Breite von einigen Zehntel-Millimetern aufweisen.

Soll ein größerer Bereich an Partikelgrößen auf das Radialzentrum der Linse fokussiert werden, verwendet man mehrere Blenden verschiedener Größe hintereinander. Bereits im Radialzentrum befindliche Partikel werden von nachfolgenden Blenden nicht mehr beeinflusst, zentrumsnahe Partikel werden lediglich geringfügig defokussiert.



**Abb. 3.15:** Schematische Darstellung der Partikelbewegung durch eine klassische aerodynamische Linse,  $d_p \hat{=}$  Partikeldurchmesser in relativen Einheiten

Wie bereits ausgeführt folgen zu kleine Partikel den Stromlinien, zu große Partikel derselben Dichte deponieren an den Wänden. Um die Verluste an großen Partikeln möglichst gering zu halten wird die erste Blende derart berechnet, dass sie die größten Partikel fokussiert. Es folgen Blenden für absteigende Partikelgröße, in Abb. 3.15 als  $d_p$  in relativen Werten angegeben. Am Austritt der aerodynamischen Linse ergibt sich ein Partikelstrahl aus polydispersen Partikeln der sich in Richtung der Linse ausbreitet. Die Moleküle des Trägergases werden von der Linse nicht fokussiert, und expandieren am Ausgang der Linse in beliebige Richtungen.

Der durch die aerodynamische Linse erzeugte Partikelstrahl bewegt sich in einem Vakuum gradlinig weiter, divergiert aber zum einen aufgrund von nicht exakt parallelen Trajektorien, zum anderen aufgrund der Brownschen Molekularbewegung, so dass sich ein Öffnungswinkel von einigen Millirad ergibt.

Der Druckabfall über die einzelnen Blenden ist ein entscheidender Faktor für deren Funktion. Es ist daher von hoher Wichtigkeit den Druckabfall über die Linse konstant zu halten. Verwendet wird hier eine Vordruckkammer die über eine kleine Öffnung von ca. 200  $\mu\text{m}$  Durchmesser mit der Außenluft verbunden ist und Partikel ansaugt. Je nach den genauen Parametern der aerodynamischen Linse muss ein anderer Vordruck vorhanden sein, und somit eine andere Eintrittsöffnung.

Den Abschluss einer aerodynamischen Linse bildet eine beschleunigende Düse. Diese Düse bestimmt letztendlich die Geschwindigkeit, mit der die Partikel in das Vakuum überführt werden. Über das Design dieser Düse gibt es sehr unterschiedliche Vorschläge. Dahneke beschreibt eine konvergierende Düse [70][71], Fernandez de la Mora eine flache Blende [72][73], Kievit [74] eine Kapillare und Liu [17] verwendet eine Kombination aus Kapillare und Blende. Ein eindeutiges, einheitliches Optimum lässt sich aus der Literatur nicht ermitteln. Die beschleunigende Düse ist ein relativ wichtiges Bauteil für aerodynamische Linsen. Eine ungünstige Form kann zu Überschallgeschwindigkeiten der Partikel führen und damit zu deren Divergenz. Dies tritt

z.B. auf, wenn der Enddurchmesser der beschleunigenden Düse größer ist, als der Startdurchmesser.

### Berechnung

Die Berechnung einer aerodynamischen Linse setzt zunächst voraus, dass man das Flussfeld des Trägergases ermittelt. Für eine gegebene Geometrie der Linse kann man die Reynoldszahl und die Machzahl nach Gl. 2.29 und Gl. 2.30 bestimmen.

Hat man das Flussfeld ermittelt, werden Partikel in die Rechnung eingefügt, deren Berechnung auf Grundlage von Stokeszahl, Knudsenzahl und Reynoldszahl erfolgt.

### Numerik einer Blende

Zur Berechnung des Kontraktionsfaktors einer Blende sind numerische Lösungen des Impulssatzes, Energiesatzes und der Kontinuitätsgleichung nötig. Entsprechende Rechnungen wurden von Liu 1995 für  $Re = 100$  durchgeführt [17][75]. Es ergeben sich diverse Abhängigkeiten, die hier nur kurz wiedergegeben werden. Für nähere Details und Graphen sei auf den Artikel von Liu verwiesen.

Für eine bestimmte Linsengeometrie ergibt sich eine optimale Stokeszahl  $St_0$  bei der  $\eta = 0$  wird. Weiter ergibt sich eine kritische Stokeszahl  $St_{-1}$ , bei der  $\eta = -1$  wird. Für den Bereich zwischen  $\eta = \pm 1$  nähern sich die Partikeltrajektorien dem Radialzentrum. Negative Werte geben an, dass das Partikel das Radialzentrum durchquert, was aber durchaus in einer zentraleren Trajektorie enden kann. Ein Ergebnis der Rechnungen von Liu ist, dass die Dicke der Blende keinen großen Einfluss auf den Kontraktionsfaktor hat. Dies ist gegenteilig zu den Ergebnissen von Schild [26], wo eine Verringerung des effektiven Blendendurchmessers für dünne Blenden beobachtet wurde.

Einen großen Einfluss auf den Kontraktionsfaktor hat das Verhältnis von Rohrdurchmesser zum Blendendurchmesser, sofern das Verhältnis größer als 5:1 ist. Für ein Verhältnis kleiner als 2,5:1 kann ein optimaler Kontraktionsfaktor gar nicht erreicht werden.

Der Radialabstand des Ausgangspunktes des Partikels hat nach Liu einen linearen Zusammenhang mit dem Kontraktionsfaktor. Je weiter entfernt das Partikel vom Radialzentrum ist, desto größer der Faktor. Dies hängt damit zusammen, dass die Flussgeschwindigkeit nahe der Rohrwand kleiner ist als im Radialzentrum.

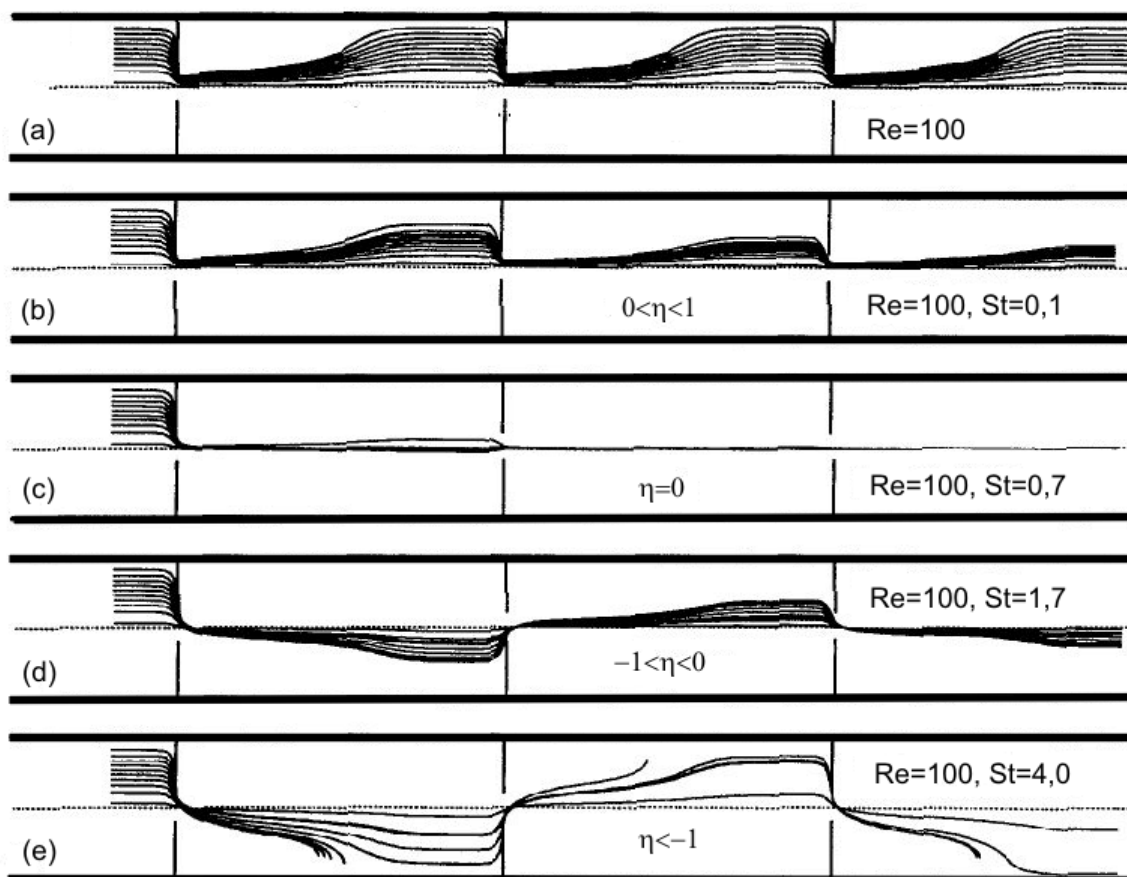
Eine interessante Abhängigkeit ergibt sich für die Reynoldszahl. Für große Stokeszahlen nimmt der Kontraktionsfaktor mit steigender Reynoldszahl ab, nimmt also

große negative Werte an. Für kleine Stokeszahlen ist fast keine Abhängigkeit von der Reynoldszahl feststellbar.

Knudsenzahl und Machzahl haben nur einen geringen Einfluss auf den Kontraktionsfaktor.

### Numerik des Blendensystems

In einem Blendensystem multiplizieren sich die Kontraktionsfaktoren der Einzelblenden für jede Partikelgröße. In Abb. 3.16 sind einige Fälle für aerodynamische Linsen aufgeführt.



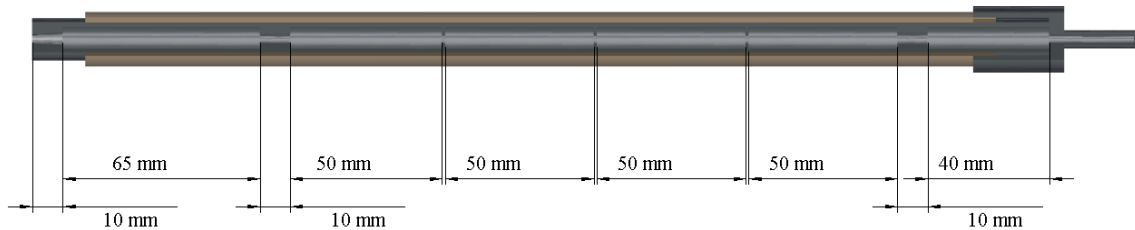
**Abb. 3.16:** Von Liu et al. numerisch berechnete Partikeltrajektorien für Blendensysteme [17]

Im Fall (a) sind zum Vergleich die Stromlinien des Trägergases dargestellt. Fall (b) bis (e) zeigen die Partikeltrajektorien für verschiedene Stokeszahlen bei monodispersen Partikeln. Alle drei Blenden haben hier jeweils dieselbe Größe, so dass sich die Kontraktionsfaktoren multiplizieren. Man erkennt, dass sich die Trajektorien für

kleine Stokeszahlen (0,1 bis 1,7) der Radialachse annähern. Im Fall (d) findet zwar eine Durchquerung der Radialachse statt, aber die Partikel werden weiter fokussiert. Im Fall (e) mit einer Stokeszahl von 4,0 treten massive Partikelverluste auf. Lediglich 10% der Partikel erreichen den Linsenausgang.

### Praktische Umsetzung

Auf Basis der obigen Analysen wurde eine aerodynamische Linse nach Simulationen von Zhang et al. [18][76] in Anlehnung an Shu et al. [11] gebaut und getestet. Der Aufbau ist in Abb. 3.17 dargestellt.



**Abb. 3.17:** Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten aerodynamischen Linse

Die aerodynamische Linse hat einen Innendurchmesser von 10 mm und von rechts nach links folgende Bauteile:

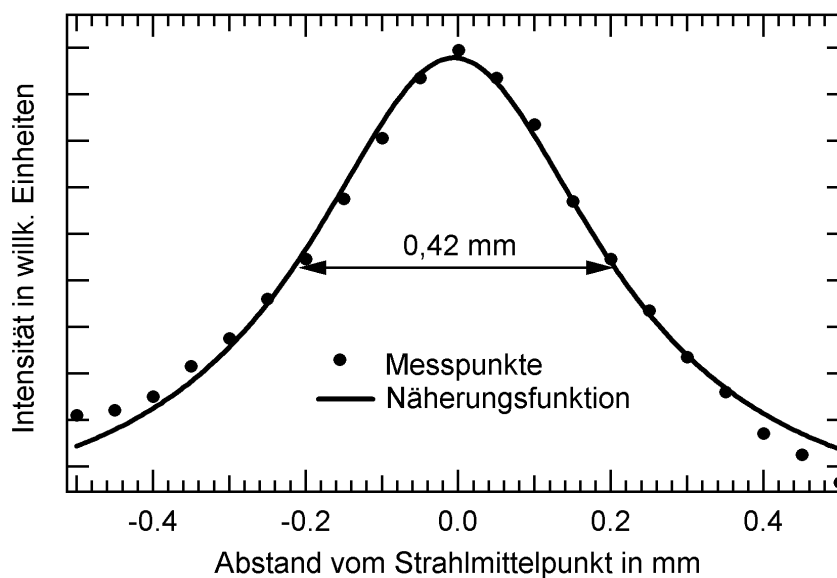
- Eintrittsöffnung mit Vorkammer
- Erste Blende mit 5,3 mm Öffnung
- Zweite Blende mit 5,0 mm Öffnung
- Dritte Blende mit 4,7 mm Öffnung
- Vierte Blende mit 4,44 mm Öffnung
- Fünfte Blende mit 4,24 mm Öffnung
- Beschleunigende Düse mit 3,94 mm Öffnung

Die erste Blende ist 10 mm breit ausgeführt, um Unstetigkeiten aus der vorherigen Kammer auszugleichen. Die fünfte Blende ist ebenfalls breiter ausgeführt. Nach Zhang [18] führt dieses zu einer verstärkten Kontraktion der Partikel. Die beschleunigende Düse ist konisch zulaufend ausgeführt, in Anlehnung an Zhang et al. [76].

Der Druck in der ersten Kammer sollte nach Zhang 278 Pa betragen, und der Austrittsdruck 0,1 Pa. Damit ergibt sich nach [77] ein Fluss durch die Linse von 0,1 L/min was mit einer Eintrittsöffnung der Größe 100  $\mu\text{m}$  zu erreichen wäre. Aus technischen Gründen und um eine hohe Gesamtteilchenzahl zu erreichen wurden die Werte in unseren Experimenten modifiziert. Die Blenden wurden geringfügig vergrößert, der

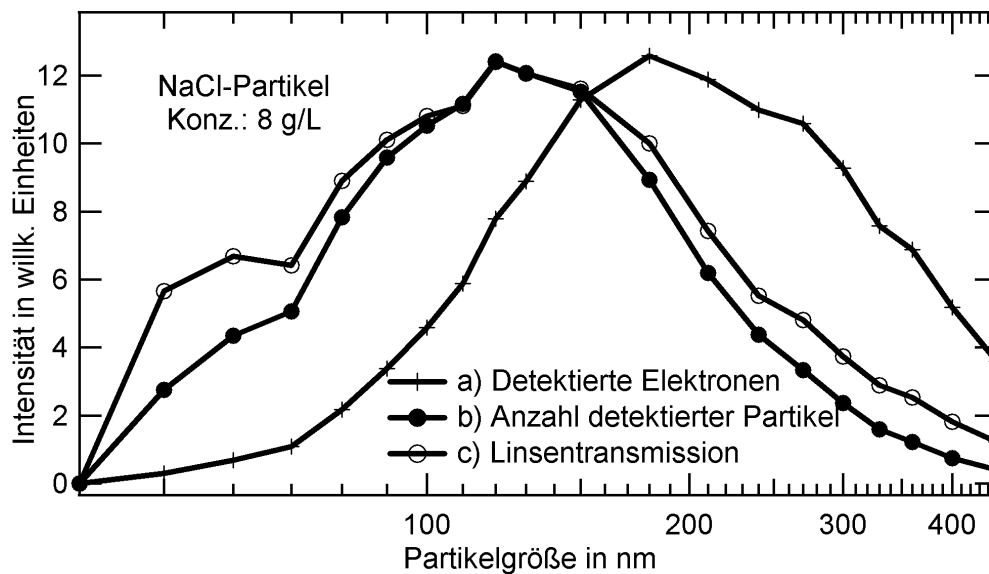
Einlassdruck lag bei 800 Pa, der Austrittsdruck lag bei 10 Pa und der Fluss bei 2,3 L/min. Als am effektivsten hat sich eine Einlassöffnung von 180  $\mu\text{m}$  erwiesen. Eine 130  $\mu\text{m}$ -Einlassöffnung verringert zwar den Vordruck der Linse, resultiert aber in einem Faktor 2 schlechteren Partikelsignal. Der höhere Fluss hat nach Zhang [76] einen schmaleren Divergenzwinkel für kleine Partikel zur Folge, aber erhöht natürlich insbesondere auch den Durchsatz der Linse und die Effektivität des Zuleitungssystems. Der höhere Druck verringert zwar den Kontraktionsfaktor für die Partikel, dieses aber insbesondere für große Partikel, was in unseren Experimenten in einer starken Reduzierung von aggregierten Partikeln resultiert.

Testmessungen haben ergeben, dass der resultierende Partikelstrahl im Wechselwirkungszentrum eine relativ schmale Breite von kleiner als 0,5 mm aufweist. Eine Analyse mit Hilfe von Normal-Quantil-Plots ergibt eine bessere Übereinstimmung mit einer Lorentz-Verteilung als mit einer Gauß-Verteilung, offensichtlich auf Grund der Überfaltung von Partikelstrahlverteilung mit dem Lichtstrahlprofil. Die Form der Verteilung legt eine quadrierte Näherungsfunktion nahe aber die resultierende Näherung würde ein falsches Maximum liefern. Die Näherung erfolgte daher auf Basis einer Lorentz-Verteilung und liefert eine Halbwertsbreite von ca. 0,42 mm  $\pm$  0,04 mm.



**Abb. 3.18:** Ermittlung der Breite des Partikelstrahls in 14 cm Entfernung vom Linsenaustritt

Zur Ermittlung der optimalen Linsentransmission wurde die Partikelgröße von NaCl-Nanopartikeln mit Hilfe des DMA im Bereich von 40-450 nm variiert und die Elektronenemission bei 204,2 eV Anregungsenergie mit einem Elektronendetektor aufgenommen. In Abb. 3.19 ist das Messergebnis als Kurve a) dargestellt.



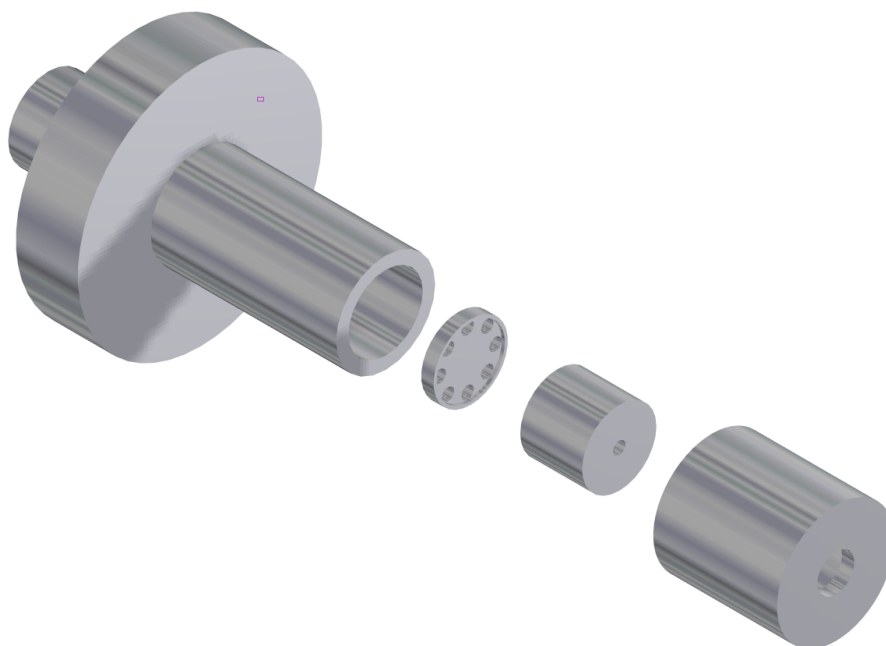
**Abb. 3.19:** Ermittlung des Transmissionsoptimums der aerodynamischen Linse

Kurve b) ergibt sich aus der Division des Messsignals durch die Querschnittsfläche der Partikel, und somit der Wahrscheinlichkeit von einem Photon getroffen zu werden. Diese Partikelverteilung wurde anschließend noch durch die vom SMPS-System ermittelte Partikelverteilung dividiert, so dass sich die in Kurve c) dargestellte Transmissionsfunktion der aerodynamischen Linse ergibt. Man erkennt ein Maximum der Transmission bei 120 nm und einen logarithmisch annähernd gleichmäßigen Abfall zu größeren und kleineren Partikeln. Da der Querschnitt sich jedoch stark auf die Detektionswahrscheinlichkeit auswirkt, sind bei kleinen Partikelgrößen keine hohen Signalintensitäten zu erwarten, was sich auch in den Experimenten bestätigt hat.

### 3.3.2 Impaktor als aerodynamische Linse

Aufgrund der nicht ausreichenden Effizienz der klassischen aerodynamischen Linsen für Nanopartikel kleiner als 100 nm wurden verschiedene Alternativen getestet. Eine der Alternativen wird in dieser Arbeit als Impaktorlinse bezeichnet, da die Funktionsweise auf demselben Prinzip beruht, wie der bereits beschriebene Impaktor. 2001 wurde diese Linsenbauart erstmals von Piseri et al. [78] vorgestellt, als Anwendung für die Fokussierung von Clustern im Vakuum. Nach Middha und Wexler [79] soll diese Linse sehr effektiv mit hohen Eingangsdrücken bis zu 2700 Pa arbeiten, andererseits ist nach Tafreshi et al. [80][81] lediglich eine Verbesserung der radialzentrischen Partikelintensität um einen Faktor sieben erreichbar.

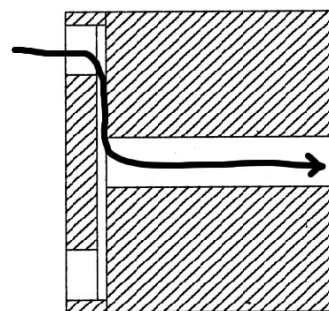




**Abb. 3.20:** Aufbau der verwendeten Impaktorlinse nach Piseri et al. [78]

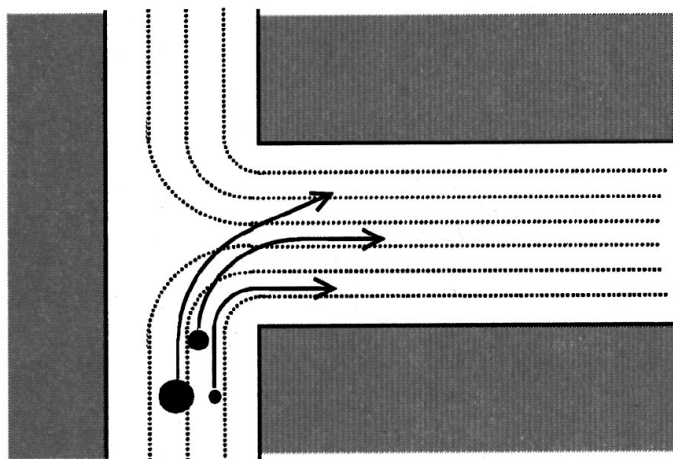
Die Linse besteht im wesentlichen aus zwei Bauteilen, die in Abb. 3.20 in der Mitte dargestellt sind: Eine Lochscheibe und eine Kapillardüse. Die Lochscheibe hat auf der der Düse zugewandten Seite einen Rand von 0,5 mm Dicke, der für einen Spalt zwischen den Löchern und der Düse sorgt.

Treten Partikel durch die Lochscheibe in diesen Spalt ein, so werden die Stromlinien um  $90^\circ$  umgelenkt, und Partikel mit einer zu großen Masse deponieren auf der Düse. Anschließend werden die Stromlinien durch die Düse gelenkt, wo erneut eine  $90^\circ$  Ablenkung erfolgt, die aber keine Impaktorwirkung hat, da der Luftstrom radial aus allen Winkeln gleichmäßig zum Zentrum strömt. Je nach angelegtem Eingangs- und Ausgangsdruck werden Partikel mit zu großer Masse aus dem Partikelstrom entfernt. Die Impaktorlinse fokussiert also nicht einen bestimmten Größenbereich der Partikel, sondern filtert Partikel oberhalb einer Grenzgröße aus dem Strom heraus.



**Abb. 3.21:** Querschnitt durch eine Impaktorlinse [78]

Die im Trägergas verbleibenden Partikel werden an der zweiten 90° Umlenkung in die Austrittsrichtung umgelenkt, wobei die in der Düse vorliegende hohe Stromliniendichte die Partikel auf hochgradig parallele Bahnen ausrichtet.



**Abb. 3.22:** Partikelbewegung an der zweiten Umlenkung [78]

In den Experimenten mit der Impaktorlinse konnten im Labor mit Multiphotonenanregung durch einen Excimer-Laser keine Partikel im Vakuum nachgewiesen werden. Am Elektronenspeicherring konnte ein NEXAFS-Spektrum von 100 nm NaCl-Partikeln an der Chlor L-Kante aufgenommen werden, aber die Intensität war im Vergleich mit der klassischen aerodynamischen Linse um einen Faktor drei geringer, ebenso bei 70 nm. Die Experimente mit der Impaktorlinse wurden daraufhin eingestellt.

### 3.3.3 Aerodynamische Linsen für $d < 30$ nm

#### Grundprinzip

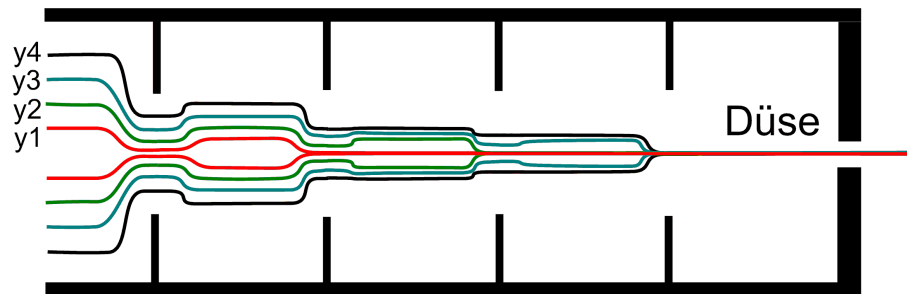
Bei aerodynamischen Linsen für  $d_p < 30$  nm (im Folgenden als aerodynamische Nanolinse bezeichnet), spielt die Brownsche Molekularbewegung eine entscheidende Rolle. Die Molekularbewegung ließe sich durch Kühlung ausschalten, was aber technisch aufwendig wäre, und die Analyse vieler Substanzen von vorne herein ausschließen würde.

Eine Alternative bietet sich, wenn man von einem Mehrgrößen-Linsensystem auf ein monodisperses Linsensystem ausweicht. In dem Fall reicht eine einzige Blende für die Fokussierung aus. Der Fokussiereffekt kann dann durch mehrfache Anwendung von Blenden für dieselbe Partikelgröße erheblich verstärkt werden. Nach Liu et al.

multiplizieren sich die Kontraktionsfaktoren der einzelnen Linsen [17], so dass die Kontraktion sich bei identischen Linsen mit der Linsenzahl potenziert:

$$\eta = \prod_{i=1}^N \eta_i \quad (3.20)$$

In Abb. 3.23 ist die Funktionsweise einer aerodynamischen Nanolinse schematisch dargestellt. Alle Blenden bis auf die Abschlussblende sind gleich groß, und Partikel mit gleicher Größe und Dichte werden von verschiedenen Startpositionen aus ( $y_1, y_2, y_3, y_4$ ) unterschiedlich stark radial zentriert. Die nach der ersten Blende erreichte Position fungiert dann an der nächsten Blende als neue Initialposition. Mit jeder Blende wird der Strahldurchmesser daher kleiner. Ein theoretisches Limit bildet lediglich die Brownsche Molekularbewegung, die die Nanopartikel wieder auseinander driften lässt.



**Abb. 3.23:** Schematische Darstellung der Partikelbewegung durch eine aerodynamische Nanolinse

Zhang et al. [18] hatten berechnet, dass das Minimallimit für die Partikelgröße in klassischen aerodynamischen Linsen aufgrund der Brownschen Molekularbewegung 15 nm beträgt. Wang et al. [15][82] konnten jedoch zeigen, dass aerodynamische Nanolinsen auch bei Partikeln unter 15 nm noch eine gute Fokussierwirkung haben [15].

Die Berechnung von aerodynamischen Nanolinsen unterscheidet sich grundlegend von der Berechnung aerodynamischer Linsen für  $d_p > 50$  nm. Nach [15][82] werden aerodynamische Nanolinsen derart entwickelt, dass ihr Operationsbereich möglichst weit vom Knudsenlimit entfernt liegt. Die Knudsenzahl  $Kn$  kann daher als 0,1 angenommen werden. Auch Machzahl und Reynoldszahl können als quasikonstant angesehen werden, wie im Folgenden gezeigt wird.

Zur Berechnung der Blendengröße für die Fokussierung einer definierten Partikelgröße kann man Gl. (2.27) umstellen. Man erhält dann:

$$d_b = \sqrt[3]{\frac{2\rho_p d_p^2 C \dot{m}}{9\pi\rho_g \mu St}} \quad (3.21)$$

Den Massenfluss durch die Blende erhält man aus Gl. (2.8) mit dem Ausbreitungsfaktor nach Bean [16]:

$$Y = 1 - (0,410 + 0,350\beta^4) \frac{\Delta p}{\gamma p_1} \quad (3.22)$$

- $\beta \hat{=}$  Verhältnis  $d_{Blende}$  zu  $d_{Rohr}$
- $\gamma \hat{=}$  Spezifische Wärmekapazität des Trägergases
- $p_1 \hat{=}$  Eingangsdruck in  $Pa$
- $\Delta p \hat{=}$  Druckdifferenz in  $Pa$

und dem Entladungskoeffizienten nach Wang [15]:

$$C_d = \begin{cases} 0,1373\sqrt{Re} & (Re < 12) \\ 1,118 - 0,8873 \ln(Re) + 0,3953 \ln(Re)^2 \\ -0,07081 \ln(Re)^3 + 0,005551 \ln(Re)^4 & (12 \leq Re < 5000) \\ -0,0001581 \ln(Re)^5 & (12 \leq Re < 5000) \\ 0,59 & (Re \geq 5000) \end{cases} \quad (3.23)$$

Entscheidend für die weitere Berechnung ist der Operationsdruck der Linse. Drei Drücke sind zu betrachten: Der optimale Druck für die Fokussierung  $p_f$ , der minimale Druck um die Schallgeschwindigkeit nicht zu überschreiten  $p_{Ma}$  und der Mindestdruck, damit der Fluss stetig bleibt  $p_{Kn}$  [25]. Der Fokussierdruck ergibt sich aus Gleichung (2.27) und dem idealen Gasgesetz zu:

$$p_f = \frac{2\dot{m}RT}{9\pi M St_0} \frac{\rho_p d_p^2 C}{d_b^3 \mu} \quad (3.24)$$

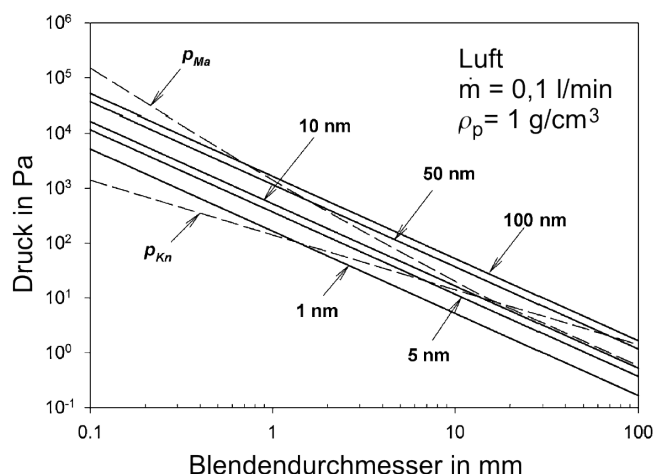
Die anderen beiden Drücke ergeben sich nach Wang zu [15]:

$$p_{Ma} = \frac{\dot{m}}{CYA_b} / \sqrt{\frac{2M}{RT_1} x_c} \quad (3.25)$$

$$p_{Kn} = \frac{2}{d_b Kn^*} \lambda_r \frac{T_1}{T_r} p_r \frac{1 + S/T_r}{1 + S/T_1} \quad (3.26)$$

Werte mit Index  $r$  bezeichnen Referenzwerte nach Rader [24][15]. Index 1 bezieht sich auf den Einlassdruck.

Fokussierung der Partikel erfolgt nur, wenn der Operationsdruck höher als  $p_{Ma}$  und  $p_{Kn}$  liegt. Abb. 3.24 stellt die Situation grafisch dar.



**Abb. 3.24:** Verteilung der Drücke nach Wang [15]

Nur Partikel deren Einlassdruck oberhalb der gestrichelten Linien in Abb. 3.24 für  $p_{Ma}$  und  $p_{Kn}$  liegt, werden fokussiert. Technisch bedingt ist es günstiger mit einem hohen Einlassdruck zu arbeiten, und daher wird in der Regel ein Druck nahe dem Schnittpunkt  $p_f$  mit  $p_{Ma}$  ausgewählt.

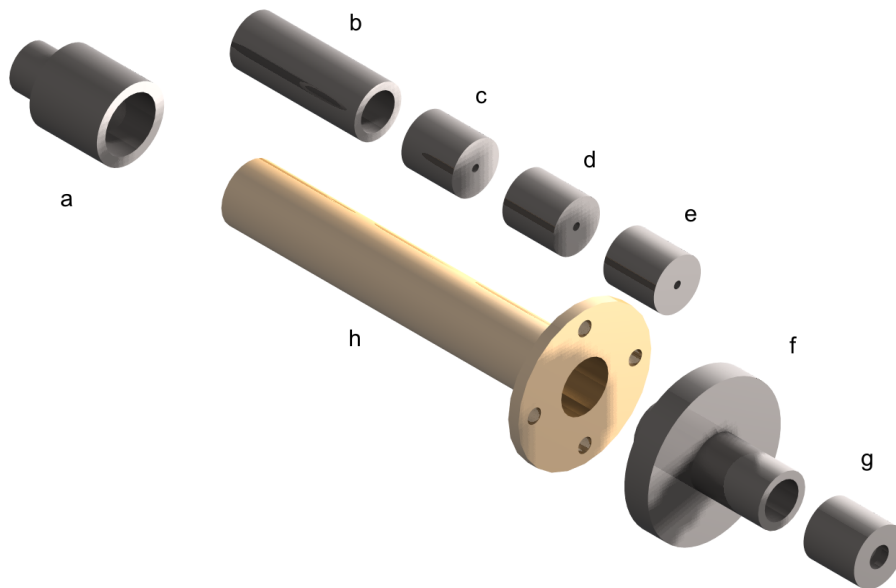
Problematisch sind kleine Partikel, deren Fokussierdruck überhaupt nicht oberhalb von  $p_{Ma}$  und  $p_{Kn}$  liegt, oder wo technische Grenzen eine Operation in diesem Bereich nicht zulassen. Eine Möglichkeit diese Partikel zu fokussieren besteht in der Verwendung einer suboptimalen Stokeszahl. Eine kleinere Stokeszahl bewirkt eine Erhöhung des Fokussierdruckes. Mit einer Stokeszahl von 0,3 lassen sich z.B. 3 nm-Partikel mit Blenden zwischen 1,5 mm und 2,8 mm Durchmesser fokussieren. Verwendet man nun mehrere suboptimale Blenden in Serie ergibt sich in diesem Fall nach Gl. (3.20) eine Kontraktion von  $(0,3)^n$ .

Die Verwendung von mehreren identischen Blenden berücksichtigt noch nicht den Druckabfall über eine Blende. Der Einlassdruck der zweiten Blende ist kleiner als der Einlassdruck der ersten Blende und somit muss sich für eine optimale Fokussierung auch der Blendendurchmesser der zweiten Blende ändern. Wang et al. konnten mit Simulationsrechnungen zeigen, dass eine aerodynamische Linse mit steigendem Blendendurchmesser bessere Fokussiereigenschaften für eine Partikelgröße besitzt, als Linsen mit konstantem Blendendurchmesser [82].

Die Berechnung einer Nanolinse mit steigendem Blendendurchmesser ist mit den oben angeführten Einschränkungen über eine rekursive iterative Prozedur möglich. Zunächst wird der Schnittpunkt  $p_{Ma}$  mit  $p_f$  bestimmt, der Blendendurchmesser für die kleinste gewünschte Partikelgröße bestimmt und schließlich überprüft, ob der Fluss kontinuierlich und laminar ist. Ist dies nicht der Fall, wird die Prozedur

erneut mit geringerem Druck durchlaufen. Ist die erste Blende ermittelt, ergeben sich die folgenden Blenden aus dem Druckabfall durch die vorherigen Blenden. Eine detaillierte Beschreibung der Prozedur findet sich bei Wang et al. [15] [25].

Auf Basis der mit obiger Routine durchgeführten Berechnungen und Kontrollsimulationen mit Fluent von Wang et al. [82] wurde zu Testzwecken die in Abb. 3.25 dargestellte aerodynamische Nanolinse konstruiert.



**Abb. 3.25:** Aerodynamische Nanolinse

Die abgebildeten Bauteile haben folgende Eigenschaften:

- a) 180  $\mu\text{m}$  Eintrittsöffnung mit Relaxationskammer
- b) 37 mm Distanzstück um einen laminaren Fluss zu gewährleisten
- c) 2,5 mm-Blende mit 14 mm Distanzstück
- d) 3,1 mm-Blende mit 14 mm Distanzstück
- e) 3,95 mm-Blende mit 14 mm Distanzstück
- f) Andruckhalterung mit integrierter 5 mm-Blende
- g) Beschleunigende Düse mit 5,65 mm Durchmesser
- h) Führungsrohr für die Blenden

Die Simulationen von Wang et al. sagen bei Betrieb mit Argon eine gute Transmission für 7-30 nm-Partikel voraus. Für 10 nm-Partikel sollte eine Transmission von 90% erreicht werden und eine Divergenz des Partikelstrahles von 30 mRad.

Getestet wurde die Linse, indem die ins Vakuum überführten Partikel auf eine Mikrokanalplatte gelenkt wurden. Die ermittelten Signalintensitäten sind bei 30 nm-Partikeln drei mal so hoch, wie bei der klassischen aerodynamischen Linse. Unterhalb

von 30 nm ist nur noch mit der aerodynamischen Nanolinse ein Signal detektierbar. Die kleinsten mit der aerodynamischen Nanolinse nachgewiesenen Partikel waren ca. 18 nm groß (Ludox AM-30). Messungen an kleineren Partikeln waren bisher nicht möglich, da keine Partikel mit optimiertem Verhältnis von Größe, Dichte und elektronischen Eigenschaften zur Verfügung standen.

Durchmesser	KAL	ANL	ANL+Führung
50 nm	130		11000
40 nm	100		
30 nm	45	140	2000
25 nm	0	90	600
20 nm	0	55	100

**Tab. 3.2:** Vergleich der relativen Zählraten zwischen der klassischen aerodynamischen Linse (KAL) und der aerodynamischen Nanolinse (ANL) in Pulsen/s.

In Tabelle 3.2 ist ein Vergleich der beiden aerodynamischen Linsen dargestellt. Die Werte geben jeweils die Anzahl der Pulse pro Sekunde als Differenz zur Pulsanzahl ohne Partikel an. Für den Vergleich wurden Natriumchloridpartikel mit 1,5 g/L verwendet. Auffällig ist, dass die Signalintensität der aerodynamischen Nanolinse bei 30 nm Partikeln offensichtlich vergleichbar ist mit der Signalintensität der klassischen aerodynamischen Linse bei 50 nm Partikeln.

In der dritten Spalte der Tabelle ist die Entwicklung der Signalintensität für die aerodynamische Nanolinse dargestellt, wobei in diesem Fall Snowtex-Partikel Verwendung fanden, und die Partikel innerhalb der Vakuumkammer von einem linearen elektrodynamischen Oktopol geführt wurden. Der starke Abfall zu kleineren Partikeln ist in erster Linie auf die Verteilungsfunktion der Partikelgröße zurückzuführen. Die Partikel wurden mit dem Druckluftzerstäuber erzeugt, was generell in einer geringeren Partikelanzahl bei kleineren Partikeln resultiert, und anschließend mit dem DMA größenselektiert.

Der Vergleich zeigt, dass für Partikel kleiner als ca. 40 nm eindeutig die aerodynamische Nanolinse eine bessere Transmission aufweist, als die klassische aerodynamische Linse.

### 3.4 Elektronenspeicherring

Ein Elektronenspeicherring, wie er in dieser Arbeit genutzt wurde, dient der Erzeugung von Synchrotronstrahlung welche anschließend monochromatisiert und für

verschiedenste Experimente verwendet werden kann. Das Prinzip der Synchrotronstrahlung ist hinlänglich bekannt und kann bei [83] oder [39] nachgelesen werden. Die in dieser Arbeit präsentierten Experimente wurden ausschließlich am Berliner Elektronensynchrotron BESSY II durchgeführt.

### 3.4.1 BESSY II

Das Berliner Elektronensynchrotron ist vierstufig aufgebaut. In der ersten Stufe werden Elektronen von einer Glühkathode emittiert. Durch eine Anodenspannung werden diese auf etwa 100 keV beschleunigt. In der zweiten Beschleunigungsstufe, dem Mikrotron, durchlaufen die Elektronen einen Hochfrequenz-Linearbeschleuniger. Durch das Magnetfeld des Mikrotrons werden sie hinter dem Linearbeschleuniger auf eine Spiralbahn gebracht, die die Elektronen zurück zum Eingang des Linearbeschleunigers führt. Da die Energie der Elektronen bei jeder Periode größer wird, wird auch die Spiralbahn nach jeder Beschleunigung größer. Bei einer erreichten Energie von 50 MeV werden die Elektronen schließlich in die dritte Stufe überführt wo sie durch stetig steigende elektromagnetische Wechselfelder auf ihre endgültige Energie von 1,7 GeV beschleunigt werden.

Nach Abschluss der Beschleunigungsphase werden die Elektronen schließlich in den Speicherring injiziert. Die Elektronen bewegen sich im Speicherring in einzelnen Paketen (Bunches), wobei im Normalbetrieb 360 Pakete im Speicherring umlaufen. Im Singlebunch-Betrieb befindet sich lediglich ein Paket im Speicherring und der Maximalwert an Paketen im Multibunchbetrieb beträgt 400. Die Elektronen oder Bunches bewegen sich bei BESSY II in einem Hochvakuum von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar mit einer Umlauffrequenz von 1,25 MHz. Die Maximalanzahl an Elektronen beträgt  $1 \cdot 10^{12}$  wobei jedes Elektron eine durchschnittliche Verweildauer von 10 Stunden hat. Der von einem Bunch ausgelöste Lichtblitz hat eine Länge von 20 ps.

Zur Erhöhung der Strahlintensität sind vor den meisten Strahlrohren Wiggler oder Undulatoren vorgeschaltet. Wiggler und Undulatoren sind periodisch angeordnete Magnete unterschiedlicher Polarität, die die Strahlung in Intensität und Kohärenz verstärken. Durch diese periodische Anordnung von Magneten werden die Elektronen auf eine sinusförmige Bahn gezwungen, wobei sie Strahlung emittieren deren Energie vom Auslenkungswinkel abhängt. Der Unterschied zwischen Undulator und Wiggler liegt in der Stärke der Auslenkung.

Im Wiggler erfahren die Elektronen durch starke Magnetfelder eine große Auslenkung, was zu hoher Photonenenergie der emittierten Strahlung führt. Aufgrund der



hohen Auslenkung und dem damit verbundenen hohen Strahlungswinkel zur Achse des Wigglers interferieren die erzeugten Strahlungskeulen nicht. Es resultiert ein breites Strahlungsspektrum mit relativ schwachen Lichtintensitäten.

Im Undulator ist die Bahn der Elektronen so gewählt, dass kleine Auslenkungen der Elektronen Interferenz von Harmonischen aller Strahlungskeulen erlauben. Dies führt zu einem scharfen Strahlungsspektrum hoher Brillianz bei gleichzeitig hoher Intensität aber relativ geringer Photonenenergie [57].

### 3.4.2 Strahlrohr UE49/2 PGM1

Das Undulator-Strahlrohr UE49/2PGM1 ist mit drei planaren Gittern ausgestattet, ein 600  $\text{Linien/mm}$ -Gitter und zwei 1200  $\text{Linien/mm}$ -Gitter. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente war eine maximale Photonenausbeute wichtiger, als eine hohe Auflösung. Die Photonenausbeute des 600  $\text{Linien/mm}$ -Gitters liegt etwa einen Faktor 2-3 höher als die Photonenausbeute des 1200  $\text{Linien/mm}$ -Gitters, und daher wurde für die Experimente ausschließlich das 600  $\text{Linien/mm}$ -Gitter eingesetzt. Der Lichtfluss für den Messbereich 85-600 eV bei einer Austrittsspaltbreite von 150  $\mu\text{m}$  und einem Ringstrom von 100 mA beträgt bei diesem Gitter  $1 - 5 \cdot 10^{13}$  Photonen/s und die Auflösung ist besser als  $E/\Delta E = 10000$  [84].

Das Strahlrohr ist mit einem horizontalen Refokussierspiegel ausgestattet, wodurch eine horizontale Breite der Synchrotronstrahlung am Experiment von 70  $\mu\text{m}$  erreicht wird. Die vertikale Ausdehnung ist eine Abbildung des Austrittsspalt und beträgt minimal 20  $\mu\text{m}$  [85].

### 3.4.3 Strahlrohr UE52 SGM

Das Undulator-Strahlrohr UE52 SGM ist mit drei sphärischen Gittern ausgestattet. Im Gegensatz zum UE49/2 PGM1 ist die Photonenausbeute nicht über den gesamten verwendeten Energiebereich für ein Gitter besser. Das 900  $\text{Linien/mm}$ -Gitter ist am besten geeignet für den Energiebereich 90-300 eV. Die Photonenausbeute liegt dort zwischen  $1 \cdot 10^{11}$  Photonen/s und  $2 \cdot 10^{12}$  Photonen/s bei 20  $\mu\text{m}$  Spaltbreite. Das 1200  $\text{Linien/mm}$ -Gitter hat seinen optimalen Operationsbereich zwischen 300 eV und 650 eV. Die Photonenausbeute liegt zwischen  $2 \cdot 10^{10}$  Photonen/s und  $2 \cdot 10^{11}$  Photonen/s. Das 1500  $\text{Linien/mm}$ -Gitter wird für den Bereich oberhalb von 650 eV verwendet, wobei die Photonenausbeute ab 900 eV stark abnimmt. Die Photonenausbeuten wurden mit einem 20  $\mu\text{m}$  Spalt bei 0,1% Bandbreite gemessen [86].

Das Strahlrohr ist mit zwei Refokussierspiegeln ausgestattet, einem sphärischen Spiegel, der den Austrittsspalt auf den Experimentfokus abbildet und einem horizontal elliptischen Spiegel, der die horizontale Fokussierung auf den Experimentierpunkt ermöglicht. Es ergibt sich eine horizontale Fokussiergröße von  $37 \mu\text{m}$  und eine vom Austrittsspalt abhängige vertikale Fokussierung, die im Optimalfall  $14 \mu\text{m}$  beträgt [86].

## 3.5 Detektion

### 3.5.1 Elektronendetektor

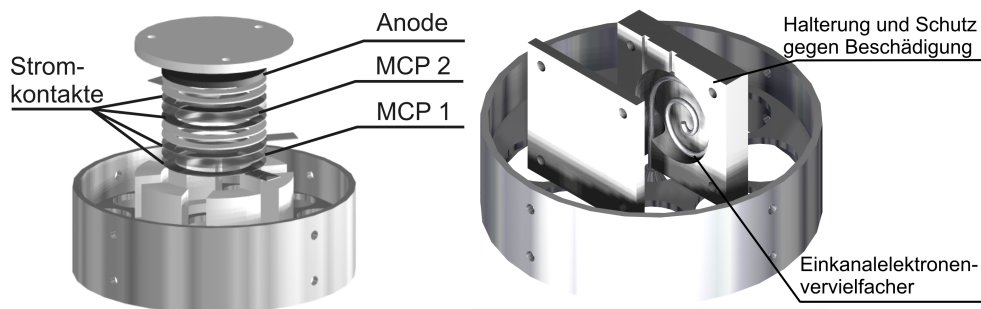
Zur Messung der Ionen, Elektronen und der zu untersuchenden Materie wurde ein modulares Detektorsystem konzipiert. Die Anforderungen an das System sind:

- Sowohl Elektronen als auch Ionen sollen detektierbar sein
- Bei Elektronendetektion müssen u.a. gestreute Elektronen von der Oberfläche der Vakuumkammer weitestgehend ausgeblendet werden
- Gasphasenmessungen an Molekülen sollen möglich sein
- Verschiedene Sekundärelektronenvervielfacher (Mikrokanalplatten (MCPs), Einkanalelektronenvervielfacher (Channeltron), Phosphorschirm-MCPs) sollen einsetzbar sein

Sowohl für Ionendetektion als auch für Imaging-Detektion ist ein feldfreies Flugrohr für die Ionen bzw. Elektronen notwendig [87]. Für Imaging-Detektion muss dieses Flugrohr zudem aus  $\mu$ -Metall bestehen. Für Gesamtelektronendetektion ist ein Flugrohr nicht erforderlich, kann aber zur Abschirmung von Störeelektronen verwendet werden. Das in dieser Arbeit verwendete Flugrohr hat eine Länge von 245 mm und einen Durchmesser von 85 mm in Anlehnung an Rosca und Vrakking [88]. Auf die Verwendung von  $\mu$ -Metall wurde verzichtet, da Imaging-Detektion erst in einer späteren Phase des Projektes zum Einsatz kommen soll. Das Flugrohr wurde so konzipiert, dass es mittels Quetschdichtungen in einem Flansch gehalten werden kann, und eine Druckstufe zwischen Detektorkammer und Messkammer bildet. Weiterhin ist das Flugrohr elektrisch isoliert, so dass für Ionendetektion eine Spannung an dem Flugrohr angelegt werden kann.

Die verschiedenen Sekundärelektronenvervielfacher wurden jeweils auf einem Adapter befestigt, der einen Innendurchmesser von 85 mm aufweist und somit auf das

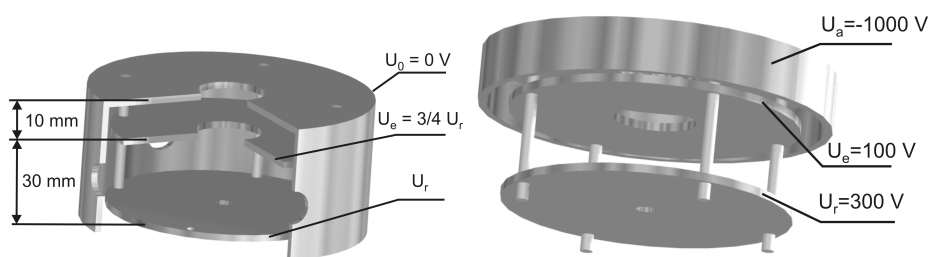
Flugrohr aufgeschoben werden kann. Der Adapter hat eine Höhe von 35 mm, wobei die verschiedenen Vervielfacher jeweils auf halber Höhe befestigt wurden. Dies hat den Vorteil, dass der Adapter sowohl an der Oberseite, als auch an der Unterseite des Flugrohres befestigt werden kann. Die Befestigung an der Unterseite ist sinnvoll, wenn man totale Elektronenausbeutekurven aufnimmt und auch alle extrem hochenergetischen Elektronen detektieren will. Der Nachteil dieser Detektionsmethode ist, dass u.a. auch alle von den Oberflächen der Vakuumkammer emittierten Elektronen ebenfalls detektiert werden. Abb. 3.26 zeigt den MCP-Adapter und den Channeltron-Adapter. Die Halterungen wurden zusätzlich mit acht 2 mm-Bohrungen versehen, um das Flugrohr mit genügend Querschnitt zu evakuieren. Sämtliche Teflonbauteile wurden in Richtung der Elektronen mit Metall verkleidet, um Aufladungseffekte zu vermeiden.



**Abb. 3.26:** Gehaltene Mikrokanalplatten und Einkanalelektronenvervielfacher

Für Elektronendetektion und Ionendetektion sind unterschiedliche Beschleunigungssysteme am Interaktionszentrum erforderlich. Während für Ionendetektion lediglich zwei Beschleunigungsplatten nach Wiley und McLaren erforderlich sind [87], ist bei der Elektronendetektion mit Flugrohr eine elektrostatische Elektronenlinse erforderlich [89]. Elektronenlinsen verändern die Tajektorien der Elektronen, so dass diese gezielt auf einen Fokuspunkt gelenkt werden können. Insbesondere bei der Imaging-Spektroskopie werden Elektronenlinsen zur Abbildung des Quellvolumens auf den Elektronenvervielfacher verwendet. Der Aufbau einer Elektronenlinse setzt im Gegensatz zur Ionendetektion drei Potentiale und somit auch drei Beschleunigungsplatten voraus.

Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau orientiert sich an dem Aufbau von Baumert [90] und ist in Abb. 3.27 dargestellt. Die Beschleunigungsplatten haben einen Durchmesser von 70 mm und die in der Grafik dargestellten Abstände und Spannungen.



**Abb. 3.27:** Beschleunigungsplatten und Spannungen am Quellvolumen; Links: Elektronendetektion mit Abschirmung und elektrostatischer Linse (Reflektorspannung  $U_r$ , negativ); Rechts: Ionendetektion mit Spannungen für Vorbeschleunigung (Reflektorspannung  $U_r$  / Extraktorspannung  $U_e$ ) und Nachbeschleunigung zum Flugrohr ( $U_a$ ).

Welche Spannung als Maximalspannung verwendet wird, hängt von der Anwendung ab. Die Fokussierung ist unabhängig von der Absolutspannung. Entscheidend ist lediglich das Spannungsverhältnis. Die oberen beiden Platten weisen eine Öffnung von 20 mm Durchmesser auf, durch die die Elektronen fokussiert werden können. Die untere Platte hat eine Öffnung von 5 mm Durchmesser, durch die Ionen das Ereigniszentrum verlassen können.

Da der Elektronendetektor für Experimente an Nanopartikeln gedacht ist, wurde er weitestmöglich mit einer Ummantelung versehen. Die Ummantelung wirkt als Druckstufe und minimiert eventuelles Hintergrundgas, welches durch die aerodynamische Linse in die Kammer eindringt. Insbesondere werden auch Störeelektronen u.a. von Oberflächen der Vakuumkammer vermieden. Simulationen mit dem Programm SimIon zeigen, dass der Detektor lediglich die Elektronen detektiert, die in einem Umkreis von ca. 1 cm um das Ereigniszentrum erzeugt werden, was experimentell auch bestätigt wird. Für Ionendetektion ist die Ummantelung des Quellvolumens nicht erforderlich, da Ionen nicht die Mobilität von Elektronen aufweisen. Für Ionendetektion wurde daher eine offene Ionenquelle konstruiert.



**Abb. 3.28:** Aufbau als MCP-Elektronendetektor mit Flugrohr. Von oben nach unten: MCP-Detektorkopf, abschirmendes Flugrohr, elektrostatische Linse.

Die Fokussierung der Elektronen hat zur Folge, dass die Elektronen je nach Energie stärker oder schlechter auf den Elektronenvervielfacher fokussiert werden. Hochenergetische Elektronen oberhalb einer bestimmten Energie werden nicht mehr auf den Vervielfacher fokussiert. Dieser Effekt ist bei Imaging-Detektion gewünscht, bei totalen Elektronenausbeutemessungen wird aber das Ergebnis verfälscht. Andererseits wird aber bei totalen Elektronenausbeuten keine Ortsauflösung gemessen, und daher kann an die Unterseite des MCPs eine positive Spannung angelegt werden. Die angelegte Spannung bildet ein attraktives Potential für Elektronen welches weit in das sonst feldfreie Flugrohr hineingreift. Vergleichsmessungen an NaCl Aerosolen an der Chlor  $L_{3,2}$ -Kante haben gezeigt, dass die totalen Elektronenausbeutekurven in dem untersuchten NEXAFS-Bereich keine Unterschiede zu Messungen ohne Flugrohr aufweisen.

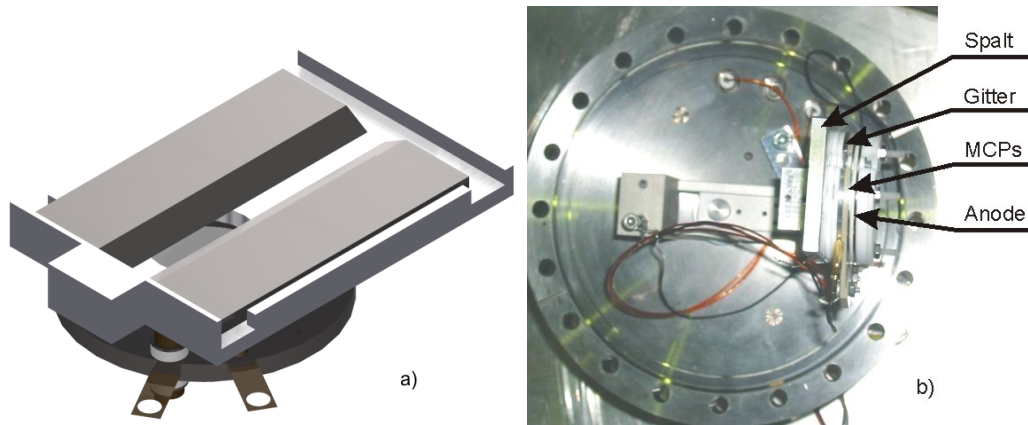
### 3.5.2 Photonendetektor

Die Detektion von Photonen erfordert einen besonders lichtempfindlichen Detektor, der gleichzeitig aber unempfindlich ist gegen Ionen und Elektronen. Die Empfindlichkeit für Photonen weicher Röntgenstrahlung wird bei dem in dieser Arbeit verwendeten Detektor durch eine mit Cäsiumiodid beschichtete doppelte Mikrokanalplatte (Burle, Chevron-MCP) erreicht.

Störungen durch Elektronen werden ausgeschlossen, indem das MCP auf Ionendetektion konfiguriert wird. Die Minimierung von Störungen durch Ionen wird erreicht, indem vor dem MCP ein Gitter eingezogen wird, welches ein positives Potential aufweist. Ionen werden von dem Gitter abgestoßen, Elektronen vom MCP. Zusätzlich sind die MCPs in einen festen Detektorkopf eingebaut, welcher ein seitliches Eindringen von Elektronen, Ionen und Photonen verhindert.

Rückwärtig ist an den MCPs in 1 mm Abstand eine Kupferplatte angebracht, die als Anode die emittierten Elektronen aufnimmt.

Gehaltert ist das MCP auf einem Detektorkopf, der um das Streuzentrum geschwenkt werden kann (siehe Abb. 3.29b). Gegenüber dem Detektorkopf wurde ein Gegengewicht angebracht, um Unwuchten an der Motorwelle zu vermeiden. Die Ausbreitungsrichtung der Synchrotronstrahlung wurde als  $0^\circ$  definiert, wodurch sich ein Schwenkbereich des Detektors von  $-30^\circ$  bis  $+150^\circ$  ergibt.



**Abb. 3.29:** a) Schema Photonendetektor; b) Gehalterter Photonendetektor

Das Chevron-MCP ist mit einem verstellbaren Spalt von 0-5 mm versehen, welcher für alle in dieser Arbeit durchgeführten Experimente auf eine Spaltbreite von 1,3 mm eingestellt wurde.

Aus dem 65 mm-Abstand des MCPs vom Streuzentrum ergibt sich dann ein Rotationsumfang von 204 mm und somit bei 1,3 mm Spaltbreite eine Winkelauflösung von

$$\Theta = \frac{360 \text{ Grad}}{408 \text{ mm}} = 1,15 \frac{\text{Grad}}{\text{mm}} \quad (3.27)$$