

4. Experimentelles

4.1. Materialien

Ein für die optische Sensorik in Frage kommendes Material sollte neben idealen optischen Eigenschaften (hohe Transparenz, geeigneter Brechungsindex) eine möglichst selektive Empfindlichkeit gegenüber der zu analysierenden Substanz vorweisen, chemisch inert sein sowie eine hohe Resistenz gegenüber anderen äußeren Einflüssen haben. Von großem Vorteil ist die Möglichkeit, verschiedene Materialparameter, wie z.B. Brechungsindex oder Sensitivität, für vorgesehene Anwendungen gezielt anpassen zu können. So läßt sich die ohnehin schon große Vielfalt polymerer Materialien etwa durch die variable Einstellung von Vernetzungsgraden oder durch den gezielten Einbau optisch funktioneller Moleküle (z.B. Farbstoffe) noch steigern.

Die im folgenden vorgestellten Materialien haben im Bereich der Optoelektronik und der optischen Sensorik großes Interesse hervorgerufen, da sie bereits einen großen Teil der geforderten Eigenschaften in sich vereinigen. Hierbei bilden besonders die Fluorpolymere eine höchst interessante Materialgruppe, aus der zahlreiche multifunktionelle Typen hervorgegangen sind, wie das amorphe Teflon[®] AF [54] oder verschiedene fluorierte Polyimide [55], welche über besonders gute optische, mechanische und chemische Eigenschaften verfügen. Das Teflon[®] AF Polymer kann eine für Festkörper erstaunlich niedrige Brechzahl vorweisen und beeindruckt ferner durch die gleichen mechanischen Eigenschaften der unter den Handelsnamen Teflon[®] bekannten Polymere, wie z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE). Die hochtemperaturstabilen Polyimide [56] gewannen in den letzten 10 Jahren enormen Zuspruch, als es zum einen durch partielle Fluorierung gelungen ist, die optischen Verluste im sichtbaren Spektralbereich zu verringern und somit ihre Attraktivität für optische Zwecke zu steigern. Zum anderen konnten durch Einbau photosensitiver Gruppen Polyimide entwickelt werden, deren Vernetzungsgrad durch geeignete Beleuchtung variabel eingestellt werden kann.

Ein weiteres aussichtsreiches Material ist das im Rahmen eines Kooperationsvertrages von der Firma *Loctite Corp.* zur Verfügung gestellte Poly-Ethyl-2-Cyanoacrylat (PECA). Das amorphe PECA ist ein Vertreter aus der Gruppe der Poly-Alkyl-2-Cyanoacrylate, welche sich durch die hochpolare Nitril-Seitengruppe auszeichnen und somit eine erhöhte Wechselwirkung mit polaren Molekülen (z.B. H₂O) erwarten läßt.

4.1.1. Transparentes Teflon (Teflon[®] AF)

Die Teilkristallinität eines Polymers bedingt eine starke Streuung des Lichtes über den gesamten Spektralbereich, was im allgemeinen zu einer trüben milchigen Färbung des Stoffes führt. Aufgrund der geringen Transparenz sind die handelsüblichen semikristallinen Teflon[®] Materialien (PTFE) bisher kaum für optische Anwendungen in Betracht gezogen worden. Dieses änderte sich schlagartig, als es in den späten 80er

Jahren gelungen ist, zwei amorphe Polymere auf der Basis von PTFE herzustellen, welche noch die gleichen vorteilhaften chemischen und mechanischen Eigenschaften des PTFE besitzen, aber wegen ihrer völlig amorphen Struktur eine sehr hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich vorweisen.[54,57] Dabei stellen die als Teflon[®]AF bezeichneten neuen Produkte Kopolymerisate aus dem ursprüngliche PTFE Monomer Tetrafluorethylen und einem neuem sogenannten Dioxol-Monomer dar. Das Dioxol-Monomer ist eine ringförmig angeordnete Struktur, die aus Sauerstoff, Kohlenstoff und Fluor besteht. Abbildung 4.1 zeigt das aus n Tetrafluorethylen- und m Dioxol-Monomereinheiten gebildete Teflon[®]AF Kopolymer. Die zwei verschiedenen Kopolymerisate des Teflon[®]AF, die Unter den Handelsnamen Teflon[®]AF1600 und Teflon[®]AF2400 kommerziell bei der Firma DuPont erhältlich sind, unterscheiden sich lediglich im relativen Anteil des Dioxol-Monomers in der Polymerkette. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Teflon[®]AF1600 ist das Verhältnis der beiden Monomeranteile 50:50, d.h. $n = m$.

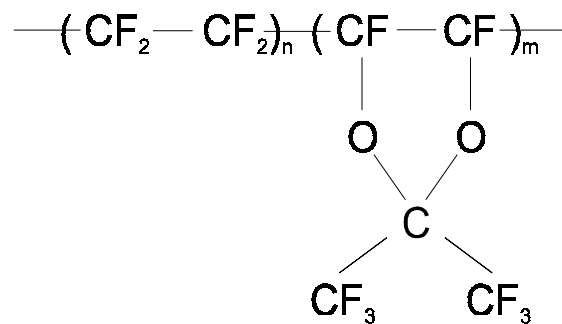


Abb. 4.1: Teflon[®]AF Kopolymer bestehend aus n Tetrafluorethylen- und m Dioxol- Monomereinheiten.

Bezeichnend für die beiden Kopolymerisate ist der niedrige Brechungsindex, der für Teflon[®]AF1600 mit 1.307 bei $\lambda = 670 \text{ nm}$ angegeben wird [54] und somit einen für dielektrische Festkörper bisher unerreichbar niedrigen Wert darstellt. Hervorzuheben ist auch die hohe Transparenz dieser beiden Kopolymere im sichtbaren Spektralbereich. Die Transmission liegt für $400 \text{ nm} < \lambda < 850 \text{ nm}$ im Bereich zwischen 92 und 95 %.

4.1.2. Polyimide

Aufgrund ihrer chemischen, thermischen und mechanischen Beständigkeit zählen Polyimide zu den Hochleistungskunststoffen, die unter anderem in der Elektronikindustrie als Coating eingesetzt werden.[56,58]. Dabei avancierten sie sich besonders wegen ihrer hohen Temperaturstabilität bis zu 400°C zu geeigneten Werkstoffen für den hohen Temperaturbereich.

Ihre ausgeprägte Wechselwirkung mit polaren Molekülen und der damit verbundene Einfluß auf die dielektrischen Eigenschaften führte zu verschiedenen Anwendungen der Polyimide als sensitives Material für die Detektion von Wasser und anderen polaren Molekülen.[59] So sind z.B. seit vielen Jahren kapazitive Feuchtesensoren mit Polyimid-Fühlern kommerziell erhältlich.

Die kontinuierliche Weiterentwicklung [60] und insbesondere der Einbau fluorierter Seitengruppen [55] führten zu einer deutlichen Verringerung der Absorption im sichtbaren Spektralbereich, was die Polyimide somit vermehrt für optische Anwendungen interessant werden ließ. Eine direkte Folge war die Entwicklung des ersten optischen Feuchtesensors auf der Basis eines Polyimid-Wellenleiters.[61]

Namensgeber der Polyimide ist die charakteristische Imid-Gruppe, die in der makromolekularen Hauptkette des Polymers enthalten ist und zum großen Teil die chemische und physikalische Beständigkeit der Polyimide ausmacht:

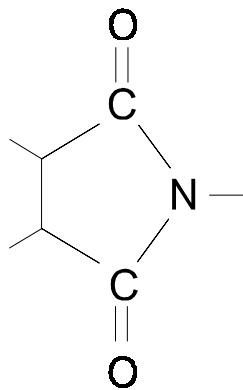


Abb. 4.2: Die charakteristische Imid-Gruppe der Polyimide.

Die Herstellung von Polyimiden erfolgt üblicherweise durch Polykondensation. Dabei beruhen die Polykondensate auf der Reaktion eines (aromatischen) Diamins mit einem Dianhydrid, wobei sich die zweistufige Synthese über eine Polyamidsäure (sog. Precursor) bewährt hat.[62] Bei Wärmezufuhr (bis 300°C) erfolgt der Prozeß der Imidisierung, eine thermische Umwandlung bei der die Polyamidsäure unter Abgabe von Reaktionswasser zum Polyimid dehydriert. Eine ausführliche Beschreibung der verschiedenen Synthesemöglichkeiten von Polyimiden findet sich in [63].

In der Praxis liegen die Polyimide aus Gründen der einfacheren Verarbeitung meistens als Lösung der reinen oder teilweise imidisierten Polyamidsäure vor. Nach der Verarbeitung ist eine geeignete Wärmebehandlung notwendig, welche die vollständige Imidisierung und das Ausdampfen des Lösungsmittels bewirkt.

Dieses Verfahren konnte auch bei dem in dieser Arbeit verwendeten Polyimid HFDA-HFDAM-44 (Hexafluoro-iso-propyliden-2,2'-di(4-aminobenzol) der Firma *Hoechst*

Celanese Corp. verwendet werden. Dieses partiell fluorierte Polyimid, das auch unter dem Handelsnamen SIXEF44 bekannt ist, liegt als bereits zu 75% vorimidisiertes Pulver vor und muß vor der Weiterverarbeitung gelöst werden. Die Strukturformel des SIXEF44 ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

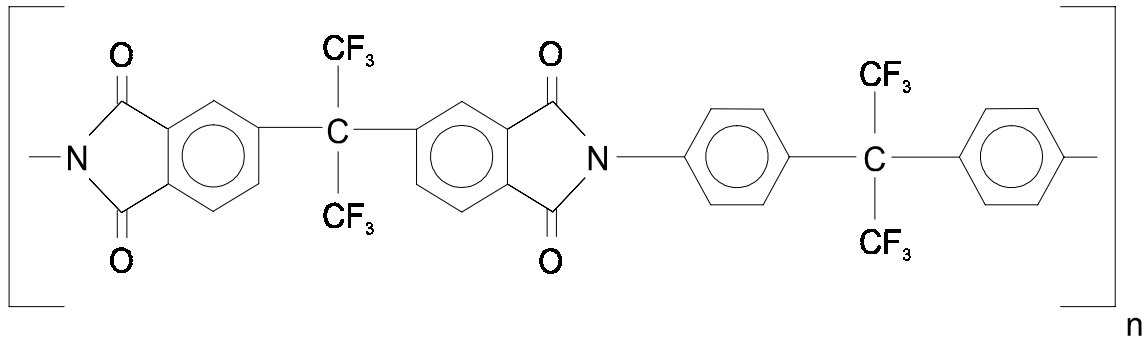


Abb. 4.3: Strukturformel des fluorierten Polyimids HFDA-HFDAM-44

SIXEF44 konnte sich bereits in vorherigen Arbeiten als sehr gut geeignetes Wellenleitermaterial präsentieren. Die Wellenleiter-Dämpfung für die 0-te Mode liegt bei etwa 0.5 dB/cm.[64]

Bei dünnen Polyimid-Filmen kommt es zu einer bevorzugten molekularen Orientierung der Hauptketten und der Imid-Ringe in der Filmebene [65], was zu einer erhöhten Polarisierbarkeit parallel zur Filmebene und damit zu einer optisch einachsigen Anisotropie führt. Diese kann bis zu 0.1 betragen und wird im allgemeinen durch einen höheren Fluorgehalt im Polyimid verringert.[55] Für etwa 3 μm dicke SIXEF44 Filme konnte eine aus der Orientierung resultierende Doppelbrechung von $n_{\text{TE}} - n_{\text{TM}} = 1.542 - 1.522 = 2 \times 10^{-2}$ bei $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ beobachtet werden. Es ist zu beachten, daß die Doppelbrechung stark von der Schichtdicke des Film abhängt. Mit größer werdender Schichtdicke nimmt die Doppelbrechung ab, bis sie schließlich verschwindet.[66]

Ein Vertreter der photosensitiven Polyimide ist das von der Firma *Ciba Geigy* bezogene Probimide[®]412, ein vollimidisiertes Polyimid vom BPDA-Typ (BiPhenyl-tetracarboxylic DiAnhydride).[56] Probimide[®]412 bietet aufgrund einer ausgeprägten Absorption im Spektralbereich um 365 nm die Möglichkeit der Photovernetzung unter UV-Beleuchtung. Das Reaktionsschema der photoinduzierten Radikalerzeugung ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Unter UV-Beleuchtung generieren Kethyl- und Alkylradikale, die durch die Reaktion mit Radikalen benachbarter Ketten die Vernetzung des Polyimides bilden. Der Brechungsindizes des Probimide[®]412 betragen $n_{\text{TE}} = 1.625$ und $n_{\text{TM}} = 1.591$, was eine Doppelbrechung von $n_{\text{TE}} - n_{\text{TM}} = 3.4 \times 10^{-2}$ bedeutet.

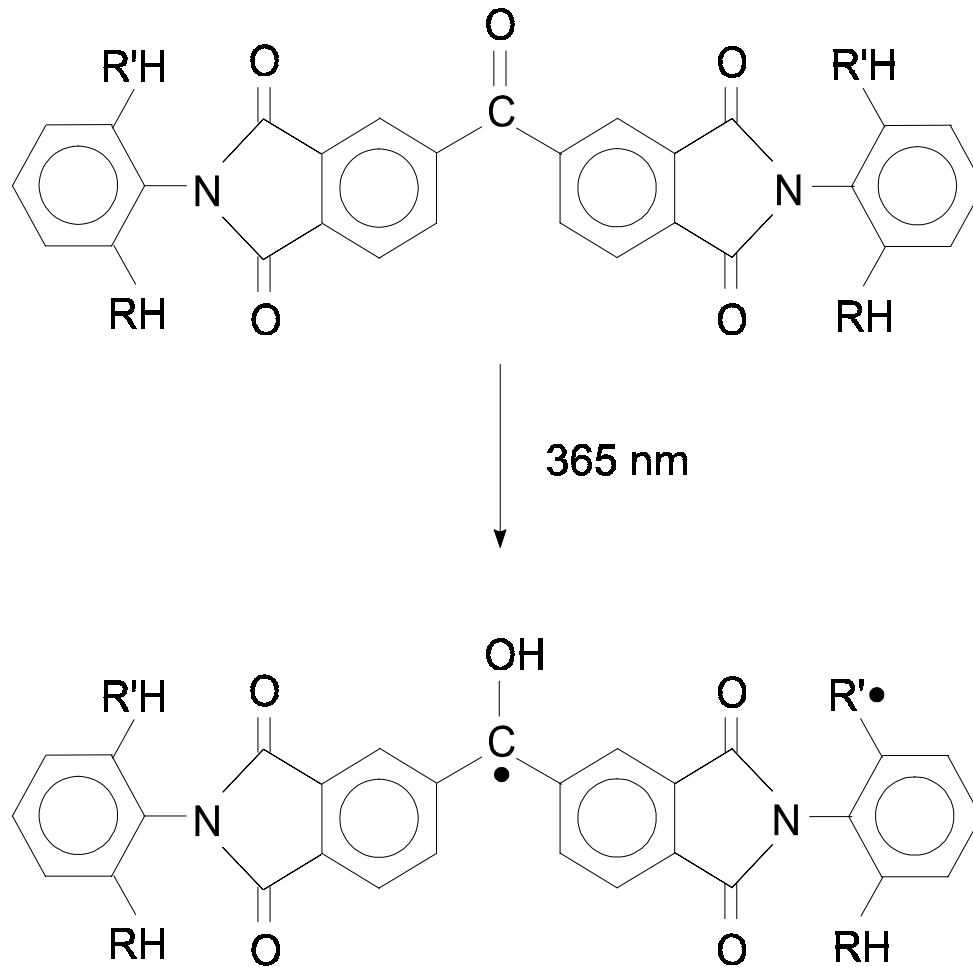


Abb. 4.4: UV-Licht induzierte Radikalbildung bei Polyimiden vom BPDA-Typ.

4.1.3. Poly-Ethyl-2-Cyanoacrylat (PECA)

Das von der Firma *Loctite Corp.* zur Verfügung gestellte PECA ist ein Polymer aus der Familie der Alkyl-2-Cyanoacrylate. Das hochtransparente amorphe Material ist durch seine charakteristische hochpolare Nitrilgruppe ($C \equiv N$) gekennzeichnet, die sich durch eine starke Wechselwirkung mit polaren Molekülen auszeichnet. Die Strukturformel dieses Cyanoacrylats ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Synthese des PECA erfolgt durch die sog. anionische Polymerisation der Ethyl-2-Cyanoacrylat Monomere in einer Tetrahydrofuran (THF) Lösung.[67,68]

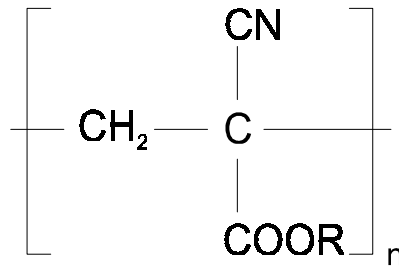


Abb. 4.5: Strukturformel des Poly-Ethyl-2-Cyanoacrylates

Im Gegensatz zu den Polyimiden beobachtet man bei PECA-Filmen eine etwas größere Brechzahl für p- Polarisation als für s-Polarisation. Die Brechzahlen betragen im einzelnen $n_{\text{TE}}=1.4773$ und $n_{\text{TM}} = 1.48$, was somit einer ‘negativen’ Doppelbrechung von $n_{\text{TE}} - n_{\text{TM}} = -2.7 \times 10^{-3}$ entspricht.

Von besonderem Vorteil ist die Möglichkeit, exzellente Alkyl-2-Cyanoacrylat Polymerfilme durch Polymerisation aus der Dampfphase zu präparieren.[69] Die durch eine auf das Substrat gebrachte Aktivierungsschicht initiierte Polymerisation ergibt besonders ebene hochreine Filme, deren Schichtdicken über den Dampfdruck des Monomerdampfes und die Bedampfungsdauer exakt eingestellt werden kann. Durch diese elegante Methode werden die bei Schichtherstellung aus einer Polymerlösung entstehenden Nachteile (verbleibende Lösungsmittelreste, Temperaturbehandlung, unebene Oberfläche) vermieden.

4.2. Probenpräparation

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben sind jeweils mit einem dünnen Polymerfilm ($0.5 - 4 \mu\text{m}$) aus den eben vorgestellten Materialien versehen. Bei den planaren Wellenleiterproben wird der Film jeweils direkt auf ein Glassubstrat gebracht, wohingegen sich bei den Proben für die Metallfilm unterstützte Leckwellenspektroskopie noch eine $48 - 55 \text{ nm}$ dicke Silberschicht zwischen Substrat und Polymerfilm befindet.

Zur Herstellung der Filme wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich das aus der Photoresisttechnologie stammende Spincoating Verfahren eingesetzt. Bei diesem Beschichtungsverfahren wird das Substrat mit der aufgetragenen Polymerlösung auf einer drehzahlgeregelten Photolackschleuder in Rotation versetzt, wodurch ein dünner Film entsteht, dessen Schichtdicke von der eingestellten Drehzahl und der Viskosität der Lösung abhängt.[70]

Eine anschließende, geeignet gewählte Temperaturbehandlung der Filme im Trockenofen gewährleistet das Abdampfen des Lösungsmittels aus dem Film und führt bei den

Polyimiden zu einer vollständigen Imidisierung des Materials. Hierbei ist die Temperatur so zu wählen, daß Mikrorisse und Oberflächenrauigkeiten durch zu schnelles Ausdampfen vermieden werden und dennoch keine Lösungsmittelrückstände im Film verbleiben. Die Wahl des Lösungsmittels kann entscheidenden Einfluß auf die resultierende optische Qualität der Polymerfilme haben. Die für die benutzten Polymere geeigneten Lösungsmittel, sowie die entsprechende Temperaturbehandlung sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tab. 4.1: Lösungsmittel und Temperaturbehandlung der verwendeten Polymere

	Lösungsmittel	Temperaturbehandlung
SIXEF44	Propylenglykolmonoätheracetat (PGMEA)	48h bei 50-60°C
Probimide [®] 412	N-Methyl-2-Pyrrolidinon (NMP)	24h bei 50-60°C
Teflon [®] AF1600	Fluorinert FC77	3h bei 110°C + 48h bei 50-60°C
PECA	PGMEA o. Tetrahydrofuran	48h bei 50-60°C

Für die Präparation der SIXEF44- und Probimide[®]412-Wellenleiter haben sich die preiswerten Kronglasobjektträger mit einer Brechzahl von $n_s = 1.513$ (bei 632.8 nm) bewährt. Bei den Glas/Silber/Polymer Vielfachschichtsystemen für die Metallfilm unterstützte Leckwellenspektroskopie fungiert das entsprechende Prisma zugleich als Substrat. Für das Polymer PECA werden dazu hochbrechende Flint-Glas Prismen ($n = 1.8129$) verwendet. Für Glas/Silber/Teflon[®]AF Schichtsysteme standen Prismen und Objektträger aus BK7-Glas ($n = 1.5151$) zur Verfügung. Bei BK7-Gläsern besteht die Möglichkeit, beschichtete Objektträger mit Hilfe eines Tropfens Immersionsöl ($n = 1.515$) an das Prisma anzukoppeln, wodurch ein einfacher und schneller Austausch der Proben gewährleistet wird. Der Ein- und Ausbau des Prismas und somit die komplette Neujustage der Apparatur werden so vermieden und es wird nur ein Prisma benötigt.

Die Herstellung der dünnen Silberschichten erfolgt über die thermische Verdampfung des Silbers in einer Hochvakuum-Aufdampfanlage. Dabei wird bei einem Druck von $< 5 \times 10^{-6}$ mbar Silberdraht (99.9%, Firma *Aldrich*) in einer Wolfram Glühwendel erhitzt und so zum Verdampfen gebracht. Mit einem Heizstrom der Wendel von 10 bis 12 A kann eine sich als optimal erwiesene Aufdampftrate von etwa 0.25 nm/s eingestellt werden. Die Schichtdicke auf dem Substrat, das sich etwa 12 cm über der Wendel befindet, wird mit einem Schichtdickenmonitor FTM6 der Firma *Edwards* während des

ganzen Aufdampfvorgangs kontrolliert. Die Funktionsweise des Schichtdickenmeßgerätes basiert auf der Änderung der Resonanzfrequenz eines Quarzkristall-Plättchens mit der Massenbelegung des Plättchens.

4.3. Messungen an planaren Wellenleitern

4.3.1. Wellenleitercharakterisierung mit der m-Linien Spektroskopie

Planare Wellenleiter können polarisationsabhängig durch ihren Satz ausbreitungsfähiger Moden hinsichtlich der Schichtdicke und des Filmbrechungsindex charakterisiert werden. Jede Mode ist durch ihren effektiven Brechungsindex n_{eff}^m gekennzeichnet. Für Wellenleiter mit homogenem Brechungsindexverlauf ist n_{eff}^m der m-ten Mode durch den reellen Brechungsindex n_f und den Ausbreitungswinkel θ_m im Film gegeben:

$$n_{\text{eff}}^m = n_f \sin \theta_m \quad (m = 0, 1, 2, \dots).$$

Die effektiven Indizes der geführten Moden lassen sich über das in der integrierten Optik häufig genutzte Verfahren der m-Linienspektroskopie ermitteln, das auf der selektiven Anregung einzelner Wellenleitermoden mit Hilfe eines hochbrechenden Prismas basiert. [71] Die schematische Meßanordnung ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Ein HeNe-Laserbündel ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) trifft unter dem Einkoppelwinkel φ auf das hochbrechende Einkoppelprisma (hier: SF57, $n = 1.83957$), wo über die Methode der Prismenkopplung [72] in den Wellenleiterfilm eingekoppelt wird. Über den Einkoppelwinkel φ wird der effektive Index solange variiert, bis eine ausbreitungsfähige Mode angeregt wird. Im Falle einer Modenanregung kann das geführte Licht mit Hilfe des Auskoppelprismas dem Detektor zugeführt werden. Der effektive Brechungsindex der angeregten Mode ergibt sich dann aus dem gemessenen Koppelwinkel zu:

$$n_{\text{eff}} = n_p \sin[\gamma_p + \arcsin(\sin(\varphi) / n_p)],$$

wobei γ_p den brechenden Winkel und n_p den Brechungsindex des Einkoppelprismas bezeichnen.

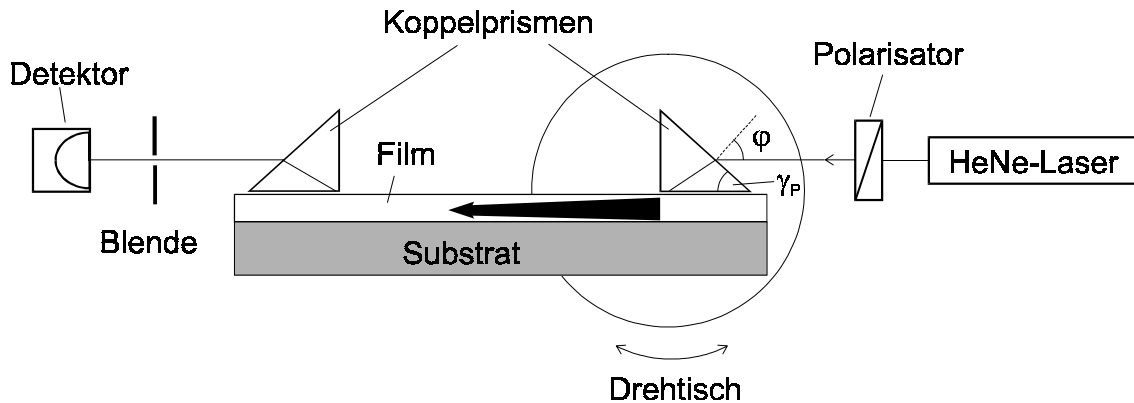


Abb. 4.6: Prinzipielle Meßanordnung für die m-Linienspektroskopie

Ist ein Modensatz bestehend aus N Moden vermessen, so erhält man durch Einsetzen in die der Polarisation entsprechende transversale Resonanzgleichung (s. Kap. 2.3) N transzendenten Gleichungen aus denen sich die Schichtdicke d_f und der Brechungsindex n_f des Wellenleiterfilmes numerisch ermitteln lassen.

Da die hier verwendeten Polyimid-Wellenleiter doppelbrechend sind, müssen beide Modensätze (TE und TM) getrennt ausgewertet werden, um sowohl den ordentlichen (n_o) als auch den außerordentlichen Brechungsindex (n_{eo}) zu bestimmen. Da der ordentliche Brechungsindex n_o in die Berechnung der TRB für die p-Polarisation einfließt, ist dieser durch Auswerten des TE-Modensatzes zuerst zu bestimmen. Die Differenz der beiden Brechungsindizes entspricht dann der optischen Anisotropie $\Delta n = n_f^{\text{TE}} - n_f^{\text{TM}} = n_o - n_{eo}$, die sich bei optisch isotropen Filmen zu Null ergibt.

Es müssen mindestens zwei Moden einer Polarisation gemessen werden, da das Problem ansonsten unterbestimmt ist. Die Genauigkeit dieser Methode hängt in erster Linie von der Anzahl der vermessenen Moden ab. Für die Bestimmung des Brechungsindex liegt die Genauigkeit dieser Methode bei $\delta n = 5 \times 10^{-4}$. Die Schichtdicke läßt sich bis auf etwa 3% genau ermitteln.[71]

4.3.2. Messung von induzierten Phasendifferenzen zweier orthogonaler Moden

Kleine isotrope Brechungsindexänderungen, wie sie z.B. durch die Diffusion von Teilchen in den Film hervorgerufen werden, führen zu einer Verstimmung des Wellenleiters und somit der effektiven Indizes der geführten Moden. Im Falle eines phasenangepaßten optisch anisotropen Wellenleiters ist diese Verstimmung für TE- und TM-Mode unterschiedlich und es kommt zu einer Differenz der effektiven Indizes zwischen TE- und TM-Mode, die als Phasendifferenz sehr empfindlich gemessen werden kann.

Durchläuft eine Mode eine Strecke $L = z_1 - z_0$ im Wellenleiter, so ist die Phasenänderung $\delta\phi$ entlang dieser Strecke über die Ausbreitungskonstante β bzw. den effektiven Index n_{eff} der Mode gegeben:

$$\delta\phi = \beta L = k_0 n_{\text{eff}} L.$$

Zwei orthogonale Moden, d.h. Moden unterschiedlicher Polarisation, bezeichnet man als phasenangepaßt (phase matched), wenn die effektiven Indizes bzw. die Ausbreitungskonstanten gleich sind. Dann erfahren die beiden Moden bei ihrer Ausbreitung entlang einer beliebigen Strecke L stets die gleiche Phasenänderung. Sie lassen sich simultan unter gleichem Winkel ein- und auskoppeln, so daß eine Analyse des Polarisationszustandes der ausgekoppelten und wieder zusammengeführten Teilstrahlen möglich ist. Für optisch isotrope Medien unterscheiden sich die Lösungen der TRB für TE- und TM-Moden nur geringfügig, so daß hier stets eine Phasenanpassung vorliegt. Dies verhält sich anders bei anisotropen Wellenleitern. Hier unterscheiden sich die Resonanzbedingungen derart, daß nur für bestimmte Wellenleiter-Konfigurationen eine Phasenanpassung zwischen TE- und TM-Moden möglich ist.

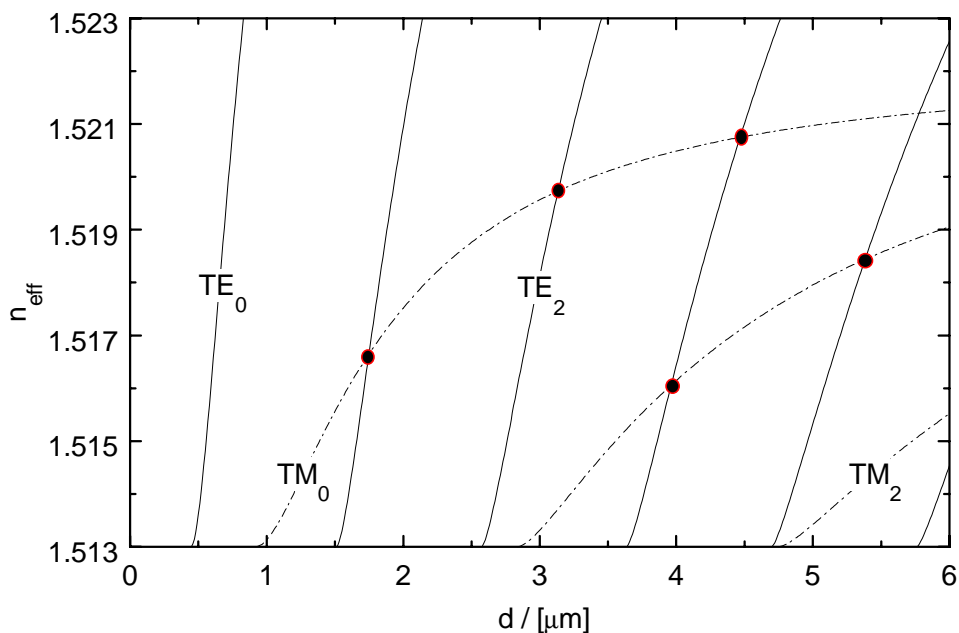


Abb. 4.7: Graphische Darstellung der TRB, exemplarisch für SIXEF44-Filme auf Kronglassubstrat. Die markierten Schnittpunkte kennzeichnen die Phasenanpassung zwischen TE- und TM-Moden.

Das wird deutlich, wenn man die Lösungen der TRB graphisch darstellt, was in Abbildung 4.7 für das optisch anisotrope Polyimid SIXEF44 realisiert ist. Dort sind die aus der TRB berechneten effektiven Indizes der einzelnen TE- und TM-Moden gegen die Schichtdicke aufgetragen. Die Phasenanpassung ist nur bei bestimmten Schichtdicken gegeben, nämlich dort, wo sich die Lösungskurven für TE und TM schneiden. So ist beispielsweise die Überlagerung der TM_0 - mit der TE_2 -Mode bei einer Schichtdicke von etwa $3.15 \mu\text{m}$ möglich. Im Gegensatz zum isotropen Fall lassen sich hier nur Moden unterschiedlicher Ordnung und nur für diskrete Schichtdicken überlagern.

Im Falle einer induzierten Brechungsindexänderung erhält man für die Phasendifferenz zwischen beiden Moden nach durchlaufener Wegstrecke L :

$$\Delta\phi = k_0 \Delta n_{\text{eff}} L = k_0 (n_{\text{eff}}^{\text{TE}} - n_{\text{eff}}^{\text{TM}}) L.$$

Diese induzierte Differenz Δn_{eff} bezeichnet man auch als effektive Doppelbrechung oder als Wellenleiterdoppelbrechung. Die Messung von Δn_{eff} erfolgt über die dynamische Messung der Phasendifferenz $\Delta\phi$ zweier phasenangepaßter Moden. Hierzu wird der in Abbildung 4.6 dargestellte Aufbau lediglich durch einen zwischen Auskoppelprisma und Detektor plazierten Analysator erweitert, welcher sich in gekreuzter Stellung zum Polarisator befindet. Der Linearpolarisator wird in 45° Stellung gebracht, so daß TE- und TM-Moden mit gleichem Intensitätsverhältnis angeregt werden können. Der nach Durchlaufen des Polarisators herrschende Anfangspolarisationszustand des Lichtes kann als Jones'scher Vektor wie folgt dargestellt werden[73]:

$$\vec{E}_i = \begin{pmatrix} E_{\text{TM}} \\ E_{\text{TE}} \end{pmatrix} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Die entlang der Wellenleiterstrecke L auftretenden Phasenänderungen werden durch eine 2×2 Matrix A beschrieben:

$$A = \begin{bmatrix} e^{i\delta_{\text{TM}}} & 0 \\ 0 & e^{i\delta_{\text{TE}}} \end{bmatrix}, \quad \delta_{\text{TM}} = k_0 n_{\text{eff}}^{\text{TM}} L \quad \delta_{\text{TE}} = k_0 n_{\text{eff}}^{\text{TE}} L.$$

Zusammen mit der Matrix des in 90° -stellung zur Primärpolarisation stehenden Analysators erhält man eine Projektor-Matrix J , die den Anfangszustand \vec{E}_i in den Endzustand \vec{E}_e der Polarisation transformiert:

$$\vec{E}_e = J \cdot \vec{E}_i = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} e^{i\delta_{\text{TM}}} & 0 \\ 0 & e^{i\delta_{\text{TE}}} \end{bmatrix} \cdot \vec{E}_i.$$

Daraus folgt schließlich für die am Detektor einfallende Intensität I_e :

$$\frac{I_e}{I_0} = \frac{|\vec{E}_e|^2}{|\vec{E}_0|^2} = \sin^2\left(\frac{\delta_{\text{TE}} - \delta_{\text{TM}}}{2}\right) = \sin^2\left(\frac{k_0 L}{2} \Delta n_{\text{eff}}\right) \quad (4.1)$$

Durch Messung der Intensität I_e in Abhängigkeit von der Zeit erhält man mit $\Delta n_{\text{eff}}(t)$ ein zeitlich oszillierendes Intensitätssignal. Bei dem k -ten Extremum des Signals beträgt das Argument der oszillierenden Funktion $k\pi/2$, wodurch sich die effektive Doppelbrechung zu der entsprechenden Zeit t_k wie folgt ergibt:

$$\frac{k_0 L}{2} \Delta n_{\text{eff}}(t_k) = k \frac{\pi}{2} \quad \Rightarrow \quad \Delta n_{\text{eff}}(t_k) = k \frac{\lambda}{2L}.$$

Die Änderung der effektiven Doppelbrechung zwischen zwei Extrema beträgt damit $\lambda/2L$ und entspricht dem Auflösungsvermögen dieser Messung, da bei der Auswertung des oszillierenden Signals in der Regel nur Extrema berücksichtigt werden können. Mit der in dieser Arbeit verwendeten Wellenleiterstrecke von $L = 24.5$ mm und der Verwendung eines HeNe-Lasers ergibt sich eine Auflösung von $\delta(\Delta n_{\text{eff}}) = 1.27 \times 10^{-5}$.

Im Gassensorexperiment entspricht die betrachtete Wellenleiterstrecke L der Wechselwirkungsstrecke des zugeführten Gases mit dem Wellenleiterfilm und ist somit durch die Maße der für die Gaszuführung verwendeten Durchflußzelle festgelegt. Die Wechselwirkung des zu analysieren Gases mit dem sensitiven Wellenleiterfilm besteht in der Diffusion der Gasmoleküle in den Film, wodurch reversible Brechungsindexerhöhungen induziert werden. Die Teilchendichte der diffundierten Moleküle und die damit verbundenen Brechungsindexänderungen sowie die resultierende effektive Doppelbrechung sind abhängig von der außen anliegenden Gaskonzentration, woraus sich die experimentell zugängliche effektive Doppelbrechung als Maß für diese Konzentration ergibt.

4.4. Metallfilm verstärkte Leckwellenspektroskopie

4.4.1. Meßaufbau für die ATR-Reflexionsspektroskopie an Vielfachschichten

Im Mittelpunkt des Meßaufbaus für die ATR-Reflexionsspektroskopie steht das mit der Vielfachschicht versehene Prisma. Durch Verwendung eines rechtwinkligen Umkehrprismas mit der Beschichtung auf einer der beiden Kathetenflächen läßt sich die bei Verwendung von Glashalbzyklindern notwendige Nachführung des Detektors vermeiden. Diese modifizierte Probenkonfiguration, die sich schon in zahlreichen Arbeiten bewährt hat [37], ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Die 90°-Geometrie gewährleistet die anti-parallele Reflexion für den gesamten Winkelbereich. Die Versetzung des reflektierten

Strahl wird auf wenige Millimeter reduziert, so daß übliche Detektorflächen von etwa 1 cm^2 stets ausreichen, um die gesamte reflektierte Intensität aufzunehmen. Die für einen möglichst weiten Meßbereich notwendige Verspiegelung der senkrecht zum Schichtsystem stehenden Prismenfläche wird durch eine dicke Silberschicht ($> 300 \text{ nm}$) realisiert.

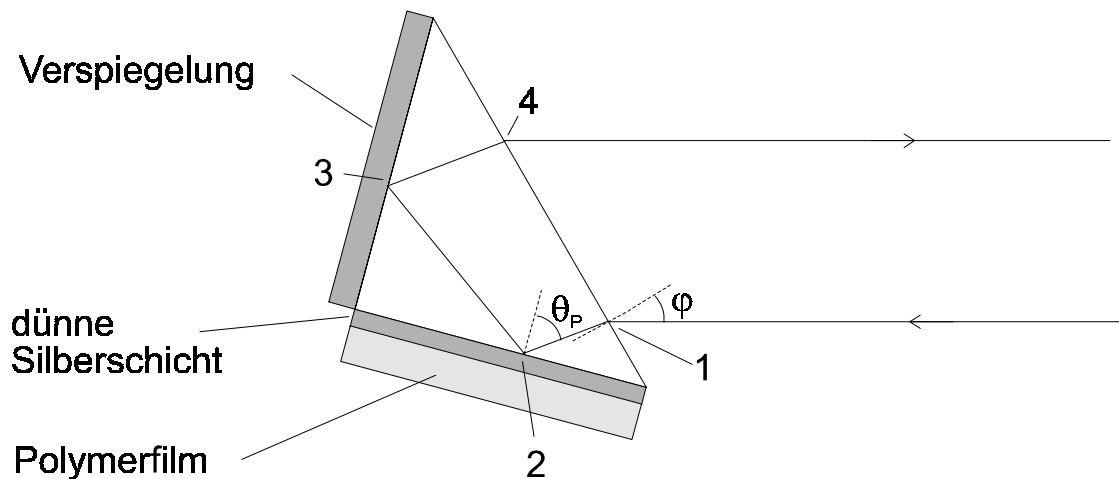


Abb. 4.8: Probenkonfiguration und Strahlengang im Prisma für ATR-Messungen

Für die Umrechnung der direkt gemessenen Einfallswinkel φ in die relevanten Einfallswinkel θ_P im Prisma folgt aus der Prismengeometrie:

$$\theta_P = 45^\circ + \arcsin\left(\frac{\sin \varphi}{n_P}\right).$$

Für die gemessene Reflektivität R_{Mess} sind die winkelabhängigen Transmissionen und Reflexionen beim Durchgang durch das Prisma zu berücksichtigen. Mit den entsprechenden Transmissions- und Reflexionsgraden an den Orten 1-4 gemäß Abb. 4.8 ergibt sich:

$$R_{\text{Mess}} = T_4(\beta) R_3(90^\circ - \theta) R_2(\theta) T_1(\varphi) \quad , \quad \beta = \arcsin\left(\frac{\sin \varphi}{n_P}\right)$$

Die Winkelabhängigkeit der mit T_1 , T_4 , R_3 und R_2 bezeichneten Transmissions- bzw. Reflexionsgrade ergibt sich im einzelnen aus den entsprechenden Fresnel-Koeffizienten für den betreffenden Übergang. Für die eigentlich zu messende Reflektivität des Schichtsystems $R(\theta) = R_2(\theta)$ gilt damit:

$$R(\theta) = \frac{R_{\text{Mess}}}{T_4(\beta) R_3(90^\circ - \theta) T_1(\varphi)}. \quad (4.2)$$

Genauere theoretische Anpassungen der Winkelspektren zeigen, daß die Einführung dieser Korrektur die Präzision der Spektroskopie steigert und damit eine Verbesserung der Methode darstellt.

Den Aufbau der Metallfilm verstärkten Leckwellenspektroskopie zeigt Abbildung 4.9. Das Prisma ist auf einem Drehtisch so montiert, daß die Drehachse mittig durch die mit der Vielfachschicht versehene Kathetenfläche verläuft. Eine Motorsteuerung gewährleistet eine Winkelauflösung von $1/10000^\circ$. Das Strahlenbündel eines HeNe-Lasers ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$), das in Richtung Drehachse des Tisches justiert ist, tritt stets antiparallel aus dem Prisma aus und wird über einen Spiegel auf den Detektor gelenkt. Über einen Meßverstärker und schließlich einen A/D-Wandler wird das Signal dem Computer zugeführt, wo es wie gewünscht dargestellt und weiterverarbeitet werden kann. Die gewünschte Polarisation des Lichtes wird an einem Linearpolarisator eingestellt. Die Intensität des Lichtes sollte mit dem Graukeil möglichst so eingestellt werden, daß der gesamte Meßbereich des Meßverstärkers bzw. des A/D-Wandlers ausgenutzt werden kann.

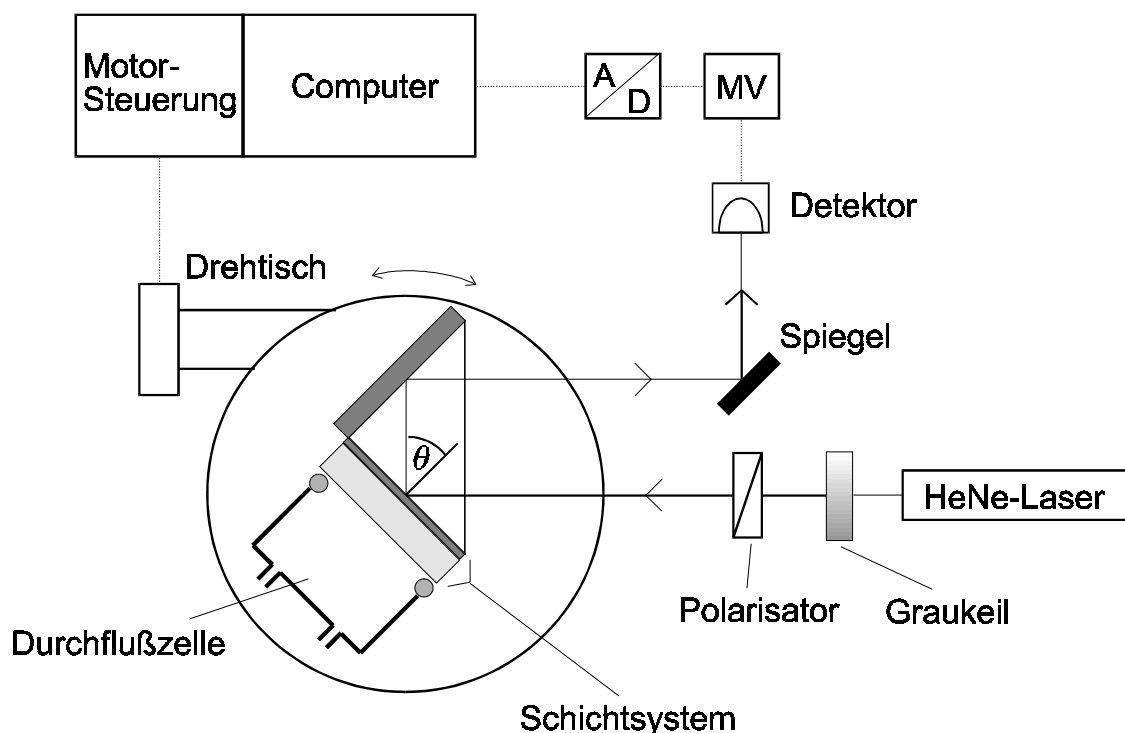


Abb. 4.9: Aufbau zur Messung der Reflektivität eines Vielfachschichtsystems

Die Aufnahme von Winkelreflexionsspektren erfolgt stets im Gleichgewichtszustand des Systems. Das bedeutet, daß während der Messung der Spektren keine Veränderungen der optischen Schichtparameter stattfinden. Man spricht dann auch von der statischen Spektroskopie, die darauf abzielt, die optischen Parameter des Schichtsystems oder einer einzelnen Schicht durch eine theoretische Anpassung des gemessenen Winkelspektrums zu bestimmen. Basierend auf der Methode des geringsten Fehlerquadrates wird der theoretische Ausdruck der winkelabhängigen Reflektivität (siehe Kap. 2.2) über ein numerisches Verfahren an die experimentell ermittelten Spektren angepaßt. Dies gelingt um so effizienter je mehr physikalische Interpretation in Form einer manuellen Variation der Parameterintervallgrenzen zugelassen wird. Die Anzahl der Fitparameter richtet sich nach der Anzahl der zu untersuchenden Schichten. Bei den hier untersuchten Systemen ergeben sich für die Silber- und die Polymerschicht je drei Parameter (Schichtdicke, Real- und Imaginärteil des Brechungsindex). Zusammen mit dem Normierungsfaktor für die Intensität (Basislinie) sind somit 7 Parameter zu berücksichtigen. Dabei können die optischen Parameter der Silberschicht bereits vorher aus dem unmittelbar nach dem Aufdampfprozeß aufgenommenen Winkelspektrum ermittelt oder zumindest stark eingegrenzt werden (vergl. Abb. 2.6). Zur Ermittlung von induzierten Brechungsindex- und Dickenänderungen in der Polymerschicht eines zuvor charakterisierten Schichtsystems können die optischen Parameter der Silberschicht in der Regel festgehalten werden, so daß in diesem Fall nur vier Parameter zu variieren sind.

Die Genauigkeit der Schichtdicken- und Brechungsindexbestimmung hängt von der Qualität der gemessenen Winkelspektren ab. Diese wird außer von den üblichen experimentellen Begrenzungen vor allem durch die Homogenität der Schichten bezüglich Dicke und Index bestimmt. Für optisch hochwertige Filme läßt sich die Schichtdicke auf 1 nm und der Brechungsindex bis auf 10^{-4} genau bestimmen.[12]

Induzierte Brechungsindexänderungen im Polymerfilm führen im Winkelspektrum des Vielfachschichtsystems zu einer Verschiebung der Resonanzen. An den einzelnen Resonanzen tritt demnach eine Änderung der Reflektivität auf, die sich in einer dynamischen Messung am festen Winkel in der Resonanz zeitlich auflösen läßt (zeitaufgelöste oder dynamische Reflexionsspektroskopie). Bei der Aufnahme eines solchen Sensogramms erfolgt bei $t = 0$ die Zuführung des Analyten bis die Sättigung des Signals erreicht ist. Nach Entfernen des Analyten beginnt die Ausdiffusion und im Falle eines reversiblen Prozesses relaxiert das Signal zurück in die Ausgangsposition.

Schon kleinste Änderungen der Brechzahl der Polymerschicht haben einen deutlich meßbaren Einfluß auf die Reflektivität im Winkelbereich einer Resonanz. Je nach Tiefe und Schärfe der Resonanz lassen sich somit induzierte Brechzahländerungen bis zu $\Delta n = 10^{-5}$ auflösen. Sind keine weiteren Ursachen der Resonanzverschiebung zu berücksichtigen, so läßt sich bei bekannten Schichtparametern Δn aus der sich einstellenden Reflektivitätserhöhung berechnen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Brechungsindexänderungen sind ausschließlich durch Diffusion von Molekülen in die Polymerschicht verursacht. Dabei wird lediglich der Realteil des Brechungsindexes beeinflusst, so daß für den Imaginärteil weiterhin $\kappa \approx 0$ gilt. Bei genügend kleinen Konzentrationen der Moleküle im Film bleiben die übrigen Schichtparameter unbeeinflusst und die Brechzahländerungen dürfen als alleinige Ursache der Resonanzverschiebungen betrachtet werden. Da die Änderung der Brechzahl $\Delta n(x,t)$ über die Lorentz-Lorenz Gleichung direkt mit der Konzentration $c(x,t)$ der diffundierten Moleküle im Film verknüpft ist, spiegelt sich die zeitliche und örtliche Verteilung der Molekülkonzentration im Film in der Dynamik der Resonanzverschiebungen wieder. Mit der zeitaufgelösten Reflexionsspektroskopie lassen sich somit Rückschlüsse auf den Diffusionsprozeß ziehen.

4.4.2. Messung der Reflektivität als Funktion der Wellenlänge

Bei der Messung eines Reflexionsspektrums als Funktion der Wellenlänge wird weißes Licht kontinuierlicher Wellenlänge am Vielfachschichtsystem reflektiert und die reflektierte Intensität einem optischen Spektrometer zugeführt, das die Intensität abhängig von der Wellenlänge analysiert. Den Aufbau zur Messung eines polychromatische Reflexionsspektrums zeigt Abbildung 4.10.

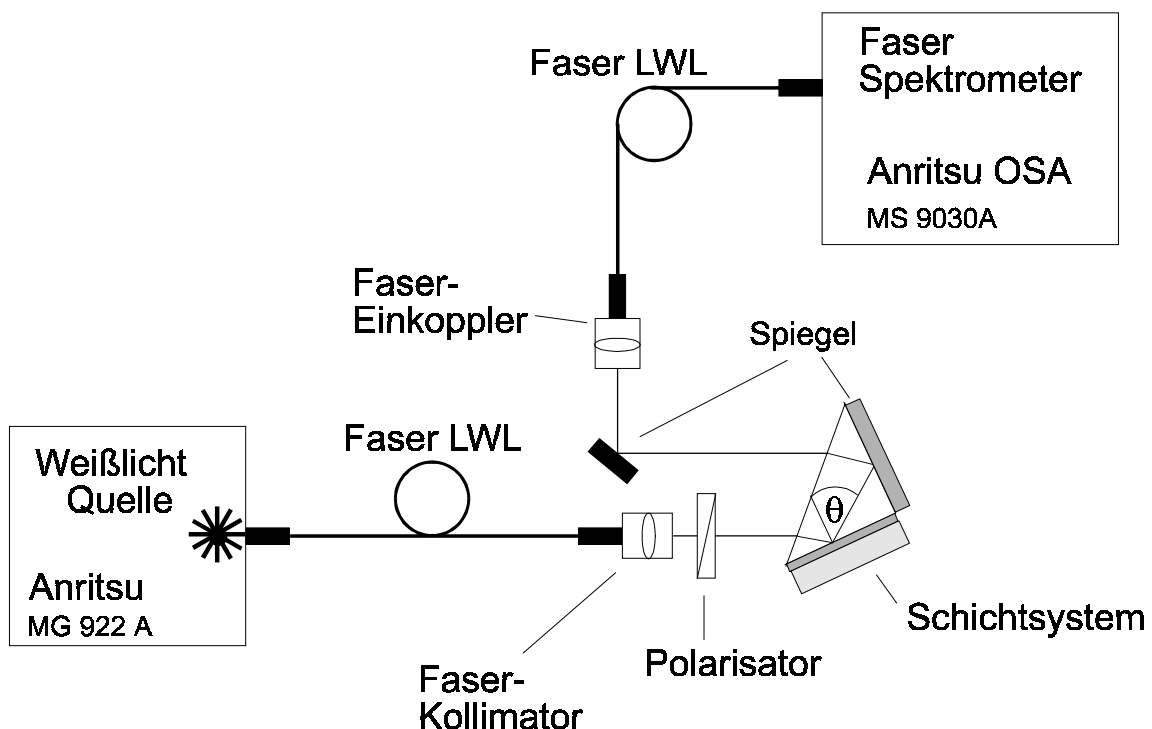


Abb. 4.10: Aufbau zur Messung eines polychromatischen Reflexionsspektrums

Eine Weißlichtquelle (Anritsu MG922A) liefert über einen Faserausgang ein kontinuierliches Spektrum im Wellenlängenbereich von 0.4 bis 1.6 μm . Das Weißlicht wird über einen achromatischen Faserkollimator auf das mit dem Vielfachschichtsystem versehene 90°-Prisma (s.o.) gelenkt. Die gewünschte Polarisation (hier TM) des Lichtes wird am Polarisator eingestellt. Der antiparallel aus dem Prisma tretende reflektierte Anteil wird über einen achromatischen Einkoppler in die Eingangsfaser des optischen Faser-Spektrometers (Anritsu OSA MS9030A) eingekoppelt, das die spektrale Verteilung des reflektierten Anteils liefert. Zur Normierung des Signals ist zuvor eine Referenzmessung ohne Schichtsystem durchzuführen. Hierzu wird die Beschichtung in der oberen Hälfte der Prismenfläche entfernt, so daß durch eine einfache Höhenverstellung des Prismas wahlweise mit oder ohne Schichtsystem gemessen werden kann.

4.5. Messung und Einstellung definierter Dampfkonzentrationen

4.5.1. Dampf-Luft Gemische

Im Allgemeinen liegen die zu untersuchenden Gase bzw. Dämpfe als Gemische in einem Trägergas (z.B. Luft, N_2) unter Atmosphärendruck und bei Zimmertemperatur vor. Die Summe der einzelnen Partialdrücke ergibt den Gesamtdruck des als Zweistoffsystem zu betrachtenden Gemisches. Im Falle von Luft als Trägergas ist es zulässig, das Gasgemisch Luft als eine einzelne Komponente zu betrachten, solange die Zusammensetzung der Luft gleich bleibt und keine Lösungsvorgänge im Dampf-Luft Gemisch zu berücksichtigen sind.

Allgemein werden Dämpfe über die Zustandsgleichung realer Gase beschrieben, wobei der sogenannte Realgasfaktor Z die Abweichung vom idealen Gas angibt. Im hier behandelten Druck- und Temperaturbereich liegt der Sättigungsdampfdruck der meisten Dämpfe deutlich unter $100 \text{ mbar} = 1/10 p_{\text{Ges}}$ und für die Realgasfaktoren gilt $Z \approx 1$. [74] Damit kann man die meisten Gemische aus Dampf und Trägergas als Gemisch idealer Gase behandeln, für die die thermische Zustandsgleichung idealer Gase gilt. Man definiert einen absoluten Dampfgehalt x eines Gemisches als Quotient der Massen des Dampfes und des Trägergases:

$$x = \frac{m_{\text{D}}}{m_{\text{T}}}.$$

Aus der idealen Zustandsgleichung erhält man damit für den Partialdruck des Dampfes:

$$p_{\text{D}} = \frac{x}{M_{\text{D}}/M_{\text{T}} + x} \cdot p_{\text{Ges}}, \quad (4.3)$$

wobei M_D und M_T die Molmassen des Dampfes bzw. des Trägergases sind. Es ist üblich den Dampfdruck auf den Sättigungsdampfdruck $p_{D,S}(T)$ der entsprechenden Temperatur T zu beziehen und als relativen Dampfdruck φ anzugeben:

$$\varphi = \frac{p_D}{p_{D,S}(T)}.$$

Im Falle von Wasserdampf-Luft Gemischen (feuchte Luft) entspricht φ der relativen Feuchtigkeit.

Die Dampfkonzentration c_D ergibt sich als Verhältnis der Dampfteilchenzahl zur Gesamtteilchenzahl unter Verwendung der idealen Zustandsgleichung zu:

$$c_D = \frac{N_D}{N_{\text{Ges}}} = \frac{p_D}{p_{\text{Ges}}} = \frac{p_{D,S}(T) \cdot \varphi}{p_{\text{Ges}}}. \quad (4.4)$$

Bei kleinen Konzentrationen wird c_D in ppm (parts per million) angegeben. Für größere Konzentrationen ist dagegen die Angabe des relativen Dampfdrucks φ in % üblich.

4.5.2. Messung des Dampfdrucks mit dem Psychrometer

Das Psychrometer stellt eine einfache Methode zur Bestimmung des Dampfdrucks in einem Gemisch dar und basiert auf zwei einfachen Temperaturmessungen. Es galt lange Zeit als klassische Methode zur Bestimmung der relativen Feuchtigkeit. Das Verfahren kann im Rahmen der Näherung idealer Gase für beliebige Gemische aus Dampf und Trägergas angewendet werden. Ein Psychrometer besteht aus zwei gegen äußere Temperatureinflüsse geschützten Thermometern, von denen das eine mit der dem Dampf entsprechenden Flüssigkeit benetzt ist. Man läßt das zu messende Gasgemisch zur Temperaturbestimmung zunächst das trockene dann das befeuchtete Thermometer umströmen. Durch Verdunstung kühlt sich das feuchte Thermometer solange ab, bis im Gleichgewichtszustand die sog. Kühlgrenztemperatur erreicht ist [75]. Mit diesen beiden Temperaturen ist der Partialdruck des Dampfes im Gemisch eindeutig festgelegt und kann über die zuerst von R. Mollier exakt entwickelte Psychrometerformel berechnet werden. [76]

4.5.3. Taupunkteinstellung

Jeder ungesättigte Zustand eines Gemisches mit gegebenem absolutem Dampfgehalt x ist durch einen durch x festgelegten Taupunkt und die Zustandstemperatur charakterisiert. Als Taupunkt versteht man diejenige Temperatur eines ungesättigten Zustands bei der der Sättigungsdampfdruck dem vorliegenden Partialdruck entspricht. Wird der Taupunkt unterschritten, so verläuft der Partialdruck des Dampfes stets entlang

der Sättigungsdampfdruckkurve $p_{D,S}(T)$. Aus dem überschüssigen Teil bildet sich flüssiges oder festes Kondensat, das mit geeigneten Mitteln aufgefangen und somit dem Gemisch entzogen werden kann. Ein Taupunkt kann gezielt eingestellt werden, indem man einen gesättigten Zustand mit $T > T_{\text{Tau}}$ bis zum gewünschten Taupunkt abkühlt und das Kondensat geeignet auffängt. Durch Erwärmung des beim Taupunkt gesättigten Dampfes auf eine beliebige Labortemperatur T_L bleibt der absolute Dampfgehalt x erhalten und es gilt:

$$x(T_L) = x_S(T_{\text{Tau}})$$

Für den Sättigungsdampfgehalt am Taupunkt $x_S(T_{\text{Tau}})$ gilt nach Gleichung (4.3):

$$x_S(T_{\text{Tau}}) = \frac{M_D}{M_T} \cdot \frac{p_{D,S}(T_{\text{Tau}})}{p_{\text{Ges}}(T_{\text{Tau}}) - p_{D,S}(T_{\text{Tau}})}$$

und somit für den relativen Dampfdruck bei $T = T_L$:

$$\varphi(T_L) = \frac{x(T_L)}{M_D/M_T + x(T_L)} \cdot \frac{p_{\text{Ges}}}{p_{D,S}(T_L)} = \frac{p_{D,S}(T_{\text{Tau}})}{p_{D,S}(T_L)} \cdot \frac{p_{\text{Ges}}(T_L)}{p_{\text{Ges}}(T_{\text{Tau}})}$$

Da sich der Gesamtdruck nach der Zustandsgleichung idealer Gase wie die Temperatur verhält, folgt schließlich:

$$\varphi(T_L) = \frac{p_{D,S}(T_{\text{Tau}})}{p_{D,S}(T_L)} \cdot \frac{T_L}{T_{\text{Tau}}} \quad (4.5)$$

4.5.4. Dampfdruckeinstellung durch Mischung zweier definierter Gasströme

Durch die Mischung zweier Gasgemischströme mit bekanntem Dampfgehalt ist es möglich, über die einzelnen Massenströme einen Gesamtstrom mit definiertem Dampfgehalt einzustellen. Dabei bleiben die Gesamtmassenströme des Trägergases und des Dampfes erhalten [75], so daß gilt:

$$\dot{m}_{T,\text{Ges}} = \dot{m}_{T,1} + \dot{m}_{T,2}$$

$$\dot{m}_{D,\text{Ges}} = \dot{m}_{D,1} + \dot{m}_{D,2}$$

Der Dampfgehalt ergibt sich jeweils als Verhältnis der Massenströme und man erhält für den resultierenden Dampfgehalt x_{Ges} :

$$x_{Ges} = \frac{\dot{m}_{D,Ges}}{\dot{m}_{T,Ges}} = \frac{\dot{m}_{D,1} + \dot{m}_{D,2}}{\dot{m}_{T,1} + \dot{m}_{T,2}}$$

Mit $\dot{m}_{D,1} = \dot{m}_{T,1} x_1$ und $\dot{m}_{D,2} = \dot{m}_{T,2} x_2$ folgt daraus schließlich die Mischungsregel:

$$x_{Ges} = \frac{\dot{m}_{T,1} x_1 + \dot{m}_{T,2} x_2}{\dot{m}_{T,1} + \dot{m}_{T,2}}. \quad (4.6)$$

Oftmals wird ein Gasgemisch mit dem Dampfgehalt x_1 einfach mit einem reinen Trägergas gemischt ($x_2 = 0$), so daß sich folgende vereinfachte Mischungsregel ergibt:

$$x_{Ges} = \frac{x_1}{1 + \dot{m}_{T,2} / \dot{m}_{T,1}} = \frac{x_1}{1 + \dot{V}_{T,2} / \dot{V}_{T,1}}. \quad (4.7)$$

Über die beiden Massenströme $\dot{m}_{T,1}$, $\dot{m}_{T,2}$ (bzw. Volumenströme $\dot{V}_{T,1}$, $\dot{V}_{T,2}$) läßt sich mit gegebenem x_1 also ein beliebiger Dampfgehalt $x_{Ges} < x_1$ einstellen. Aus x_{Ges} ergibt sich über Gleichung (4.3) und (4.4) der relative Dampfdruck und die Teilchenkonzentration.

Bei der Realisierung einer geeigneten Dampfdruckeinstellung wird über die Taupunkt-methode ein festes x_1 vorgegeben und durch anschließende Mischung mit reinem Trägergas ($x_2 = 0$) der resultierende Dampfgehalt x_{Ges} über das Verhältnis der Volumenströme abgestimmt. Insgesamt ergibt sich für die Dampfdruckeinstellung der in Abbildung 4.11 dargestellte Aufbau.

Als Trägergas wird chemisch inerter Stickstoff (Reinheit 5.0) verwendet, der in handelsüblichen Gasflaschen zur Verfügung steht. Zwei elektronisch ansteuerbare Massen-Durchflußregler (D1, D2) der Firma *Manger-Wittmann* (Typ WFC-022) erlauben die Regelung der N_2 -Volumenströme mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ und den Meßbereichen $\dot{V}_{T,1} = 0 - 1000 \text{ cm}^3/\text{min}$ bzw. $\dot{V}_{T,2} = 0 - 5000 \text{ cm}^3/\text{min}$. Mit dem Strom $\dot{V}_{T,1}$ erzeugt man über eine Gaswaschflasche GW eine gesättigte Dampf-atmosphäre, die über einen Intensivkühler auf die gewünschte Taupunkttemperatur T_{Tau} abgekühlt wird. Die an den Kühlflächen kondensierte Flüssigkeit wird im Kühler aufgefangen und gelangt so nicht in die Leitungen. Nach Verlassen des Kühlers erwärmt sich der Volumenstrom $\dot{V}_{T,1}$ rasch auf Labortemperatur T_L und wird mit dem reinen N_2 -Volumenstrom $\dot{V}_{T,2}$ gemischt. Die Taupunkttemperatur T_{Tau} wird kurz vor Austritt aus dem Kühler und T_L kurz vor Eintritt in die Durchflußzelle mit Pt100-Widerstandsthermometern gemessen. Ein Umlaufthermostat versorgt den Kühler mit Kühlwasser konstanter Temperatur. Der Referenzstrom (reines N_2) wird über einen mit einem Nadelventil (NV) bestückten Schwebekörperdurchflußmesser (DM) auf $\dot{V}_R = \dot{V}_{T,1} + \dot{V}_{T,2}$

eingestellt, so daß die Durchflußzelle stets vom gleichen Volumenstrom durchströmt wird. Über ein piezoresistiv arbeitendes Druckmeßgerät kann der Gesamtdruck p_{Ges} im Referenz- und im Gemischstrom gemessen werden. Bei den verwendeten Volumenströmen von $\dot{V}_{T,1} + \dot{V}_{T,2} \leq 2000 \text{ cm}^3/\text{min}$ weicht der Druck in den Leitungen nur geringfügig ($\pm 5 \text{ mbar}$) vom Luftdruck im Labor ab. Durch die Verwendung eines 4/2-Wege-Ventils kann wahlweise N_2 - oder Gemisch-Atmosphäre der Probe zugeführt werden und es bleiben beide Zweige stets im strömenden Zustand.

Die für die Dampfdruckeinstellungen benötigten Sättigungsdampfdruckkurven $p_{D,S}(T)$ und Stoffkonstanten der hier untersuchten Substanzen lassen sich aus der Literatur entnehmen.[77,78]

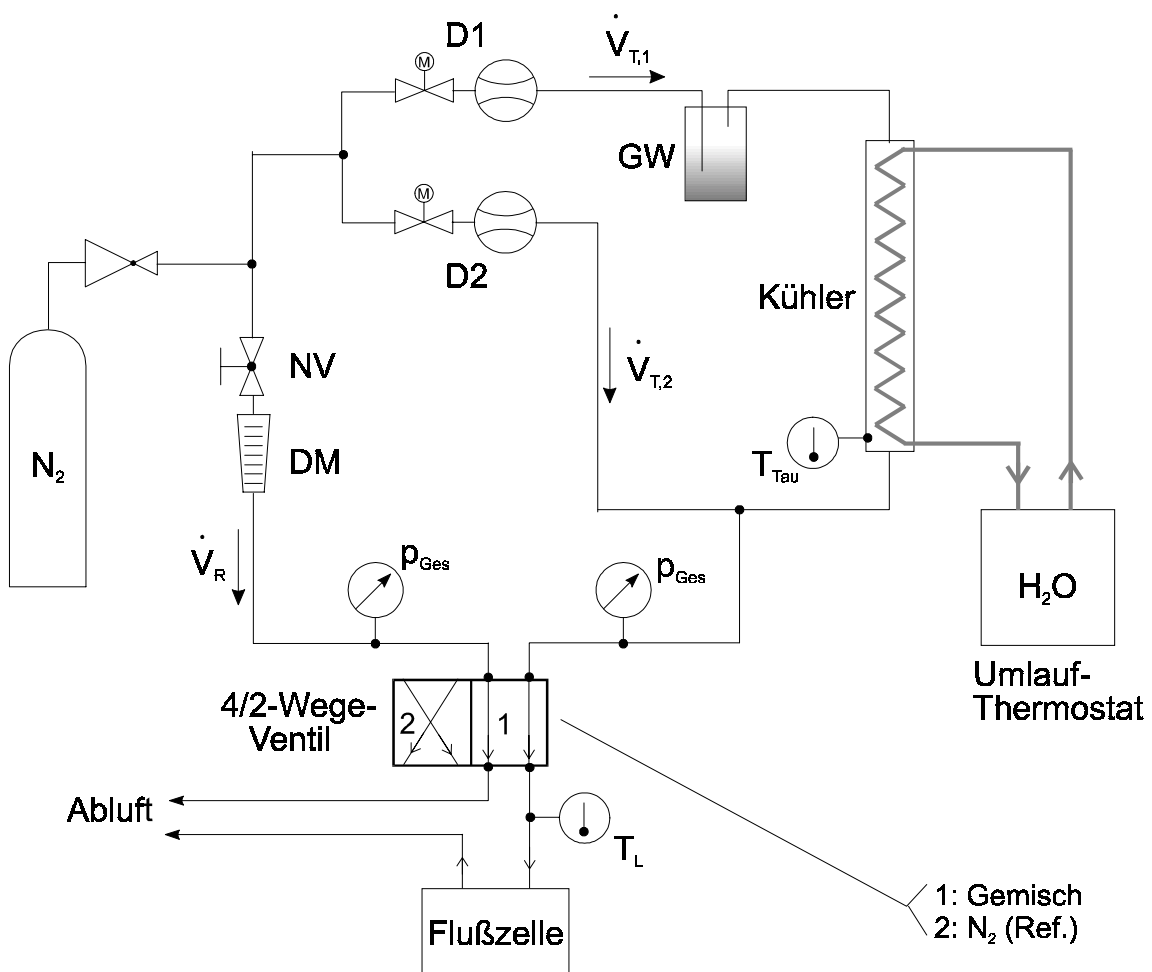


Abb.4.11: Aufbau zur Einstellung und Zuführung definierter Dampfdrücke